

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



**Utilização de polímeros de silício como precursores
de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos
contendo fibras de carbono.**

Tese de Doutorado

Eduardo Radovanovic

Orientadora: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Fevereiro de 2000



Para minha esposa Crendi e
ao nosso filho que vai nascer,
com todo amor e carinho.

A meus pais Joo e Nathalia e
a meus irmãos Edson, Luis e Nelson
pela oportunidade, amor e amizade.

Na verdade, a prata tem suas minas, e o ouro, que se refina, o seu lugar.
O ferro tira-se da terra, e da pedra se funde o cobre.
Os homens põem termo à escuridão e até aos últimos confins procuram as pedras ocultas nas trevas e
na densa escuridade.
Abrem entrada para minas longe da habitação dos homens, esquecidos dos transeuntes;
e, assim, longe deles, dependurados, oscilam de um lado para outro.
Da terra procede o pão, mas embaixo é revolvida como por fogo.
Nas suas pedras se encontra safira, e há pó que contém ouro.
Essa vereda, a ave de rapina a ignora, e jamais a viram os olhos do falcão.
Nunca a pisaram feras majestosas, nem o leãozinho passou por ela.
Estende o homem a mão contra o rochedo e revolve os montes desde as suas raízes.
Abre canais nas pedras, e os seus olhos vêem tudo o que há de mais precioso.
Tapa os veios de água, e nem uma gota sai deles, e traz à luz o que estava escondido.
Mas onde se achará a sabedoria? E onde está o lugar do entendimento?
O homem não conhece o valor dela, nem se acha ela na terra dos viventes.
O abismo diz: Ela não está em mim; e o mar diz: Não está comigo.
Não se dá por ela ouro fino, nem se pesa prata em câmbio dela.
O seu valor não se pode avaliar pelo ouro de Ofir, nem pelo precioso ônix, nem pela safira.
O ouro não se iguala a ela, nem o cristal; ela não se trocará por jóia de ouro fino;
ela faz esquecer o coral e o cristal; a aquisição da sabedoria é melhor que a das pérolas.
Não se lhe igualará o topázio da Etiópia, nem se pode avaliar por ouro puro.
Donde, pois, vem a sabedoria, e onde está o lugar do entendimento?
Está encoberta aos olhos de todo vivente e oculta às aves do céu.
O abismo e a morte dizem: Ouvimos com os nossos ouvidos a sua fama.
Deus lhe entende o caminho, e ele é quem sabe o seu lugar.
Porque ele perscruta até as extremidades da terra, vê tudo o que há debaixo dos céus.
Quando regulou o peso do vento e fixou a medida das águas;
quando determinou leis para a chuva e caminho para o relâmpago dos trovões,
então, viu ele a sabedoria e a manifestou; estabeleceu-a e também a esquadrinhou.
E disse ao homem: Eis que o temor do Senhor é a sabedoria, e o apartar-se do mal é o entendimento.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados os compósitos C-C/SiC, C-C/SiC_xO_y e C/SiC_xO_y, utilizando-se distintos polímeros de silício, previamente selecionados, como precursores da fase cerâmica.

A seleção dos melhores precursores poliméricos foi efetuada com base nas composições dos produtos e nos rendimentos cerâmicos obtidos na pirólise, a 1000°C, das misturas constituídas por poli(metilsilano), PMS, e poli(dimetilsilano-co-metilvinilsilano), PMVS, precursora do SiC, e por poli(metilsiloxano), PMSO, e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetравинилцидотетрасилоxano, D₄Vi, precursora do SiC_xO_y.

A mistura polimérica selecionada foi infiltrada em laminados de tecidos de fibras de carbono, sendo em seguida submetida à pirólise, dando origem aos compósitos C-C/SiC e C-C/SiC_xO_y, após cinco ciclos consecutivos de infiltração/pirólise. O mesmo procedimento foi empregado na obtenção do compósito C/SiC_xO_y, sendo que um feltro de poli(acrilonitrila) foi o precursor das fibras de C.

Os compósitos C-C/SiC e C-C/SiC_xO_y apresentaram um melhor desempenho termo-oxidativo que o do C-C, evidenciando o efeito protetor da fase cerâmica nas fibras de carbono. A avaliação das propriedades mecânicas destes compósitos, realizada por ensaios de flexão, evidenciou para ambos menores resistências à flexão e maiores módulos de flexão que os correspondentes valores obtidos para o C-C, além de sofrerem fratura frágil.

A obtenção do compósito C/SiC_xO_y a partir de feltros de fibras de PAN e de uma rede polimérica PMSO/D₄Vi se mostrou uma rota interessante, na qual as fibras de polímero orgânico são convertidas a fibras de carbono, concomitantemente à conversão da rede de siloxano a SiC_xO_y. Através deste método foi possível obter compósitos que apresentaram a matriz cerâmica livre de trincas e com propriedades mecânicas superiores às da cerâmica pura.

Abstract

In this work C-C/SiC, C-C/SiC_xO_y and C/SiC_xO_y composites were prepared using different silicon polymers, previously selected, as ceramic precursors.

A Mixture of poly(methylsilane), PMS, and poly(dimethylsilane-co-methylvinylsilane), PMVS, was chosen as a SiC precursor, while a mixture of poly(methylhydridesiloxane), PMSO, and 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane, D₄Vi, was selected as a SiC_xO_y precursor. The optimized proportion of each component in the polymer mixture was chosen in function of the product composition and the ceramic yield in the pyrolysis process, at 1000°C.

In order to obtain the C-C/SiC and C-C/SiC_xO_y composites, the selected polymer mixture was infiltrated in textile carbon fiber laminates, previously to the pyrolysis. Five consecutive infiltration/pyrolysis cycles was carried out. Similarly, the preparation of C/SiC_xO_y composite was performed using PAN felt as carbon fiber precursor.

C-C/SiC and C-C/SiC_xO_y composites presented better thermo-oxidative performance than C-C material, showing up the protective effect of the ceramic phase on carbon fibers. Mechanical properties were evaluated through flexural test and the results showed that both composites have lower flexural strength and higher flexural modulus than C-C, however, they presented brittle fracture mode.

The preparation of C/SiC_xO_y composite from felt of PAN fibers and polymeric PMSO/D₄Vi network showed to be an interesting one step route to prepare this kind of composite, in which the fibers of organic polymer are converted into carbon fibers, while siloxane network is converted into SiC_xO_y. Through this method, ceramic matrix composite monoliths free from crazes were obtained, showing improved mechanical properties than the pure ceramic.

Curriculum Vitae

Dados

Eduardo Radovanovic

Data de Nascimento: 26/10/1970

Local: Cruzeiro D'Oeste, Paraná

RG.: 5.372.842-1 SSP-PR

Endereço: Av. Orozimbo Maia, 2120, Ap. 312, Campinas, SP.

Formação Escolar

Ensino médio:

Colégio Estadual Dr. Gastão Vidigal

Curso normal - período: 02/86 a 12/88

Ensino Superior:

Universidade Estadual de Maringá

Bacharel e Licenciado em Química

Período: 02/91 a 12/94

Publicações

Redondo, S. U. A., Radovanovic, E., Torriani, I. L., Yoshida, I. V. P.; **"Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation"**, Polymer, aceito, 2000.

Prado, L. A. S. D., Radovanovic, E., Pastore, H. O., Yoshida, I. V. P., Torriani, I. L.; **"Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and morphological characterization"**, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY: 38 (9), pp. 1580-1589, 2000.

Collins K. E., Franchon A. C., Jardim I. C. S. F., Radovanovic E., Gonçalves M. C., **"The effects of inner surface Roughness of microbore column blanks on column performance"**, LCGC North America, 18 (2), pp. 106-117, 2000.

Radovanovic E., Gozzi M. F., Gonçalves M. C. e Yoshida I. V. P., **"Silicon oxycarbide glasses from silicone networks"**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248 (1), pp. 37-48, 1999.

Radovanovic E., Gonçalves M. C. e Yoshida I. V. P., **"Microstructural characterization of C/SiC_xO_y composite"**, *Acta Microscopica*, 7, pp.179-182, 1998.

Radovanovic E., Gonçalves M. C., Pardini L. C. e Yoshida, I. V. P., **"Preparação de compósito carbono-oxicarbeto de silício a partir de um feltro de poli(acrilonitrila) e polissiloxano"**, *Anais do 13^o CBCIMAT, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 2398-2407, 1998.

Radovanovic, Gonçalves M. C., Castro, S. C., Pardini, L. C. e Yoshida, I. V. P., **"Recobrimento de compósitos C-C por SiC a partir de precursores poliméricos"**, *Anais do 12^o CBCIMAT, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 176-179 1996.

Patente

Radovanovic, Pardini, L. C. e Yoshida, I. V. P., **"Processo para obtenção de compósitos a partir de polímeros polissilanos ou polissiloxanos e reforço de fibras de poli(acrilonitrila) e de celulose, ou de fibra de carbono, ou híbridos de fibras de carbono e de poli(acrilonitrila), ou de fibras de carbono e de celulose"**, Patente requerida no INPI, 1999.

ÍNDICE GERAL

Assunto	Página
AGRADECIMENTOS	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	
I – INTRODUÇÃO	01
I.1. FIBRAS DE CARBONO	01
I.2. COMPÓSITOS	06
I.3. CERÂMICAS	12
I.3.1. CARBETO DE SILÍCIO	15
I.3.2. OXICARBETO DE SILÍCIO	21
II – OBJETIVOS	25
III – PARTE EXPERIMENTAL	26
III.1. PRECURSORES POLISSILANOS	26
III.1.1. PREPARAÇÃO DOS POLISSILANOS PRECURSORES A SiC	26
III.1.1.1. PREPARAÇÃO DO POLI(METILSILANO), PMS	26
III.1.1.2. PREPARAÇÃO DO POLI(METILVINILSILANO -co-DIMETILSILANO), PMVS.	27
III.1.2. MISTURAS PMS:PMVS PRECURSORAS DE SiC	28
III.1.3. ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DA MISTURA M5 A SiC	29
III.2. POLISILOXANOS PRECURSORES DE SiC _x O _y	30
III.2.1. ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DAS MISTURAS P1 E P2 A SiC _x O _y	31
III.2.2. AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DO SiC _x O _y , OBTIDO A PARTIR DE P1, DE 1000°C A 1600°C	31
III.3. COMPÓSITOS	32
III.3.1. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS C-C/SiC	32

III.3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS C-C/SiC _x O _y	33
III.3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS FELTRO DE C/SiC _x O _y	34
III.3.4. AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DO C-SiC _x O _y , OBTIDO A PARTIR DE F1, F2 E F3 DE 1000°C A 1600°C.	35
III.4. MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	36
III.4.1. OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR (VPO)	36
III.4.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	36
III.4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	37
III.4.4. ANÁLISE ELEMENTAR	37
III.4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	38
III.4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	38
III.4.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	39
III.4.8. MEDIDAS DE DENSIDADE	39
III.4.9. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	39
III.4.10. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	39
III.4.11. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	40
III.4.12. ENSAIOS MECÂNICOS DE 3 PONTOS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO	40
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
IV.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE SiC E SiC _x O _y	41
IV.1.1. POLI(METILSILANO), PMS	41
IV.1.2. POLI(METILVINILSILANO-co-DIMETILSILANO), PMVS	43
IV.1.3. POLI(METILSILOXANO) (PMHS)	47
IV.1.4. 1,3,5,7-TETRAMETIL-1,3,5,7- TETRAVINILCICLOTETRASSILOXANO (D ₄ VI)	48
IV.2. ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS AOS RESPECTIVOS PRODUTOS CERÂMICOS	50

IV.2.1. MISTURA POLIMÉRICA DE PMS E PMVS	50
IV.2.2. MISTURA POLIMÉRICA PMHS E D ₄ VI	57
IV.3. COMPÓSITOS	71
IV.3.1. COMPÓSITOS C-C/SiC	71
IV.3.2. COMPÓSITOS C-C/SiC _x O _y	84
IV.3.2.1. COMPÓSITO C-C/SiC _x O _y 1000°C	84
IV.3.2.2. COMPÓSITO C-C/SiC _x O _y 1350°C	88
IV.3.3. COMPÓSITOS C/SiC _x O _y	94
V. CONCLUSÕES	111
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
VII. ANEXOS	121

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação, apoio, amizade e liberdade oferecidas em todos momentos desde o início deste trabalho.

À Professora Doutora Maria do Carmo Gonçalves pela valiosa co-orientação, e pelos ensinamentos na área de microscopia, essenciais à realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luis Cláudio Pardini, pelo fornecimento das fibras de carbono e pela colaboração na realização dos ensaios mecânicos.

À todos os professores do Instituto de Química que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Professores Anita e Edgardo, pelo incentivo inicial à pesquisa em química.

À todo pessoal técnico-científico do IQ, especialmente à Cássia, Renata, Helena, Paula, Sônia, Diva e Lúcia pela ajuda na preparação e nas medidas instrumentais das amostras.

À todos os funcionários do IQ, da biblioteca, das oficinas, do xerox, da segurança, da limpeza, da CPG, que sem saber muito contribuíram para o bom andamento deste trabalho.

À turma do laboratório: Maurício Gozzi, Luís Antônio, Simone, Daniel, Marcos, Ralf, Fernando, Cristina, Cristiane, Roseli, Nádia, Patrícia, Rodrigo, Ricardo, Maurício Sforza, Cobaia, Jair, Gislaine, Marcia, Denise, Grazielle, Silvana, Bete, Cristiana, Valéria Rosa, Helena, Luís Eduardo, Silvia, Macê, Bel, Lucila, Cleide e André pelo companheirismo.

Aos todos os amigos de Maringá, especialmente Émerson, Cláudio e Ivair pelo apoio e companheirismo.

Aos amigos: Fernando e Ieda, Pepe e Marta, Almir e Mitzi, Antônio e Ana Paula, Beto e Tati, Eduardo e Ana Mércia, Nani e Cuca, Carlão e Léo e toda a "Tchurma" pelos churrascos, festas, reuniões e principalmente por compartilhar o estudo do evangelho de Deus.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1 – Reticulo cristalino do grafite.	03
Figura 2 – Organização da estrutura lamelar do grafite em função da temperatura final de pirólise.	04
Figura 3 – Processo de produção de fibras de carbono a partir de PAN e piche líquido cristalino.	06
Figura 4 – Algumas arranjos de fibras de carbono em compósitos.	10
Figura 5: Mudança nas bases de conhecimento dos ceramistas a partir da década de 70.	14
Figura 6 – Algumas funções, propriedades e aplicações das cerâmicas finas produzidas atualmente.	15
Figura 7 – RMN de ^1H do PMS.	43
Figura 8–Espectro FTIR e atribuições das bandas de absorção do PMS.	43
Figura 9 – RMN de ^1H do PMVS.	44
Figura 10 – RMN de ^{29}Si do PMVS.	45
Figura 11 – Espectro FTIR e atribuição das principais bandas de absorção do PMVS.	45
Figura 12 – Espectro RMN de ^1H do PMHS.	48
Figura 13 – Espectro FTIR do PMHS.	48
Figura 14 – Espectro FTIR do D ₄ Vi.	49
Figura 15 – Espectro RMN de ^1H do D ₄ Vi.	49
Figura 16 – (A) Acompanhamento da evolução da mistura M5 a SiC por FTIR; (B) ampliação da região entre 1200 e 1500 cm^{-1} .	53
Figura 17 – Evolução de M5 à cerâmica, monitorada pela técnica de RMN CPMAS de ^{13}C e ^{29}Si . Ampliação de uma região da amostra M5 400°C no quadro à esquerda.	55
Figura 18–Razão molar atômica encontrada durante o processo de evolução de M5 a SiC, acompanhada por análise elementar.	57
Figura 19 – Evolução da densidade na transformação de M5 a SiC.	57

Figura 20 – Tempo de cura dos precursores a SiC_xO_y , catalisados por Pt^{+2} , em função da composição das misturas entre D_4Vi e PMHS .	59
Figura 21 – Espectro de RMN MAS de ^{29}Si das amostras $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{-P1}$ a $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{-P6}$ e respectivas deconvoluções.	60
Figura 22 – Perda de massa em função da temperatura das misturas P1 a P6.	63
Figura 23 – Evolução da mistura P2 a SiC_xO_y acompanhada por FTIR.	64
Figura 24 – Curvas de DSC da mistura P1 (a) com catalisador de PtII adicionado no momento da análise, e (b) da mesma mistura após 24h de cura.	64
Figura 25 – Espectros RMN CP MAS ^{29}Si de P1 a diferentes temperaturas.	66
Figura 26 – Espectros RMN CP MAS ^{13}C de P1 a diferentes temperaturas.	66
Figura 27 – Evolução do precursor P1 a oxicarbeto de silício acompanhado por medidas de densidade.	66
Figura 28 - DRX da amostra $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{P1}$ pirolisada à temperaturas entre 1000° e 1600°C .	69
Figura 29 - Evolução da amostra $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{P1}$ acompanhada por FTIR.	69
Figura 30 - Perfil da curva obtida pela técnica de EDS, na superfície do corte, do compósito C-C/ SiC , numa posição aleatória entre A e B.	72
Figura 31 - Regiões onde foram efetuadas as análises por microsonda de raios-X no compósito C-C/ SiC .	72
Figura 32 - Variação da relação Si/Au ao longo de três compósitos C-C/ SiC .	73
Figura 33 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C puro. (A) aumento de 200X, (B) aumento de 1500X.	74
Figura 34 - Microscopias eletrônicas de varredura do compósito C-C/ SiC . (A) Produzido por 2 ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 200X); (B) Produzido por 5 ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 200X).	75
Figura 35 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C/ SiC , produzido por cinco ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 2000X): (A) imagem de elétrons secundários; (B) mapeamento de raios-X do Si.	76

- Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C/SiC produzido por cinco ciclos de infiltração/pirólise, seguido de tratamento termo-oxidativo sob atmosfera ambiente a 1000°C. (A) Aumento de 1000X; (B) aumento de 2500X. 76
- Figura 37 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para os compósitos C-C/SiC, submetidos ao aquecimento de 50°C/min, sob fluxo de ar sintético. 77
- Figura 38 - Gráfico do ganho e perdas de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise, para os compósitos C-C/SiC, submetidos à oxidação sob fluxo de ar sintético a 900°C. 78
- Figura 39 - Gráfico da perda de massa e da velocidade de perda de massa em função do tempo, para as amostras dos compósitos C-C e C-C/SiC, submetidas à temperatura de 700°C, sob fluxo de ar sintético. 79
- Figura 40 - Dispositivo básico para o ensaio de resistência à flexão. 81
- Figura 41- Gráfico de resistência à flexão versus deformação dos compósitos C-C puro e C-C/SiC preparado por 5 processos de infiltração e pirólise. 82
- Figura 42 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos submetidos ao ensaio mecânico de flexão, (A) C-C/SiC, aumento de 40X e (B) C-C, aumento de 200X. 83
- Figura 43 - Ilustração do processo de flexão e falha dos compósitos (A) C-C/SiC, (B) C-C. 83
- Figura 44 - Gráfico do ganho de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise, para o compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C. 85
- Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C (aumento de 3000X). 86
- Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C: (A) imagem de elétrons secundários, (B) mapeamento de raios-X (aumento de 3000X). 86

Figura 47 - Gráfico da perda de massa e da velocidade de perda de massa em função do tempo, para os compósitos C-C e C-C/SiC _x O _y 1000°C, submetidos à temperatura de 700°C, sob fluxo de ar sintético.	87
Figura 48 - Gráfico do ganho de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise para o compósito C-C/SiC _x O _y 1350°C.	89
Figura 49 - Gráfico da perda de massa e da velocidade de perda de massa em função do tempo para as amostras dos compósitos C-C e C-C/SiC _x O _y 1350°C, submetidas à temperatura de 700°C, sob fluxo de ar sintético.	90
Figura 50 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito C-C/SiC _x O _y 1350°C (aumento de 3700X).	91
Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura de uma fibra no interior do compósito C-C/SiC _x O _y 1350°C (aumento de 10000X).	91
Figura 52 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de uma fibra de carbono do compósito C-C/SiC _x O _y , preparado através de um ciclo de infiltração/pirólise a 1000°C, seguido de pirólise a 1600°C (A) aumento de 11000X; (B) aumento de 25000X.	92
Figura 53 - Difractogramas de raios-X do compósito C-C/SiC _x O _y , preparado através de um ciclo de infiltração/pirólise a 1000°C, seguido de pirólise a 1600°C e do compósito C-C/SiC _x O _y 1350°C.	92
Figura 54 - Curvas obtidas por análise térmica diferencial das amostras P1 puro, feltro de fibras de PAN e mistura F2 (P1 e feltro de PAN).	97
Figura 55 - Micrografias eletrônicas de varredura do precursor F2. Amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: A) 200°C (aumento de 4000X) e B) 400°C (aumento de 1000X).	99
Figura 56 - Gráfico da porcentagem de volume de vazios em função da quantidade de fibras de carbono nos compósitos C/SiC _x O _y F1, C/SiC _x O _y F2, C/SiC _x O _y F3 e C/SiC _x O _y F4.	100
Figura 57 - Microscopias eletrônicas de varredura das fraturas dos compósitos submetidos ao ensaio de flexão por 3 pontos: A) C/SiC _x O _y F1 e B) C/SiC _x O _y F2.	101

Figura 58 - Representação dos elementos de volume em um corpo de prova, onde σ_n é a tensão de ruptura de cada elemento de volume V_0 .	102
Figura 59 - Procedimento de cálculo para o módulo de Weibull (m).	103
Figura 60 - Distribuição de Weibull para o compósito C/SiC _x O _y F ₂ .	104
Figura 61 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito C/SiC _x O _y F ₃ (aumento de 1000X).	105
Figura 62 - Espectros FTIR de compósitos C/SiC _x O _y F ₂ pirolisado a 1000, 1200, 1400 e 1600°C.	106
Figura 63 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: A) C/SiC _x O _y F ₂ -1000 (aumento de 4000x) e B) C/SiC _x O _y F ₂ -1200 (aumento de 6000X).	107
Figura 64 - Difração de raios-X de compósitos C/SiC _x O _y pirolisados a diferentes temperaturas entre 1000 e 1600°C.	107
Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura do compósito C/SiC _x O _y F ₂ -1400, em aumentos de: A) 5500X e B) 6000X.	108
Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: A) C/SiC _x O _y F ₁ -1600 (aumento de 7500X) e B) C/SiC _x O _y F ₂ -1600 (aumento de 5500X).	109
Figura 67 - Micrografias de superfícies de fratura do compósito C/SiC _x O _y F ₂ -1600 A) observação da matriz; B) observação da superfície de uma fibra de carbono (aumentos de 40000X).	109
Figura 68 - Espectro de RMN MAS de ²⁹ Si do compósito C/SiC _x O _y F ₂ -1600.	110

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 1 - Propriedades mecânicas de alguns metais e do grafite.	01
Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras de carbono e fibras de grafite produzidas a partir de PAN.	04
Tabela 3 - Propriedades químicas e físicas do SiC.	16
Tabela 4 – Misturas de PMS e PMVS, precursoras de carbetos de silício, e sigla dos produtos obtidos após pirólise.	29
Tabela 5 – Misturas de PMHS e D ₄ VI, precursoras de oxicarbeto de silício e sigla dos produtos obtidos após pirólise.	30
Tabela 6 – Composição das misturas precursoras dos compósitos C/SiC _x O _y .	35
Tabela 7 – Composição inicial, rendimento cerâmico e composição aparente dos produtos cerâmicos obtidos das misturas precursoras a SiC.	52
Tabela 8 – Deslocamentos químicos observados por RMN MAS de sítios de ²⁹ Si no SiC _x O _y e equações utilizadas no cálculo da composição real do produto.	61
Tabela 9 – Composição dos precursores e dos SiC _x O _y obtidos após pirólise a 1000°C.	62
Tabela 10 – Resultados das análises elementar e de fluorescência de raios-X obtidos para o precursor P2 aquecido a diferentes temperaturas.	67
Tabela 11 - Valores do diâmetro médio dos cristais de β-SiC nas amostras SiC _x O _y P1-1200 a 1600 calculados pela equação de Scherrer.	70
Tabela 12 - Resultado dos ensaios mecânicos de flexão para os diferentes compósitos.	94
Tabela 13 - Características dos diferentes precursores e compósitos C/SiC _x O _y .	98
Tabela 14 - Densidade e volume de vazios nos quatro compósitos C/SiC _x O _y .	99
Tabela 15- Resultados dos ensaios de flexão para os compósitos C/SiC _x O _y .	100
Tabela 16 - Diâmetros médios dos cristais de β-SiC na cerâmica SiC _x O _y P1 e nos diferentes compósitos C/SiC _x O _y , pirolisados a 1600°C, calculados pela equação de Scherrer.	110

Introdução

I – INTRODUÇÃO

I.1. Fibras de carbono

A história da produção de fibras de carbono, a partir de fibras naturais de celulose, é quase tão antiga quanto o domínio da tecnologia de altas temperaturas pelo homem. O primeiro registro do uso de fibras de carbono produzidas a partir de algodão se deve a Thomas Edison em 1878, que tinha como finalidade a obtenção de filamentos para lâmpadas elétricas incandescentes. Após 1910, estas fibras foram substituídas por filamentos de tungstênio, e somente na década de 50 este material voltou a ter importância tecnológica com o início de sua utilização em motores de propulsão a jato¹.

Todo o interesse na utilização de fibras de carbono na indústria aeronáutica pode ser explicado pelos valores de densidade e de algumas de suas propriedades mecânicas em comparação a alguns metais com aplicações importantes na área². Nota-se que os valores da resistência à tração específica e do módulo à tração específico do grafite, em relação aos correspondentes valores dos metais apresentados, são extremamente diferentes, evidenciando o excelente desempenho mecânico esperado para materiais à base de grafite.

Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas de alguns metais e do grafite².

Material	Densidade (ρ , g/cm ³)	Resistência à tração (σ , GPa)	Módulo à tração (E, GPa)	Resistência à tração específica, (σ/ρ , GPa cm ³ /g)	Módulo à tração específico (E/ ρ , GPa cm ³ /g)
Aço	7,8	1,3	200	0,2	26
Alumínio	2,8	0,3	73	0,1	26
Titânio	4,0	0,4	100	0,1	25
Grafite*	2,26	150	1020	66	451

* Valor teórico máximo calculado na direção paralela ao plano basal.

Fibras de carbono apresentam estrutura química semelhante à do grafite, o que justifica a semelhança de suas propriedades físicas e mecânicas. Desta maneira, já na década de 50 foram produzidos materiais constituídos de fibras de carbono que apresentavam um ganho de 30 vezes no valor da resistência à tração específica e de 17 vezes no valor do módulo à tração específico, em relação aos materiais produzidos a partir de metais como o aço, o alumínio ou o titânio³, possibilitando assim melhoras nas propriedades mecânicas e diminuição do peso, essenciais na indústria aeronáutica.

O grafite apresenta basicamente uma estrutura hexagonal bidimensional, em camadas, formada por ligações do tipo σ e π entre átomos de carbono sp^2 , como pode ser observado na Figura 1. Entre as camadas existem ligações fracas do tipo van der Waals. Este arranjo em forma de planos ou camadas explica os valores de resistência e de módulo encontrados na direção do plano basal. Na direção perpendicular a este plano, as mesmas propriedades diminuem de valor drasticamente devido à pequena força de adesão entre suas camadas⁴.

Os termos carbono e grafite, usados muitas vezes indistintamente quando referidos a fibras, referem-se na realidade a materiais com características físicas, químicas e mecânicas sensivelmente diferenciadas. As fibras de carbono apresentam de 93 a 95% de carbono elementar em sua composição, e são obtidas pela pirólise de precursores numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000°C. Já o termo fibras de grafite refere-se a materiais com mais de 99% de C, sendo produzido pela pirólise a temperaturas finais entre 1800 e 3000°C^{5,6}.

Além da temperatura final de pirólise da fibra de carbono, outros fatores também influenciam as suas propriedades, como: etapas de cura antes da pirólise a diferentes temperaturas e atmosferas, natureza da fibra orgânica precursora utilizada (poliacrilonitrila, rayon, piches, etc), e tensionamento da fibra na etapa de cura ou pirólise. Este último item é um dos meios utilizados para orientar os planos basais da estrutura do grafite na direção axial da fibra, o que lhe assegura uma

maior resistência mecânica ao longo deste⁷.

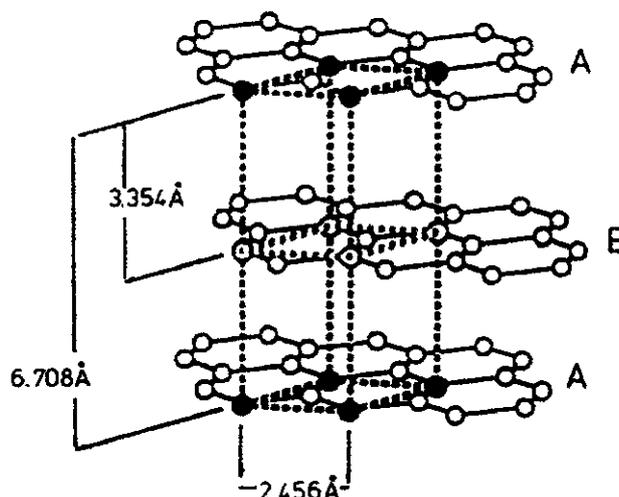


Figura 1 – Retículo cristalino do grafite².

A Tabela 2 mostra algumas das propriedades das fibras de grafite e de carbono produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN)⁵. Como pode ser observado, as fibras de grafite são mais rígidas, apresentando então uma menor percentagem de deformação antes da ruptura, o que lhes confere valores altíssimos de módulo de tensão, sendo portanto denominadas **fibras de alto módulo**. Já as fibras de carbono apresentam uma maior resistência à tensão, e possuem uma maior deformação antes da ruptura, recebendo portanto o nome de **fibras de alta resistência**⁶.

A variação das propriedades pode ser explicada pelas diferenças na organização da estrutura lamelar presente nas fibras submetidas a diferentes temperaturas de pirólise, como esquematizado na Figura 2. Assim, quanto maior a temperatura de pirólise, mais organizada e orientada na direção axial da fibra é a estrutura lamelar do grafite, e maiores valores de módulo de tensão são obtidos.

Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras de carbono e de fibras de grafite produzidas a partir de PAN⁵.

Propriedades da fibras	Fibras de carbono	Fibras de grafite
Diâmetro do filamento, μm	5,5 – 8,0	5,4 – 7,0
Densidade, g/cm^3	1,75 – 1,80	1,78 – 1,81
Quantidade de carbono, % em peso	92 – 95	99 - +99
Resistência à tensão, MPa	3105 – 4555	2415 – 2555
Módulo de tensão, GPa	228 – 262	359 – 393
Deformação na ruptura, %	1,3 – 1,8	0,6 – 0,7
Resistência elétrica, Ωm	15 – 18	9 – 10
Condutividade térmica, W/mK	8,1 – 9,3	64 - 70

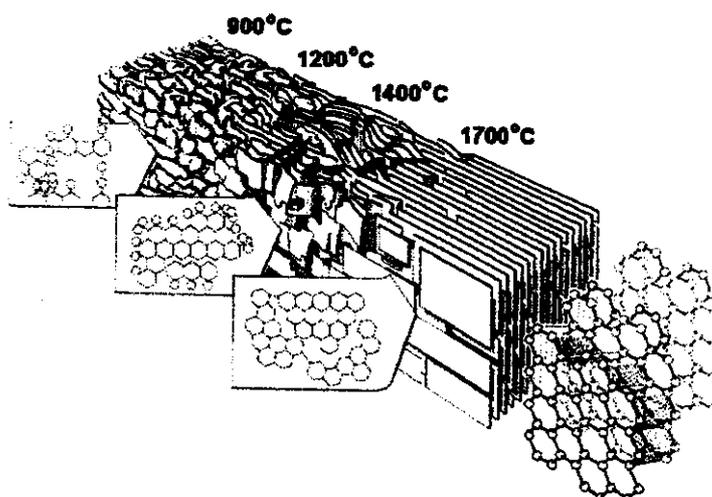


Figura 2 – Organização da estrutura lamelar do grafite em função da temperatura final de pirólise⁸.

Três diferentes precursores são usados atualmente para produzir fibras de carbono: o rayon, a poliácilonitrila, e os piches isotrópico e líquido cristalino. O rayon e o piche isotrópico são usados para a produção de fibras de carbono de baixo módulo^{9,10}. Por outro lado, as fibras de carbono obtidas a partir destes precursores podem apresentar melhores propriedades mecânicas, se tensionadas (estiradas) a altas temperaturas. No entanto este processo é economicamente

inviável¹¹.

Fibras de carbono de alto módulo são obtidas a partir do PAN ou do piche líquido cristalino. Em ambos os casos, as fibras precursoras orientadas são levemente oxidadas ao ar tornando-se um termofixo, que é em seguida carbonizado a temperaturas maiores que 800°C para obtenção de fibras de carbono. Dependendo das propriedades mecânicas requeridas, estas fibras podem ser ainda grafitizadas até temperaturas de 3000°C. A Figura 3 ilustra a similaridade entre os processos utilizados para a produção de fibras de carbono a partir de piche líquido cristalino ou de PAN. A diferença entre eles é a orientação da cadeia polimérica de PAN na direção axial da fibra, encontrada pelo tensionamento desta no processo, enquanto que a orientação no piche é uma consequência natural da sua estrutura líquido cristalina⁷.

Após a produção da fibra, geralmente ainda são efetuados tratamentos na sua superfície, podendo também vir a receber uma cobertura com uma película protetora que facilita o manuseio e diminui os danos, antes do seu embobinamento final.

Existe uma grande diversidade de fibras de carbono obtidas a partir de diferentes precursores sendo comercializadas, com configurações de fios que podem conter de 500 até cerca de 15 mil filamentos, os quais podem apresentar diâmetros na faixa de 4 a 10µm.

Aliadas às características mecânicas das fibras de carbono está o seu baixo coeficiente de expansão térmica, o que faz com que materiais produzidos a partir destas fibras sejam muito utilizados em situações onde ocorrem variações bruscas de temperatura. Além disto, as fibras de carbono constituem-se no único material que mantém altos valores de resistência à tensão a temperaturas acima de 1700°C¹². Entretanto, apesar de se apresentarem estáveis a temperaturas tão elevadas quanto 3000°C, em atmosferas inertes ou em vácuo, são rapidamente oxidadas em atmosfera ambiente a temperaturas próximas a 500°C¹³.

Esta sensibilidade do carbono a atmosferas oxidantes não permite estender sua aplicação em materiais submetidos a altas temperaturas de trabalho. Neste caso, é preciso lançar mão de métodos de proteção das fibras, por materiais refratários, levando à formação de compósitos.

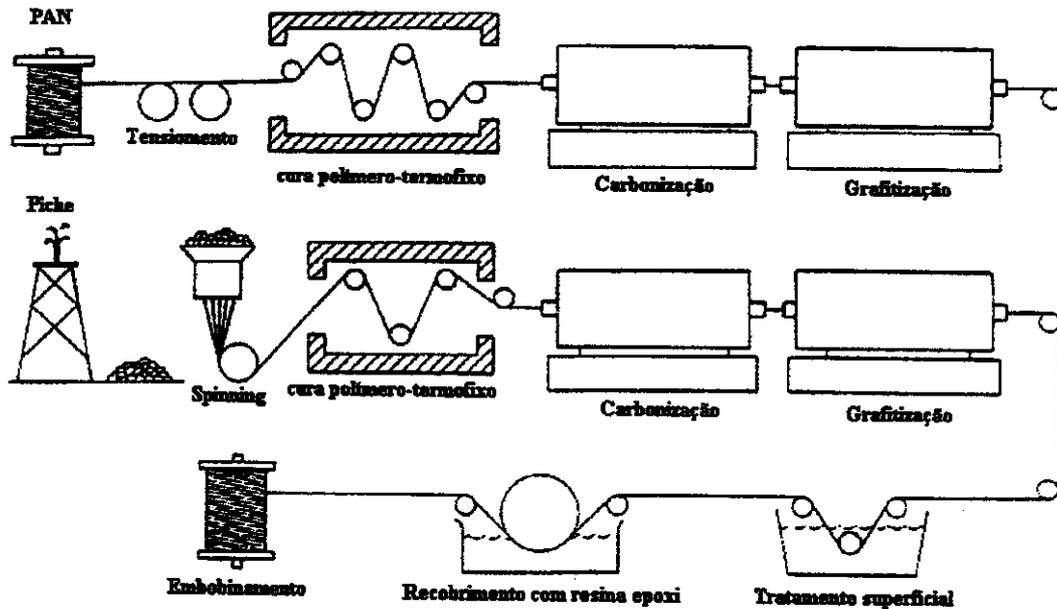


Figura 3 – Processo de produção de fibras de carbono a partir de PAN e piche líquido cristalino.

I.2. Compósitos

Nos últimos anos, paralelamente ao intenso desenvolvimento tecnológico, tem-se observado uma forte tendência de combinar materiais, com o objetivo de obter um conjunto de características superiores àquelas dos componentes individuais. É chamado **compósito**, simplesmente a mistura de dois ou mais constituintes ou fases distintas.

Como a definição geral de compósitos engloba uma gama muito grande de materiais, três outros critérios também devem ser observados.¹⁴ Primeiramente, todos os constituintes devem estar presentes em quantidades razoáveis, usualmente maiores que 5%. Em segundo lugar, as fases presentes devem ter propriedades distintas, levando à obtenção de um novo material com características finais diferenciadas dos seus constituintes. Por exemplo, a adição de um produto absorvedor de raios ultravioleta a um polímero melhora a sua durabilidade, mas não lhe impõe características finais diferenciadas suficientes para classificá-lo como um compósito. Por último, a sua produção envolve fornecimento de trabalho, o que diferencia materiais compósitos de outros como ligas metálicas, que se formam naturalmente a partir do aquecimento de misturas de metais¹⁴.

Comparando-se os compósitos aos constituintes que lhe deram origem, os primeiros podem propiciar variações úteis em diversas propriedades como: resistência à tensão, propriedades elétricas, resistência química, resistência à oxidação, peso, custo, etc. Além disso, materiais compósitos permitem explorar da melhor forma as propriedades únicas de certos constituintes, como por exemplo, a excelente resistência mecânica das fibras de carbono, do grafite ou da aramida¹⁵.

Os compósitos podem ainda ser descritos como materiais que possuem uma estrutura de reforço dispersa em uma matriz. Com base no papel desempenhado pela matriz e pelo reforço, os compósitos podem ser analisados em função da contribuição de cada fase às propriedades finais, conforme descrito a seguir⁵:

- o reforço tem alta resistência à tensão e alta rigidez, e a matriz atua para transferir a tensão de um componente de reforço a outro, formando uma estrutura densamente preenchida;

- a matriz possui características químicas, físicas ou de processamento muito desejáveis, e o reforço serve para impor outras propriedades úteis, como a resistência à tensão, à deformação e à rasgadura;

- pode ainda ser dada ênfase a fatores econômicos, fazendo-se mistura ou diluição da matriz com materiais que melhorem sua aparência, processabilidade ou custo, mantendo no entanto um desempenho adequado.

Basicamente pode-se classificar os compósitos quanto à fase de reforço à matriz¹⁴. Em relação às características da fase de reforço tem-se materiais constituídos por fibras e outros contendo partículas. A natureza das fibras ou das partículas pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, porém em todos os casos a matriz atua como suporte destas fases.

Quando se classifica o compósito em relação à matriz presente, tem-se:

- PMCs (polymer matrix composites), compósitos de matriz polimérica;
- CMCs (ceramic matrix composites), compósitos de matriz cerâmica;
- MMCs (metallic matrix composites), compósitos de matriz metálica.

Compósitos de matriz cerâmica contendo fibra de carbono como fase de reforço têm recebido um destaque especial, devido a sua utilização nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, automotiva e de produtos esportivos. Nestes as fibras de carbono podem adotar várias configurações, como a de fibras curtas descontínuas, sem uma orientação preferencial, assim como a de fibras contínuas. Um exemplo do primeiro caso é o feltro de fibras de carbono. Compósitos produzidos a partir deste tipo de fibra são utilizados em situações que não necessitem de materiais com excelentes propriedades mecânicas, como em pastilhas de freios².

Com a utilização de fibras contínuas de carbono, as propriedades mecânicas dos compósitos são melhoradas na direção do eixo axial da fibra. Com isso, diferentes arranjos de fibras são utilizados, de laminados unidirecionais até arranjos de tecidos tri ou tetradimensionais. A Figura 4 ilustra alguns possíveis arranjos de fibras contínuas de carbono utilizadas em compósitos. O reforço obtido pela ação das fibras pode estar totalmente concentrado em uma única direção (laminado unidirecional) ou distribuído nas direções de orientação das fibras, nos

laminados orientados ou nas diferentes formas de tecidos existentes.

No que se refere às matrizes que vão dar forma e sustentação aos diferentes arranjos de fibras de carbono, existe uma variedade de materiais e métodos que pode ser utilizado na sua formação, levando-se em conta a aplicação do material final. A inserção de uma matriz de carbono junto às fibras, via pirólise de polímeros orgânicos termofixos, é um dos melhores exemplos de rota de produção dos conhecidos compósitos carbono-carbono (C-C). Neste caso, usualmente são utilizadas as resinas fenólicas e as derivadas do furano. Após a pirólise, resinas termofixas resultam em um material vítreo, amorfo e isotrópico, mesmo quando pirolisadas a 3000°C^{16,17}. Além disso, sua densidade final é baixa, em torno de 1,5 g/cm³, em relação a outros materiais de carbono. Os métodos mais comuns de produção dos compósitos C-C via polímeros termofixos são: depósito de um filme do polímero sobre camadas de fibras devidamente organizadas na forma do produto final, seguido de cura; impregnação das fibras com o polímero e o conjunto colocado em um molde que proporcionará a forma final da peça, seguido de cura; impregnação de camadas finas de laminados ou tecidos de carbono com polímero, para a formação de lâminas ou tecidos pré-impregnados (pré-pregs), que podem ser depois arranjados na estrutura desejada, seguido de cura².

Em todos estes métodos, após a obtenção do compósito podem ser utilizados processos consecutivos de reimpregnação e pirólise com o objetivo de diminuir a porosidade do produto final².

Materiais termoplásticos como o piche também são muito utilizados na produção do compósitos C-C, pois possibilitam características finais diferenciadas daquelas obtidas por impregnação com polímeros termofixos, como: maior densidade final (~ 2 g/cm³), microestrutura grafitica, e maior rendimento cerâmico, em condições adequadas de pirólise².

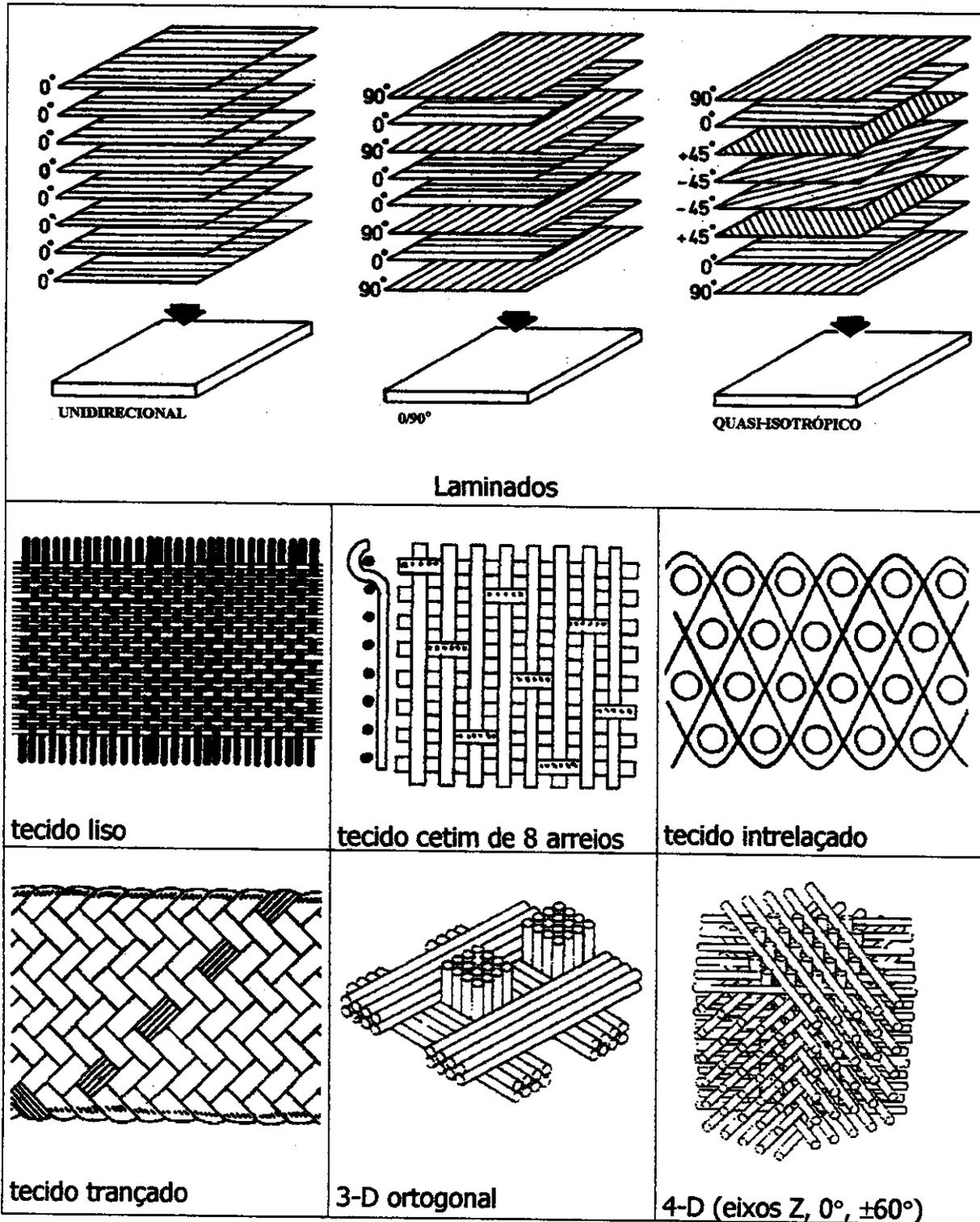


Figura 4 – Alguns arranjos possíveis de fibras de carbono em compósitos².

Um dos processos que proporcionam uma melhor densificação de um corpo de fibras de carbono utilizando-se materiais termoplásticos, é o denominado de pressão isostática a quente (HIP)¹⁴. Outras técnicas como a de deposição e a de infiltração química de vapores (CVD e CVI, respectivamente) complementam o rol de possibilidades de preparação de compósitos C-C. No entanto, quando se deseja compósitos C-C com excelentes propriedades mecânicas, associadas à boa resistência à oxidação a altas temperaturas, faz-se imperativo o uso de cerâmicas refratárias na densificação ou na produção de coberturas protetoras para as fibras de carbono.

Os exemplos mais significativos da utilização de compósitos C-C protegidos estão na indústria aeroespacial, entre eles: garganta de tubeira de foguetes, a qual é submetida a altas temperaturas durante o lançamento dos mesmos ao espaço; a estrutura que suporta as altas temperaturas causadas pela reentrada dos veículos espaciais na atmosfera terrestre¹⁸, etc.

Alguns fatores necessitam ser considerados na seleção de uma cerâmica protetora²:

- primeiramente, ela deve impedir o acesso do oxigênio às fibras de carbono;
- deve ter boa adesão às fibras;
- deve ter baixa pressão de vapor à temperatura de trabalho, ou seja, ser pouco volátil;
- deve ser compatível com as propriedades físicas (principalmente coeficiente de expansão térmica), químicas (não sofrer reações químicas) e mecânicas das fibras;
- é desejável ter baixo custo.

Dentre as possíveis cerâmicas refratárias utilizadas atualmente, como o B₂O₃, BN, B₄C, SiO₂, SiC, Si₃N₄, SiC_xO_y, AlN, Al₂O₃, 3Al₂O₃.2SiO₂, HfC, HfB₂, TiC,

TiO₂, etc, nenhuma é considerada totalmente efetiva para uma grande faixa de temperatura, quanto à proteção exercida nas fibras de carbono. As principais limitações estão associadas às diferenças nos valores de coeficientes de expansão térmica das fibras e da matriz, o que causa danos físicos em ambos no decorrer dos processos de aquecimento-resfriamento. Com isso, os trabalhos desenvolvidos nesta área utilizam vários tipos de cerâmicas, em diferentes arranjos, de modo a ampliar a faixa de temperatura de trabalho e a durabilidade da aplicação dos compósitos C-C/cerâmica.^{13,19-21} As rotas de preparação destes compósitos também são muito variadas, sendo as mais importantes o processo sol-gel, o CVD, o CVI, a sinterização de partículas e o uso de polímeros precursores de materiais cerâmicos.

Dentre todas as cerâmicas citadas anteriormente, o SiC se destaca como a mais utilizada na proteção de compósitos C-C, quando estes são submetidos a longos períodos de trabalho a altas temperaturas.^{13,22,23} Isto é devido principalmente às excelentes propriedades mecânicas, baixa densidade, boa compatibilidade química e física com o carbono, sendo o SiC um dos materiais com melhor desempenho em relação à oxidação na faixa de temperatura entre 1000 e 1800°C.¹³

I.3. Cerâmicas

Por milhares de anos as cerâmicas foram preparadas utilizando-se basicamente a mesma tecnologia. Assim, pós de origem natural ou produzidos pelo homem, foram e são moldados em objetos e posteriormente densificados através de cozimento a altas temperaturas. Esta tecnologia de preparação pode ser considerada a mesma que a utilizada na pré-história. Apesar de todo o avanço tecnológico presenciado neste século, a técnica original predominou

aproximadamente até a década de 60. No entanto, com o crescimento da demanda mundial por novos materiais no final daquela década, impulsionada principalmente pelo início da corrida espacial e pelo desenvolvimento da indústria eletrônica, foi necessária a uma expansão das fronteiras de conhecimento dos ceramistas, na tentativa de atender às necessidades de materiais dedicados a aplicações cada vez mais sofisticadas e específicas²⁴.

Os conhecimentos de química inorgânica e orgânica se tornaram cada vez mais necessários na manipulação de vários tipos de novos precursores organometálicos na forma de sólidos, géis, vapores, polímeros e rede poliméricas, e também no estudo da evolução destes precursores a materiais cerâmicos, área até então pouco explorada pelos ceramistas. Tornou-se fundamental também o aprofundamento nos conhecimentos da físico-química de superfícies, para o desenvolvimento de novos materiais a partir de partículas de pós ultrafinos.

Estas mudanças levaram a uma ampliação dos conhecimentos necessários ao desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, mudanças estas que podem ser resumidas através da figura a seguir, onde se pode notar um aumento da participação dos conhecimentos químicos na tecnologia de materiais cerâmicos a partir da década de 80, antes restrita praticamente às interações com as áreas de conhecimento da física de materiais.²⁴

Junto a esse desenvolvimento tecnológico, apareceram uma série de designações para estas novas cerâmicas, como por exemplo, cerâmicas avançadas, cerâmicas "high-tech", cerâmicas de alto desempenho, etc. No entanto o termo cerâmicas finas é o que melhor descreve essa coletânea de novos materiais, que abrangem um vasto campo de aplicações, com funções térmica, mecânica, química, biológica, eletro-magnética, óptica e nuclear, como descritas na Figura 6²⁵.

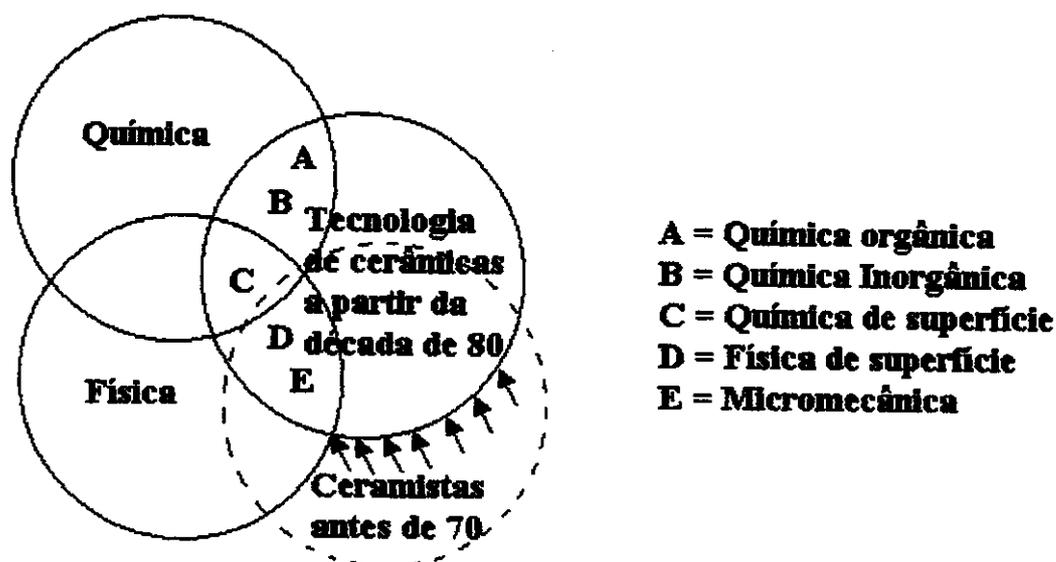


Figura 5- Mudança nas bases de conhecimento dos ceramistas a partir da década de 70²⁴.

Atualmente os processos de obtenção das cerâmicas são extremamente variados e dependem muito da reatividade dos reagentes de partida, bem como da finalidade e da pureza do produto que se deseja obter. No entanto, o processo de aquecimento ou cozimento é uma das etapas mais importantes na preparação da maioria destes materiais, respondendo em muitos casos por boa parte dos custos do produto final, especialmente aqueles associados ao consumo de energia. Com isso observa-se uma tendência de se obter materiais com desempenhos melhores, através de rotas de produção mais econômicas.

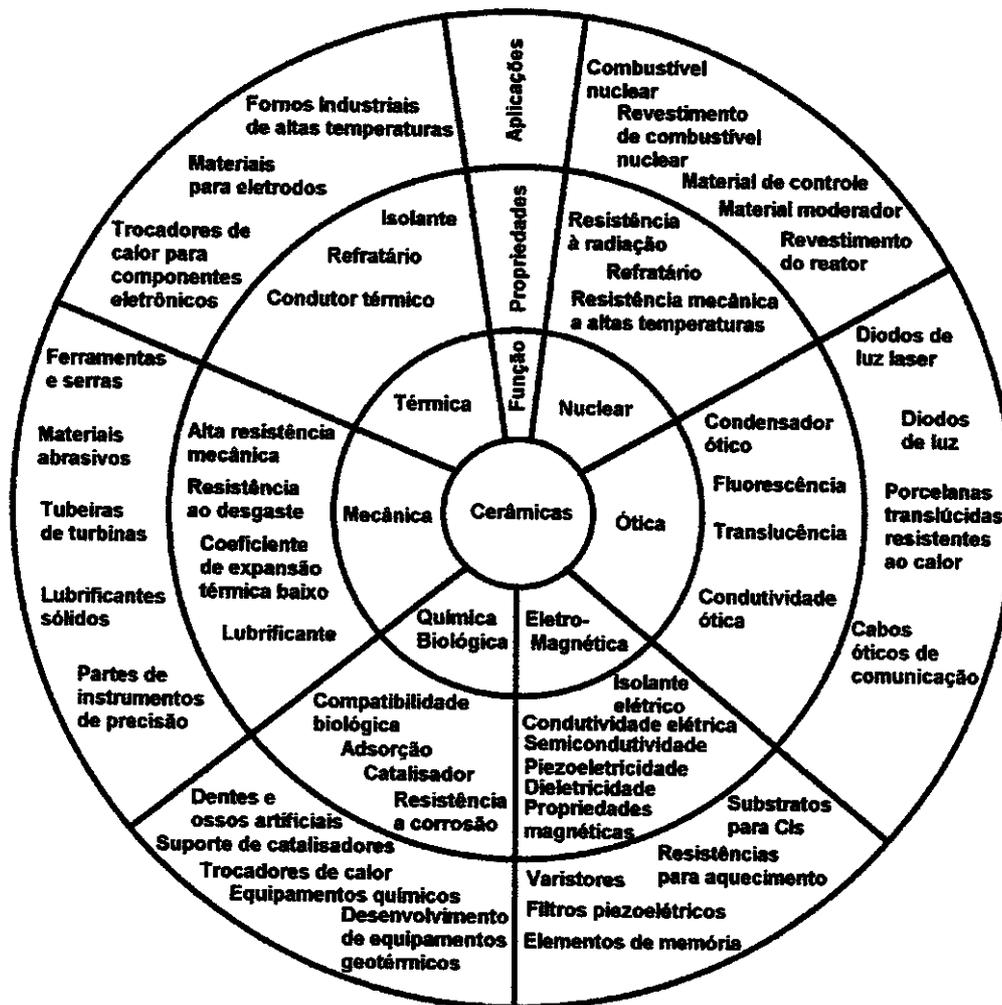


Figura 6 – Algumas funções, propriedades e aplicações das cerâmicas finas produzidas atualmente.²⁵

1.3.1. Carbetto de silício

O carbetto de silício (SiC) é uma cerâmica utilizada em um grande número de aplicações, e também uma das cerâmicas mais estudadas. Os melhores exemplos de aplicações em larga escala do SiC vem da indústria de materiais refratários, abrasivos e metalúrgicos²⁶, no entanto aplicações cada vez mais nobres têm sido descritas, como diodos emissores de luz azul (LED's azuis)^{27,28},

transistores de potência que operam a altas temperaturas²⁹, reforços cerâmicos na forma de "whiskers"^{30,31}, materiais resistentes a danos causados por radiação nuclear^{32,33}, e em materiais compósitos de alta inércia química a altas temperaturas, como aqueles empregados em partes de veículos espaciais². As principais características que proporcionam esse grande rol de aplicações encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades químicas e físicas do SiC^{34,35}.

Dureza entre 9 (Al ₂ O ₃) e 10 (diamante) na escala Moh	Densidade entre 3,09 e 3,29 g/cm ³ (dependente da forma cristalina)
Baixo coeficiente de expansão térmica	Alto ponto de fusão (2227°C)
Alta estabilidade térmica, temperatura de decomposição de 2985°C (β-SiC) e de 2825°C (α-SiC)	Manutenção de boas propriedades mecânicas mesmo a altas temperaturas
Alta resistência à oxidação	Alta resistência à corrosão
Alta resistência à erosão	Semicondutor a altas temperaturas

O principal processo de produção de SiC em larga escala foi desenvolvido por Acheson em 1891, quando uma mistura de argila e coque foi submetida ao aquecimento por um eletrodo de grafite³⁶. A patente deste processo³⁷ deu origem à Carborundum Company, fundada pelo próprio Acheson em 1891, o que levou o SiC a ser conhecido comercialmente como Carborundum.

O mecanismo de formação do SiC através deste processo é muito complexo, no entanto a reação global de sua formação pode ser assim descrita³⁸:



com energia livre de Gibbs: $\Delta G = 609,023 - 0,351T$ (kJ/Mol); onde T= temperatura (K).

Como a equação de Gibbs sugere, são necessárias temperaturas altíssimas

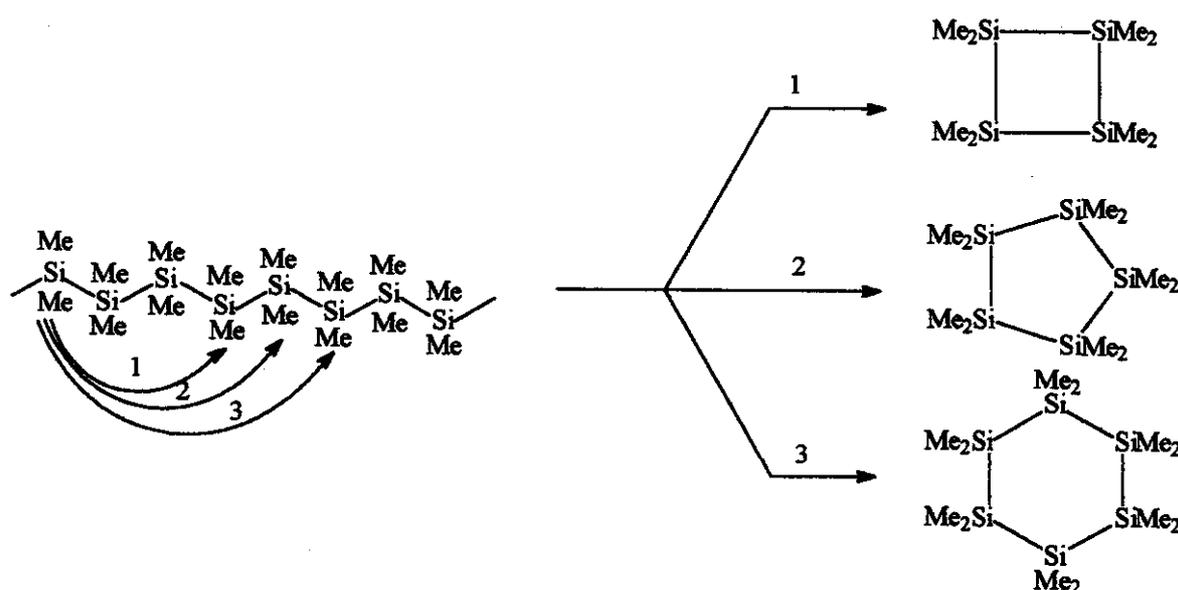
para a obtenção do SiC, da ordem de 2600°C. Isto faz com que o produto seja obtido na sua maioria como cristais grandes de α -SiC, necessitando-se então serem submetidos a processos drásticos de moagem e sinterização para a fabricação de peças moldadas. Estas características dificultam ou até impossibilitam a obtenção de filmes ou fibras de SiC preparados por esta rota³⁸, o que propulsionou o desenvolvimento de novos processos de produção de SiC.

A técnica de CVD é uma das mais utilizadas para a produção de filmes e coberturas de SiC, sendo um processo que ocorre quando um produto sólido, neste caso o SiC, nucleia e cresce em um substrato através da decomposição, seguida de reação, entre espécies gasosas submetidas a altas temperaturas, normalmente superiores a 1000°C². O trabalho pioneiro de produção de SiC através desta técnica ocorreu em 1909 com Pring e Fielding³⁹, utilizando-se os precursores C₆H₆ e SiCl₄. Além destes, muitos outros sistemas foram e estão sendo pesquisados, como fonte de Si e C na formação do SiC⁴⁰⁻⁴⁴. No entanto, a maioria dos estudos de obtenção de SiC, através de CVD, tem utilizado o precursor metiltriclorossilano (CH₃SiCl₃, MTS)⁴⁵⁻⁴⁸, pois este contém o mesmo número de átomos de C e Si, podendo, em princípio, produzir mais facilmente o produto desejado. Além disso, é utilizado gás hidrogênio em grandes quantidades junto ao MTS ([H₂]/[MTS]~100) como agente redutor, o que garante a produção de SiC puro². Entretanto, esta técnica somente pode ser empregada na produção de materiais de alto valor agregado, pois como a taxa de deposição do SiC pela técnica de CVD é muito lenta, cerca de 1-4 nm/s⁴⁹, há um grande gasto de material e energia que eleva em muito os custos de produção.

O desenvolvimento de produtos cerâmicos a partir de precursores poliméricos teve início na década de 60, com a produção de cerâmicas não-óxidas descritas por Ainger e Herbert⁵⁰, e Chantrell e Popper⁵¹. Com relação às cerâmicas obtidas a partir de polímeros de silício, tais como polissilazanas, polissilanos, policarbossilanos e poliorganossiloxanos, o pioneirismo se deve a Verbek, Winter e Mausmann⁵²⁻⁵⁴ que no começo dos anos 70 produziram fibras de SiC/Si₃N₄ para

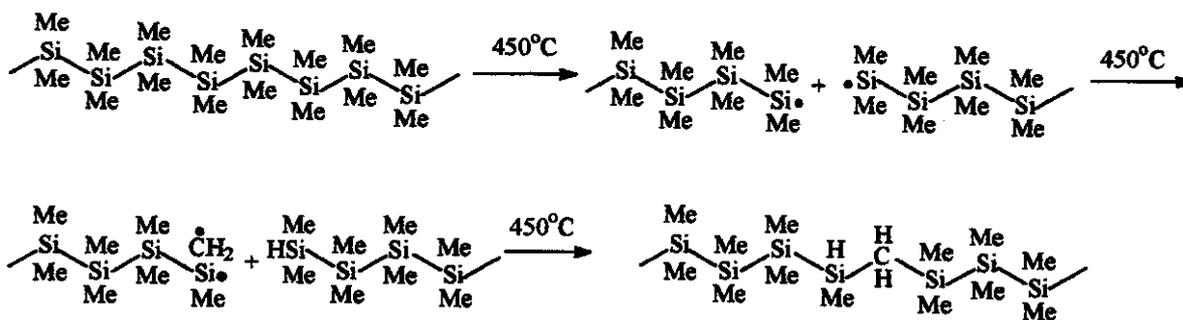
utilização a altas temperaturas.

No entanto, foi somente em 1975 que Yajima e colaboradores⁵⁵⁻⁵⁸ estabeleceram um marco na utilização de precursores poliméricos para a preparação de materiais cerâmicos. A preparação do polímero precursor envolve a policondensação do monômero comercial dimetildiclorossilano (SiMe₂Cl₂), através da reação tipo Wurtz com sódio metálico, em solvente orgânico, que leva à formação do polímero sólido e insolúvel, o poli(dimetilsilano) (-[SiMe₂]_n-), com grau de polimerização aproximadamente igual a 30. A pirólise a 1000°C deste polímero leva a um rendimento cerâmico muito baixo devido ao seu mecanismo de degradação térmica, gerando espécies de silanos cíclicos que evoluem durante o processo, como ilustrado abaixo⁵⁹:



O poli(dimetilsilano), quando submetido a um tratamento térmico pré-pirolítico a 450°C em autoclave, sob fluxo de argônio, gera um policarbossilano solúvel, através de um rearranjo de cadeias envolvendo radicais, conhecido como rearranjo de Kumada⁶⁰⁻⁶².

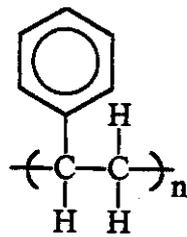
O próprio Yajima⁶³ propôs um mecanismo onde há quebra da ligação Si-Si, seguida por rearranjo que origina um radical metileno, e de reacoplamento, como a seguir:



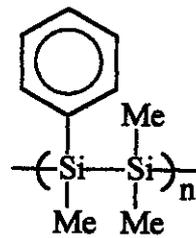
A presença de grupos Si-H no produto é muito importante, pois estes são potencialmente reativos durante o processo de pirólise, gerando reticulações na cadeia do polímero, o que contribui para o aumento do rendimento cerâmico. Yajima⁵⁸ fracionou o polycarbossilano obtido com solventes apropriados, e separou uma porção de massa molecular média igual a 1500 g/mol, da qual foram puxadas fibras à temperatura de 350°C. Estas fibras foram sujeitas a uma cura ao ar a 190°C, com o objetivo de obter estabilidade dimensional, sendo em seguida pirolisadas a 1300°C em atmosfera de N₂.

Como o poli(dimetilsilano) possuía a razão inicial Si/C=1/2, era de se esperar que as fibras obtidas não possuíssem somente SiC. Foi demonstrado posteriormente que a composição da fibra foi 1 SiC/0,78 C/0,22 SiO₂, sendo a sílica originada na etapa de cura do polímero ao ar, a 190°C⁶⁴. Estas fibras são hoje comercializadas com o nome Nicalon[®], e possuem excelentes propriedades mecânicas, as quais são mantidas mesmo a temperaturas de até 1200°C, bem como alta resistência ao ataque químico e à oxidação.

Seguindo o trabalho pioneiro de Yajima, West e colaboradores⁶⁵ desenvolveram o polissilaestireno, nome dado em analogia ao poliestireno, através da copolimerização de PhMeSiCl₂ e Me₂SiCl₂, ainda pela reação tipo Wurtz.



Poliestireno



Polisilaestireno

Este polímero pôde ser diretamente moldado em fibras e em seguida pirolisado a SiC por um processo envolvendo uma única etapa, apresentando entretanto baixo rendimento cerâmico e um produto final rico em carbono.

A partir deste trabalho houve um grande interesse na procura de novos polímeros precursores de SiC, destacando-se as seguintes metas:

- obtenção de novas rotas de síntese dos precursores;
- obtenção de polímeros com maior rendimento de síntese e de conversão polímero-cerâmica;
- elucidação da estrutura química dos polímeros preparados;
- compreensão dos mecanismos da conversão do polímero em material cerâmico e
- seleção de polímeros que produzam um produto final puro.

Um bom exemplo da aplicação destes objetivos está nos trabalhos realizados com o poli(metilsilano) ($-\text{[MeHSi]}_n-$), PMS, que foi inicialmente avaliado como um precursor promissor na preparação de SiC puro, devido à relação 1:1 entre Si e C e a presença de grupos Si-H⁶⁶⁻⁶⁸. No entanto, este polímero gera um baixo rendimento cerâmico, e um produto rico em Si.

Diferentes rotas sintéticas de obtenção do PMS foram descritas, como a redução do $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ por sódio metálico disperso em tolueno quente (reação do tipo Wurtz)^{69,70}, esta mesma reação induzida por ultra-som⁷¹, o acoplamento

dehidrogenativo catalisado por titanoceno em presença de MeSiH₃^{67,72}, ou ainda a formação de copolímeros contendo (MeHSi)_n e (MeSi)_m a partir da copolimerização de MeHSiCl₂ e MeSiCl₃⁷³.

Além disso, vários trabalhos foram desenvolvidos objetivando desvendar o processo de transformação do PMS em SiC^{67,72-74}, bem como melhorar o rendimento e a qualidade do produto final obtido. Seyferth et al⁷¹, descreveu uma otimização da síntese de PMS com alta massa molecular, através de reação induzida por ultra-som e Gozzi et al⁶⁹, utilizou o tetraalilsilano como agente reticulante do PMS durante o processo de pirólise, sendo que ambos conseguiram assim um alto rendimento cerâmico e a obtenção de SiC praticamente puro.

Além disso, como é reconhecido que os polissilanos são transformados em policarbossilanos no processo de conversão a SiC, vários grupos de pesquisa tem preparado diferentes policarbossilanos com os mesmos objetivos que os apresentados nos estudos envolvendo polissilanos⁷⁵⁻⁸³.

I.3.2. Oxicarbeto de silício

Sempre houve na história da química interesse na modificação da estrutura molecular de vidros a base de silicatos. A partir da década de 80, tem havido um interesse crescente na produção de oxicarbeto^{84,85} e de oxinitretos^{86,87} de silício. Nestes, a introdução de nitrogênio ou carbono, em substituição parcial ao oxigênio, cria a possibilidade da formação de 3 ou 4 ligações com os átomos de silício, respectivamente. Desta maneira, as propriedades mecânicas, térmicas e químicas destes vidros de estrutura modificada podem ser cada vez mais alteradas, devido a uma contração da sua estrutura em forma de rede⁸⁸.

Paralelamente a estes trabalhos, muitos pesquisadores relataram a existência de oxicarbeto de silício em materiais cerâmicos derivados de

polycarbossilanos, o que foi atribuído à oxidação sofrida pelo polímero durante a sua manipulação ao ar, estando incluído entre estes materiais a fibra Nicalon de SiC, preparada por Yajima⁸⁹⁻⁹³.

Atualmente, o caminho mais seguido na produção de oxicarbeto de silício envolve a preparação de precursores através da técnica sol-gel, onde os monômeros utilizados são geralmente clorossilanos (SiCl₄, RSiCl₃ e R₂SiCl₂) ou alcoxissilanos (Si(OR¹)₄, RSi(OR¹)₃, R₂Si(OR¹)₂) comerciais, onde geralmente R= H, -CH₃, -CH₂CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅ e -CH=CH₂ e R¹ = -CH₃ e -CH₂CH₃. Estes precursores são usados separadamente ou combinados de forma a gerar vidros modificados, através do processo de hidrólise e condensação.^{85,94-98}

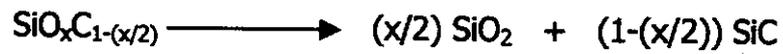
No entanto, a maioria destes polissiloxanos estudados tem a razão O/Si próxima de 1,5, o que resulta, após a sua pirólise a 1000°C em atmosfera inerte, em oxicarbeto de silício com composições similares, onde a razão O/Si varia geralmente entre 1,5 e 1,8⁹⁹. A procura por precursores polissiloxanos com baixa razão O/Si, a partir de monômeros cloro e alcoxissilanos comerciais não é simples. O problema reside no fato de que para aumentar a quantidade de carbono no produto final cerâmico, através do uso de maiores grupos R na estrutura do precursor, como por exemplo o feniltrimetoxissilano, obtém-se invariavelmente produtos com grande excesso de carbono grafitico¹⁰⁰. Por outro lado, o aumento do número de átomos de carbono ligados ao Si no precursor causa a diminuição da razão O/Si, e conseqüentemente uma diminuição no número de ligações siloxano, Si-O-Si. Desta maneira, diminui-se o grau de reticulação do precursor, o que favorece a formação de grupos voláteis durante a pirólise, levando então a produtos com baixo rendimento cerâmico¹⁰¹.

Polissiloxanos lineares, onde O/Si=1, como o poli(dimetilsiloxano) (-[Me₂SiO]_n-), e o poli(metilsiloxano) (-[MeHSiO]_n-), possuem rendimentos cerâmicos desprezíveis, devido à evolução de oligômeros cíclicos durante o processo de pirólise¹⁰⁰. Sendo assim, na preparação do SiC_xO_y, é desejável um precursor com baixa razão O/Si, mas com um razoável grau de reticulação entre as

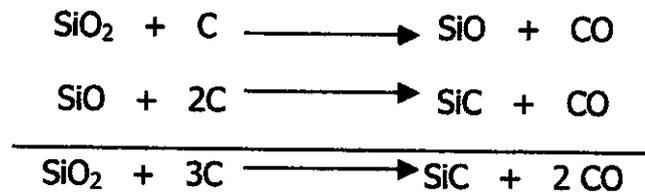
cadeias do polímero. Para isso tem sido descrito o uso de polissiloxanos que apresentem também em sua estrutura ligações do tipo carbossilano, Si-C-Si^{99,102}.

Apesar de todos os esforços realizados por diversos grupos de pesquisa, ainda não foi desenvolvido um método eficaz de preparação de SiC_xO_y livre de C grafitico. A maioria dos precursores baseados em polímeros de silício é razoavelmente estável a temperaturas de até 400°C, quando se inicia o processo de degradação, que é acompanhada pela evolução de gases do tipo H₂, CH₄, C₂H₄, C₆H₆, etc, ou de pequenas espécies de organossilanos, até a mineralização do material. A natureza e a cinética de evolução destes subprodutos é dependente do tipo de polímero precursor e do seu grau de reticulação¹⁰³. Na etapa de mineralização ocorrem reações de redistribuição entre os grupos Si-O, Si-C e Si-H provenientes do precursor. Desta maneira, mesmo que o polímero seja formado, somente por unidades SiC₂O₂, após sua pirólise a 1000°C, o SiC_xO_y obtido é invariavelmente constituído de sítios SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄ aleatoriamente distribuídos, bem como de carbono grafitico, em proporções variadas.^{100,102,104}

Muitos pesquisadores, além de tentar desvendar os processos de formação do SiC_xO_y, têm se empenhado em correlacionar as propriedades mecânicas destes materiais com a sua composição¹⁰⁵, em estudar a sua utilização na preparação de compósitos com metais de transição precursores de carbetos, como o Ti¹⁰⁶, em preparar fibras de SiC_xO_y¹⁰⁷, em preparar SiC_xO_y altamente poroso para ser usado como suporte para catalisadores e materiais absorventes¹⁰⁸, e em utilizar SiC_xO_y como cobertura em materiais formados por fibras de carbono, com o intuito de melhorar a sua resistência à oxidação a altas temperaturas^{104,109,110}. Além disso, tem-se utilizado o SiC_xO_y como precursor de SiC, pois o primeiro, apesar de se mostrar estável a temperaturas de até aproximadamente 1200°C, acima desta temperatura apresenta reações de redistribuição levando à formação das fases SiC e SiO₂:



Além disso, pode também ocorrer reações de carborredução, como ilustrado pela equações a seguir¹⁰⁰:



Objetivos

II – OBJETIVOS

São dois os objetivos principais deste trabalho:

Estudo da evolução de sistemas poliméricos baseados em polissilanos e em polissiloxanos aos correspondentes materiais cerâmicos.

Utilização dos polímeros precursores cerâmicos (polissilanos e polissiloxanos) na obtenção dos compósitos C-C/SiC, C-C/SiC_xO_y e C/SiC_xO_y.

Parte
Parte

Experimental

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Precursores polissilanos

III.1.1– Preparação dos polissilanos precursores de SiC

Devido à labilidade das ligações SiCl e SiH frente à umidade do ar, todas as reações que envolveram organossilanos assim funcionalizados foram efetuadas em atmosfera inerte (argônio), sendo que os produtos obtidos foram manipulados em câmaras tipo "glove-bag" sob argônio, ou em recipientes tipo Schlenk. Os solventes utilizados (tolueno, metanol, THF, éter etílico, n-octano, n-hexano, n-pentano) foram purificados e secos seguindo as normas da referência 111.

Os monômeros metildiclorossilano ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), trimetilclorossilano ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), metilvinildiclorossilano ($\text{CH}_3\text{ViSiCl}_2$) e dimetildiclorossilano ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$), adquiridos da Aldrich, foram destilados em presença de CaH_2 previamente ao uso.

III.1.1.1 – Preparação do poli(metilsilano), PMS.

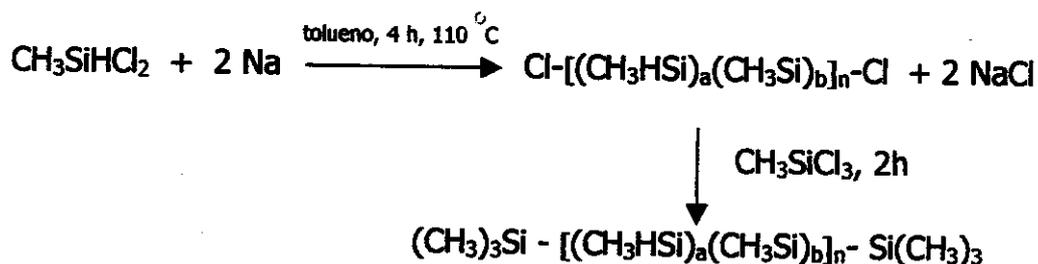
O procedimento utilizado na síntese do poli(metilsilano) foi o descrito por Qiu e Du¹¹², com algumas modificações.

Em um balão de três bocas foram acoplados um funil de adição, um condensador de refluxo e duas conexões para entrada e saída de gás. Este material foi previamente seco em estufa a 110°C por 24 h, e, posteriormente à montagem, seco sob vácuo e aquecido com uma pistola de ar quente por 30 min.

Adicionou-se em seguida 350 ml de tolueno seco e 23 g (1 mol) de sódio metálico cortado em pequenos pedaços. Para se criar uma fina dispersão do Na no

tolueno, aqueceu-se o sistema num banho à temperatura de 120°C durante aproximadamente 30 min mantendo sob intensa agitação magnética, sendo então retirado abruptamente o aquecimento e a agitação. Quando o sistema atingiu a temperatura de 60°C, adicionou-se 52,5 ml (1/2 mol) de metildiclorossilano, lentamente, de modo a controlar o refluxo. Após a adição foi efetuado um refluxo por 4 h (110°C), quando se adicionou 6 ml (1/21 mol) do bloqueador de cadeia, trimetildiclorossilano, deixando-se reagir por mais 2 horas nestas condições.

Filtrou-se então a solução ainda em atmosfera inerte, para separar o NaCl_(s) formado e o restante de Na⁰ não reagido. Reduziu-se a solução filtrada a aproximadamente 10 ml, sob vácuo, e precipitou-se o PMS pela adição de 100 ml de metanol, sendo então o polímero separado por decantação. O PMS foi obtido sob a forma de um óleo viscoso amarelo-pálido que foi seco sob vácuo, por 4 h a 60°C. O esquema a seguir ilustra as reações envolvidas na obtenção do polímero:



III.1.1.2 – Preparação do poli(metilvinilsilano-co-dimetilsilano), PMVS.

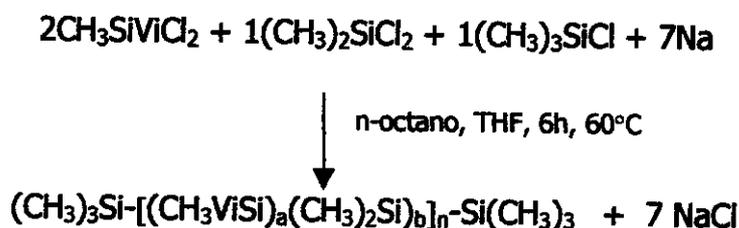
O procedimento para a síntese do PMVS foi o mesmo descrito para o PMS, inclusive utilizando-se o mesmo sistema reacional.

Adicionou-se ao balão de três bocas 150 ml de n-octano seco, seguido de 23 g de Na⁰. Fez-se então a dispersão do Na⁰ como descrito anteriormente, sendo que após esta mistura atingir 60°C, adicionou-se 150 ml de THF e gotejou-se uma mistura de 37,4 ml (2/7 mol) de diclorometilvinilsilano, 17,3 ml (1/7 mol) de diclorodimetilsilano e 18,2 ml (1/7 mol) de clorotrimetilsilano, previamente

destilados, a uma velocidade controlada para garantir um refluxo brando.

Deixou-se reagir por 6 h a 60°C, filtrou-se a mistura em um funil de vidro de porosidade média, coberto com uma camada compactada de celite de 2 cm de espessura. A solução foi então reduzida sob vácuo a aproximadamente 10 ml e precipitada com ~100 ml de metanol. Separou-se o solvente do polímero por decantação, sendo então adicionado 5 ml de hexano para solubilizar o produto e precipitar algum sal ainda presente. Após nova decantação foi removido o solvente da solução contendo o polímero, sendo então seco sob vácuo, por ~24 h, a 60°C.

O esquema a seguir ilustra as reações envolvidas na obtenção do polímero:



III.1.2 – Misturas PMS:PMVS precursoras de SiC¹¹³

Com o objetivo de auxiliar a leitura deste trabalho, com respeito ao acompanhamento das várias siglas empregadas e de condições experimentais distintas utilizadas, encontram-se no Anexo 1 páginas duplas que o leitor poderá utilizar paralelamente à leitura do texto.

Foram preparadas sete misturas entre PMS e PMVS, com diferentes composições em massa, conforme descrito na Tabela 4, com o objetivo de selecionar a melhor composição, em relação ao rendimento cerâmico e à natureza do produto. Estas misturas poliméricas foram pirolisadas em forno tubular modelo EDGCOM 5P, sob atmosfera de argônio (100 ml/min). Para isso foi utilizado um programa de aquecimento, que foi denominado de procedimento de aquecimento

1, composto das seguintes etapas:

- aquecimento de 20°C a 180°C, a 5°C/min, seguido de isoterma pelo período de 1h a 180°C;
- aquecimento de 180°C a 350°C, a 5°C/min, seguido também de isoterma pelo período de 1h a 350°C;
- aquecimento de 350°C a 1000°C, a 5°C/min, com isoterma de 2h a 1000°C.

Tabela 4 – Misturas de PMS e PMVS, precursoras de carbeto de silício, e siglas dos produtos obtidos após pirólise.

Mistura	PMS (g)	PMVS (g)	Produto
M1	1,0	7,70	SiC-M1
M2	1,0	3,42	SiC-M2
M3	1,0	1,28	SiC-M3
M4	1,0	0,57	SiC-M4
M5	1,0	0,21	SiC-M5
M6	1,0	0,17	SiC-M6
M7	1,0	0,10	SiC-M7

III.1.3 – Acompanhamento da evolução estrutural da mistura M5 a SiC.

Para o acompanhamento da evolução da mistura M5 ao SiC (escolhida por apresentar a maior porcentagem de SiC no produto final, entre as 7 misturas estudadas) durante o processo de pirólise, foram analisados os materiais obtidos a diferentes temperaturas de aquecimento, intermediárias entre a temperatura ambiente e a final de pirólise (1000°C). Desta maneira, estas amostras foram denominadas como no exemplo:

III.2.1 – Acompanhamento da evolução estrutural das misturas P1 e P2 a SiC_xO_y

As misturas P1 e P2 precursoras de oxicarbeto de silício, foram as escolhidas para o estudo da evolução estrutural que ocorre na conversão polímero a cerâmica durante o processo de pirólise. Para isso estas amostras foram examinadas a temperaturas intermediárias de aquecimento, entre 25 e 1000°C, sendo então denominadas ao longo do trabalho como no exemplo:

P1-200 ou P2-800

onde **P1** e **P2** representam a composição inicial dos precursores, e **200** e **800** se referem às temperaturas, em °C, nas quais as amostras foram pirolisadas, durante 2 h, tendo-se como base o procedimento de aquecimento 1.

III.2.2 – Avaliação das modificações estruturais do SiC_xO_y, obtido a partir de P1, de 1000°C a 1600°C.

O oxicarbeto de silício obtido a partir do precursor P1, através do procedimento de aquecimento 1, foi submetido à pirólise a 1600°C. Para se avaliar as possíveis modificações estruturais na faixa de 1000°C a 1600°C, foram também analisadas as amostras obtidas às temperaturas de 1200 e 1400°C. O processo de pirólise foi efetuado em forno tubular Thermolyne 59300, sob fluxo de argônio (100 ml/min), utilizando-se o procedimento de aquecimento 2, descrito abaixo:

- aquecimento de 20°C a 800°C, a 300°C/min;
- aquecimento de 800°C a temperatura desejada, a 10°C/min, com isoterma de 2 h, seguida de resfriamento a 30°C/min até a temperatura ambiente.

Desta maneira, os produtos finais desta pirólise ficam designados como no exemplo:

SiC_xO_yP1-1400

onde **SiC_xO_yP1** representa o oxicarbeto de silício obtido da mistura P1, e **1400** se refere à temperatura de pirólise, em °C.

III.3 – Compósitos

Na preparação dos compósitos foram utilizados os precursores cerâmicos M5 e P1 e duas fontes de fibras de carbono como material de reforço. A primeira foi constituída de um laminado preparado a partir de múltiplas camadas de tecidos lisos de fibra de carbono (Figura 4), empilhadas e densificadas com resina fenólica, e pirolisadas a 1000°C de modo a formar uma placa com cerca de 2 mm de espessura, ou seja, um compósito C-C.

A segunda fonte de fibras de carbono é constituída por um feltro de aproximadamente 0,5 cm de espessura, de fibras curtas de poli(acrilonitrila).

III.3.1 – Preparação dos compósitos C-C/SiC

Amostras do compósito C-C, cortado em pedaços de cerca de 5 x 5 x 2 mm, foram limpas em etanol, com o auxílio de um banho de ultra som, e secas a 110°C. Em um saco plástico com luvas, sob atmosfera de argônio, estas amostras foram mergulhadas em uma solução contendo 1,0 g de PMS e 0,21 g de PMVS (mistura M5) em 18 ml de hexano, permanecendo nesta solução por 10 min. Em seguida, este laminado foi submetido à pirólise em forno tubular, a 1000°C sob atmosfera de argônio, utilizando-se procedimento de aquecimento 3, conforme descrito a

seguir:

- aquecimento de 20°C a 180°C, a 5°C/min, seguido de isoterma por 1 h a 180°C;
- aquecimento de 180°C a 350°C, a 5°C/min, seguido de isoterma por 1 h a 350°C;
- aquecimento de 350°C a 1000°C, a 2°C/min, seguido por isoterma de 2 h a 1000°C;
- resfriamento da amostra a 2°C/min até 200°C.

Foram realizados cinco ciclos de infiltração seguida de pirólise, com o objetivo de minimizar a presença de poros nos compósitos. Os produtos obtidos no final deste processo foram denominados C-C/SiC, e foram utilizados nas etapas de caracterização dos compósitos, exceto nos ensaios mecânicos, onde foi necessário produzir corpos de prova de 70 x 10 x 2 mm, utilizando-se o mesmo procedimento descrito neste item.

III.3.2 – Preparação dos compósitos C-C/SiC_xO_y^{104,113}

Foram preparados compósitos C-C/SiC_xO_y de duas formas distintas, ambas utilizando-se o laminado de C-C, cortado em pedaços de cerca de 5 x 5 x 2 mm, limpos com etanol em banho de ultra som e secos a 110°C.

- Em seguida, os corpos do laminado de C-C foram submetidos à etapa de infiltração, a qual ocorreu por imersão total destes na mistura P1, em presença de 1% em massa de catalisador de Pt⁺², na ausência de solvente. Após 24 h, estes corpos foram submetidos à pirólise a 1000°C, sob atmosfera de Ar, utilizando-se o procedimento de aquecimento 3 .

Este processo foi repetido mais quatro vezes, sendo então o compósito final denominado **C-C/SiC_xO_y 1000°C**.

- O segundo procedimento de preparação do compósito em questão, ocorreu de forma idêntica ao descrito acima, no primeiro, terceiro, quarto e quinto ciclos de infiltração da amostra com mistura P1 seguidos de pirólise. No entanto, o segundo ciclo deste processo foi modificado para uma etapa só de pirólise a 1350°C, efetuada no forno tubular Thermolyne 59300, sob fluxo de Ar, utilizando-se para tanto o procedimento de aquecimento 2. Este compósito foi então denominado **C-C/SiC_xO_y 1350°C**.

Para estes compósitos foram também produzidos corpos de prova de 70 x 10 x 2 mm, para a realização de ensaios mecânicos de flexão.

III.3.3 – Preparação de compósitos de C/SiC_xO_y¹¹⁴

Na obtenção dos compósitos C/SiC_xO_y, foram utilizados feltros de PAN como fonte de C, de dimensões de 100 x 100 x 5 mm, sendo utilizada como precursora da fase SiC_xO_y a mistura PMHS/D₄Vi, de composição P1. Algumas diferenças no procedimento de obtenção dos compósitos deram origem a amostras distintas, conforme descrito a seguir.

- Um feltro, nas dimensões acima descritas, foi colocado em uma forma de dimensões idênticas ao feltro, que foi totalmente preenchida com a mistura P1, em presença de 1% em massa de catalisador de Pt⁺². O tempo de cura do polímero foi de 24 h, e este material foi denominado **F1**.

- Efetuou-se o mesmo procedimento descrito acima, sendo que nas etapas de moldagem e cura o material foi prensado até atingir a espessura de 2 mm. O material resultante foi denominado **F2**.

- Partindo-se de duas camadas de feltros sobrepostas, e utilizando-se o

mesmo procedimento do item anterior, preparou-se o material **F3**.

- Partindo-se de 3 camadas de feltros sobrepostas, e o mesmo procedimento de moldagem e cura, preparou-se o material **F4**.

Desta maneira foram preparados precursores de C/SiC_xO_y, em forma de placas, com distintas composições iniciais fibra/polímero, conforme descrito na Tabela 6. Estas placas foram cortados em amostras de 100 x 10 x 2 mm, as quais foram submetidas à pirólise, sob fluxo de argônio, em forno tubular EDCOM 5P, utilizando-se o procedimento de aquecimento 3. Para estudar a evolução estrutural destes precursores ao compósito final, foi selecionada a amostra F2, a qual foi analisada a temperaturas de pirólise intermediárias entre a ambiente e 1000°C, sendo então os produtos obtidos designados da seguinte forma:

F2 - 400

onde **F2** representa a mistura precursora feltro/P1, e **400** se refere à temperatura, em °C, a que foi submetido o material.

Tabela 6 – Composição das misturas precursoras dos compósitos C/SiC_xO_y.

Mistura Precursora feltro/P1	% em massa do feltro de PAN no precursor	Compósito obtido por pirólise a 1000°C
F1	11,3	C/SiC _x O _y F1
F2	20,6	C/SiC _x O _y F2
F3	38,1	C/SiC _x O _y F3
F4	50,2	C/SiC _x O _y F4

III.3.4 – Avaliação das modificações estruturais do C/SiC_xO_y, obtido a partir de F1, F2 e F3 de 1000°C a 1600°C.

Com o objetivo de se avaliar as modificações estruturais que ocorreram nos compósitos C/SiC_xO_y no intervalo de 1000°C a 1600°C, foram efetuadas pirólises

até a temperatura de interesse, no forno tubular Thermolyne 59300, sob fluxo de argônio (50 ml/min), utilizando-se o procedimento de aquecimento 2, para os compósitos C/SiC_xO_yF1, C/SiC_xO_yF2 e C/SiC_xO_yF3.

Desta maneira, os produtos finais desta pirólise foram designados como no exemplo:

C-SiC_xO_yF2 1200

onde **C-SiC_xO_yF2** representa o compósito feltro de carbono - oxicarbeto de silício obtido da mistura precursora F2, e **1200** se refere à temperatura final de pirólise, em °C.

III.4 – Métodos instrumentais de caracterização

III.4.1 - Osmometria de pressão de vapor, VPO.

Determinou-se a massa molar numérica média (\overline{M}_n) dos polímeros utilizados como precursores do SiC em um osmômetro Knauer, usando-se soluções do polímero em tolueno, a 45°C. Para calibração do equipamento utilizou-se benzilo como padrão.

III.4.2 - Ressonância magnética nuclear, RMN

Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) dos polímeros utilizados como precursores do SiC e do SiC_xO_y foram obtidos em solução, em tubo de 5 mm de diâmetro, em um equipamento Varian Gemini 300, utilizando-se benzeno deuterado ou tetradoretto de carbono como solventes. Todos os sinais de RMN ¹H foram integrados. Os espectros de RMN ²⁹Si (59,6 MHz) dos mesmos polímeros foram obtidos em solução, em tubo de 10 mm, em um equipamento Bruker

AC300, utilizando-se a seqüência INVERSE GATED. O tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência externa.

Os espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si realizados em amostras sólidas não cerâmicas (pirolisadas a temperaturas intermediárias) foram obtidos a 75,48 e 59,62 MHz, respectivamente. Para tanto foi utilizada a técnica de polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS), com frequência de rotação entre 3 e 5 kHz numa sonda Doty Scientific. Para os núcleos de ¹³C foi utilizado um pulso de 5 μs e um tempo de relaxação de 2s, enquanto que para núcleos de ²⁹Si estes tempos foram de 5 μs e 5s, respectivamente.

Para as amostras cerâmicas, os experimentos de RMN de ¹³C e ²⁹Si foram realizados utilizando-se somente a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), com pulsos de 30°, tempo de pulso de 7 μs e tempo de relaxação de 60 s. Nestes experimentos foram necessárias 1200 varreduras em média para se obter uma boa relação sinal/ruído.

III.4.3 - Espectroscopia na região do infravermelho, FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos nas amostras em forma de filmes entre janelas de KBr, no caso dos polímeros, e em forma de pastilhas de KBr ou por refletância especular simples para as amostras cerâmicas, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, em um espectrofotômetro Bomem MB series, operando com uma resolução de 4 cm⁻¹.

III.4.4 - Análise elementar

Determinou-se o teor de hidrogênio e carbono nos precursores e nos materiais cerâmicos em um analisador elementar CHN Perkin Elmer 2400, em amostras envolvidas por uma mistura oxidante composta por Pb₃O₄ e NaF, na proporção 7:1, conforme procedimento descrito na literatura.¹¹⁵

III.4.5 - Análise termogravimétrica, TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento TGA 2950 da TA Instruments, em diferentes condições, conforme descrito a seguir.

- Para a obtenção do valor do rendimento da conversão de polímeros a material cerâmico, foi empregada uma massa de cerca de 10 mg do precursor polimérico, e um programa de aquecimento com velocidade de 20°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de argônio de 100 ml/min.

- Para a avaliação da resistência à oxidação dos compósitos a altas temperaturas, foram realizados dois tipos de ensaios em corpos de prova de cerca de 30 mg. No primeiro foi empregado um programa de aquecimento com velocidade de 50°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C, permanecendo nesta temperatura por 1 min, sob fluxo de ar sintético (20% de oxigênio e 80% de nitrogênio), de 100 ml/min. No segundo, a amostra foi aquecida até 700°C a uma velocidade de 50°C/min, sob fluxo de argônio de 100 ml/min, sendo então trocado o fluxo de gás inerte pelo de ar sintético, permanecendo nesta temperatura até a perda total de massa.

III.4.6 - Microscopia eletrônica de varredura, SEM

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio JEOL JSM T300 ou no microscópio de emissão de campo JEOL JSM-6340F. Amostras dos compósitos foram colocadas em um porta amostras metálico revestido com uma fita condutora de carbono, e cobertos com uma fina camada de ouro, previamente ao exame no microscópio, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. As análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva), na linha K α do Si a 1,74 eV, foram realizadas no primeiro microscópio.

III.4.7 – Calorimetria diferencial de varredura, DSC

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em um calorímetro TA Instruments DSC 2910, conectado a um analisador térmico TA Instruments 2100. A velocidade de aquecimento foi de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 250°C, sob fluxo de argônio (50 ml/min).

III.4.8 – Medidas de densidade

As medidas de densidade dos materiais obtidos foram realizadas num picnômetro Micromeritics 1305, sob pressão de hélio. As amostras foram secas e purgadas exaustivamente com hélio antes das determinações.

III.4.9 – Análise térmica diferencial, DTA

Ensaio de DTA foram conduzidos em um calorímetro TA Instruments 2910, na faixa de temperatura entre 25 e 1600°C, a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo de argônio (50 ml/min).

III.4.10 – Fluorescência de raios-X, FRX

A quantidade de Si presente nos produtos cerâmicos produzidos foi determinada por fluorescência de raios-X, utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais, em um espectrômetro Spectrace 5000 Tracor X-ray. Este método é utilizado quando não se dispõe de padrões apropriados para a análise. A proporção entre os elementos detectáveis pela análise ($Z > 11$) pode ser obtida com precisão, no entanto em termos de valores absolutos há a presença de erros, pois não é possível estimar corretamente o valor dos elementos não detectáveis.

III.4.11 – Difração de raios-X, DRX

As fases cristalinas presentes nas amostras cerâmicas preparadas foram investigadas por difratometria de raios-X em um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, operando com radiação CuK α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

III.4.13 – Ensaio de flexão de 3 pontos

Ensaio de resistência mecânica dos compósitos foram efetuados em uma máquina universal de ensaios Instron, por meio de flexão em três pontos, utilizando-se a norma ASTM D-790, sendo obtidos gráficos de tensão em função de sua deflexão. Para todas as amostras foi mantida a relação vão de ensaio:espessura superior em 30:1. As dimensões do corpos de prova foram de aproximadamente 70 x 10 x 2 mm. O resultado obtido corresponde a um valor médio das medidas realizadas para um número variável de 5 a 20 corpos de prova.

Resultados
Resultados

e

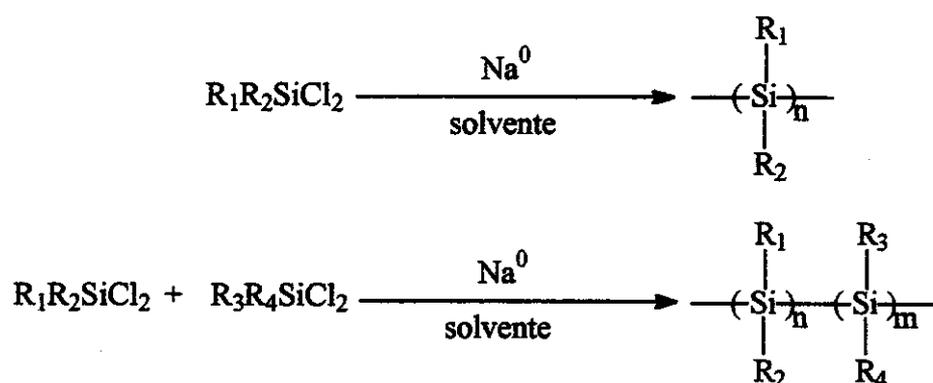
Discussão

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Caracterização dos polímeros utilizados na obtenção de SiC ou SiC_xO_y

IV.1.1 – Poli(metilsilano), PMS.

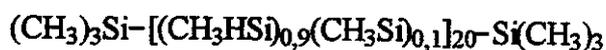
Um dos modos mais usuais de obtenção de polissilanos é a reação de condensação de um diorganodissorossilano com sódio metálico, finamente disperso em um solvente inerte. Esta reação é denominada de Wurtz e pode produzir tanto homo como copolímeros, como indicado a seguir:



Desta maneira, uma variedade muito grande de polissilanos vem sendo produzida por diversos grupos de pesquisa^{65-69,74,116-121}.

O mecanismo de formação dos polissilanos através da reação do tipo Wurtz tem sido descrito como muito complexo^{116,117,122}. A condensação pode ocorrer na superfície do sódio, bem como em solução. Algumas evidências experimentais sugerem que radicais do tipo silil (-R₂Si•) podem ser espécies importantes no crescimento da cadeia polimérica, enquanto que outros indicam que ânions silil (-R₂Si⁻) são importantes na condensação¹²³.

Na preparação do poli(metilsilano) a partir de (CH₃)HSiCl₂, esperava-se obter o homopolímero linear: (CH₃)₃Si-(Si(CH₃)H)_n-Si(CH₃)₃. Pela análise de osmometria de pressão de vapor pode-se constatar que a massa molar numérica média deste polímero variou entre 900 e 1100 g/mol, durante os vários processos de síntese realizados no decorrer deste trabalho, o que conferiu ao polímero a consistência de um óleo viscoso de cor amarela pálida. No entanto, o espectro de RMN de ¹H, do PMS, Figura 7, mostrou através da integração dos sinais dos prótons referentes aos grupos Si-H (δ=3,9) e Si-CH₃ (δ=0,37), que cerca de 10 % das ligações Si-H foram consumidas durante a polimerização. Isto é devido à reatividade destas ligações frente ao sódio, que apesar de ser menor que a reatividade do Si-Cl, não pode ser ignorada. Pode-se observar também junto ao sinal largo correspondente aos grupos Si-CH₃ da cadeia lateral, um ombro a 0,27 ppm referente aos grupos Si(CH₃)₃ bloqueadores de cadeia. Por outro lado o sinal a 7,2 ppm está associado aos prótons presentes no benzeno deuterado. Deste modo, a melhor representação deste polímero é apresentada a seguir:



O espectro infravermelho do poli(metilsilano) apresentado na Figura 8, juntamente com uma tentativa de atribuição das bandas de absorção,¹²⁴⁻¹²⁶ tem como sinais mais característicos os associados às ligações C-H e Si-H. Além disso, pode ser observada uma absorção pouco intensa a 1080 cm⁻¹ atribuída a Si-O-Si, devido provavelmente à reação de grupos Si-H com a umidade do ar, possível de ocorrer durante os processos de manipulação deste polímero.

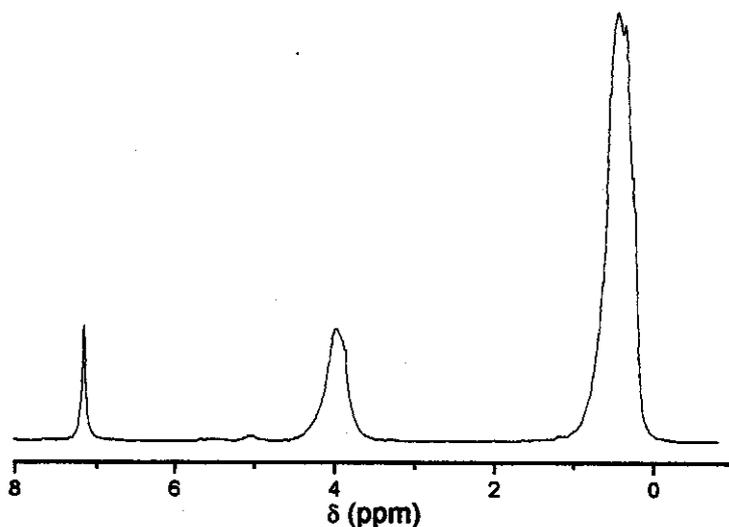


Figura 7 – RMN de ¹H do PMS

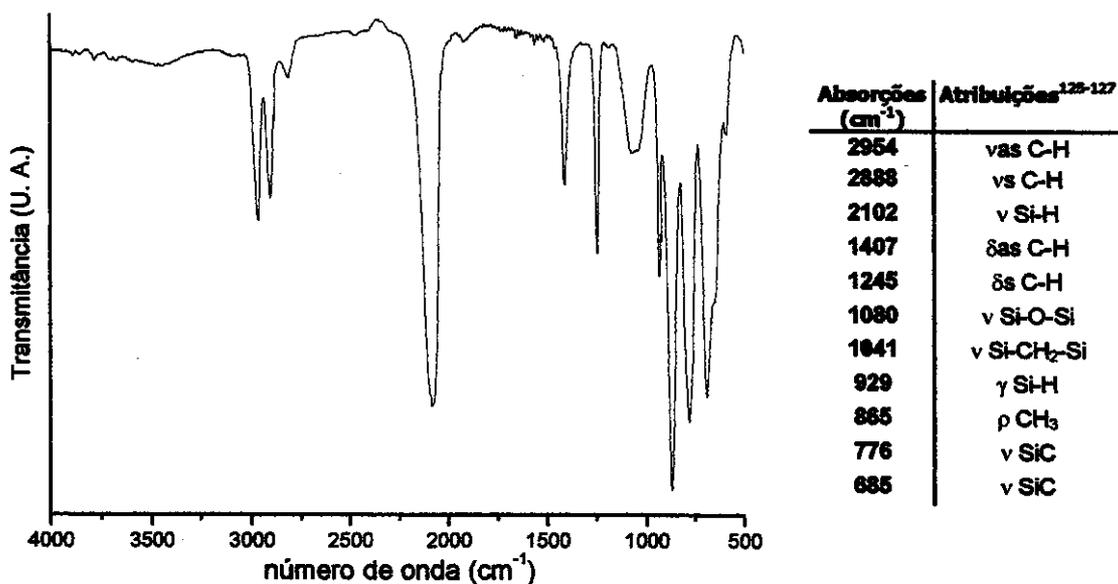


Figura 8—Espectro FTIR e atribuição das bandas de absorção do PMS.

IV.1.2 – Poli(metilvinilsilano-co-dimetilsilano), PMVS.

O PMVS apresentou-se fisicamente idêntico ao PMS, com um rendimento de reação de 63% e um valor médio de \overline{M}_n de 1000 g/mol, determinado nas várias

preparações efetuadas. Este polímero apresenta um agravante no processo de síntese, que é a presença de grupos vinila. Sabe-se que em reações onde há excesso de sódio, o crescimento das cadeias poliméricas se dá preferencialmente na superfície do metal, região mais rica em elétrons, o que favorece o aumento na concentração de radicais silil, que por sua vez podem atacar ligações vinílicas, levando à formação de sub-produtos. Pode ocorrer também a formação de ânions silil, em finais de cadeias, os quais podem também servir como iniciadores de polimerização de olefinas, levando à inserção de $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ na cadeia do polissilano, formando assim um policarbossilano¹²². Deste modo, a preparação do PMVS foi conduzida a uma menor temperatura que a do PMS, de modo a minimizar este problema. No entanto, as análises realizadas no polímero mostraram ser este de estrutura complexa. As Figuras 9 e 10 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{29}Si do PMVS, respectivamente. Na Figura 11 encontra-se o espectro FTIR deste polímero, juntamente com uma tentativa de atribuição¹²⁴⁻¹²⁸ das principais bandas de absorção.

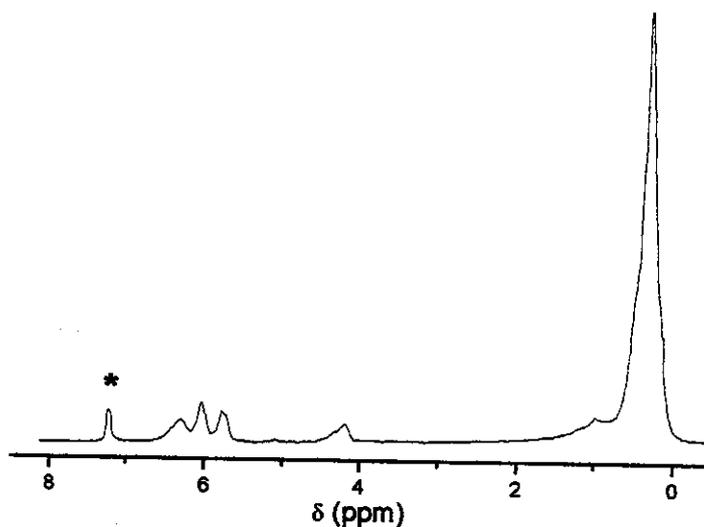


Figura 9 – RMN de ^1H do PMVS. (*) prótons do benzeno deuterado.

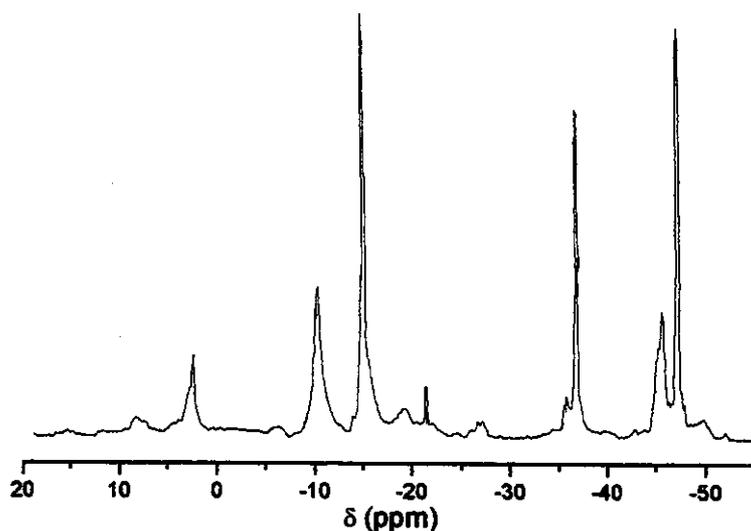


Figura 10 – RMN de ²⁹Si do PMVS.

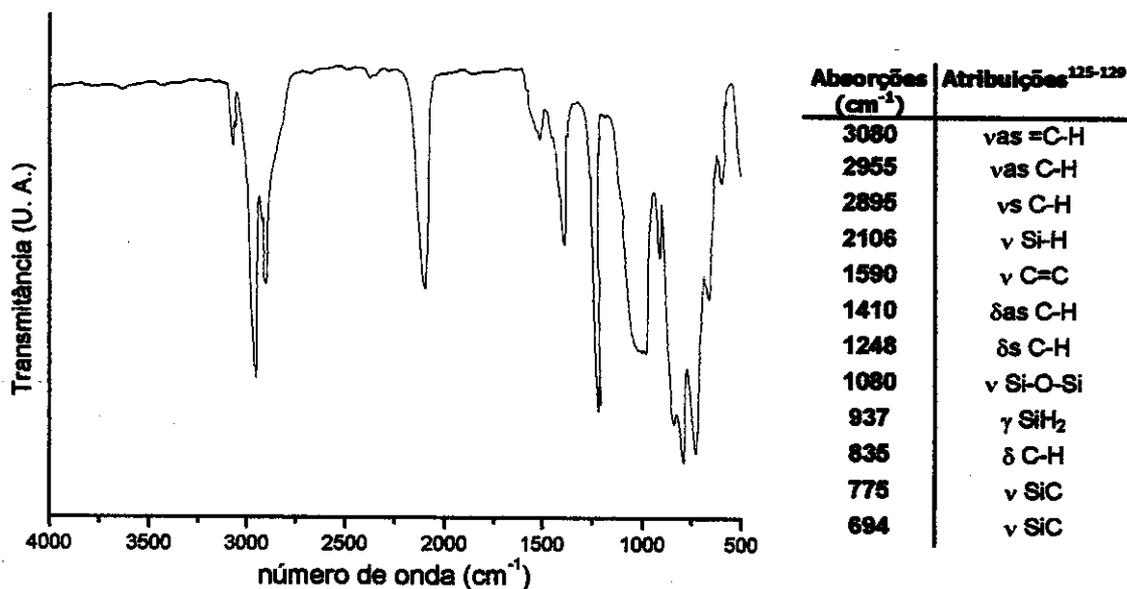
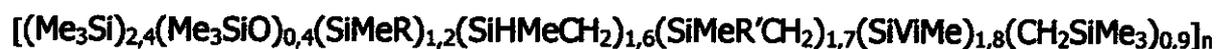


Figura 11 – Espectro FTIR e atribuição das principais bandas de absorção do PMVS.

O espectro RMN de ¹H sugere a presença de grupamentos do tipo Si-CH₂- e Si-CH₃ (0,0 a 1,2 ppm), Si-CH=CH₂ (5,7 a 6,5 ppm), e Si-H (4,1 a 4,5 ppm)¹²⁷. Pela integração dos correspondentes picos pode-se determinar que

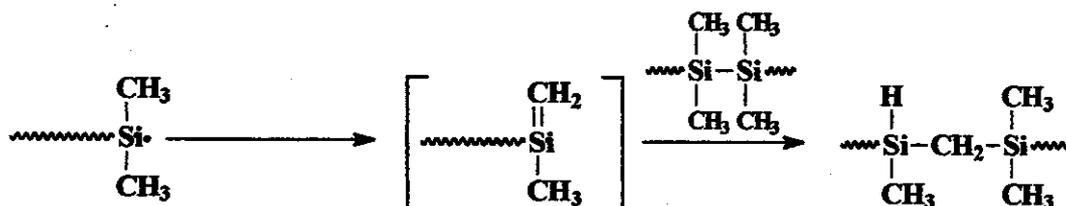
aproximadamente 24% dos meros presentes são do tipo =SiMeVi e 12% do tipo =SiHMe, em relação ao polímero total. O espectro RMN de ²⁹Si do PMVS revelou claramente a complexidade de sua estrutura. Os sinais a ~2,5 ppm pertencem a grupos terminais do tipo -CH₂Si(CH₃)₃, enquanto que os sinais a 8,2 ppm pertencem a grupos SiOSi(CH₃)₃^{127,129}. O pico a -15 ppm corresponde a ≡SiSi(CH₃)₃¹³⁰, enquanto que aquele a -10,2 ppm pode ser atribuído a grupos ≡Si-Si(CH₃)RCH₂-Si≡, com R = metila ou vinil. Observou-se também picos a -47,2 ppm e -45,0 ppm, que podem ser atribuídos a ≡Si(SiMeVi)Si≡ e a ≡Si(Si(CH₃)₂)Si≡, respectivamente¹³⁰. Por último, o pico a -36,6 ppm está associado a grupos ≡SiSiH(CH₃)CH₂Si≡¹³⁰. Desta maneira, apesar da estrutura complexa do polímero, foi possível se estabelecer sua composição, através da integração de cada um dos picos citados anteriormente, como segue:



Onde: R = CH₃, -CH₂-CH₂- e R' = CH₃, -CH=CH₂.

Por esta análise estimou-se que cerca de 16% dos meros presentes neste polímero apresentaram ligações Si-H, e que entre 17 a 35% podem ser do tipo Si-CH=CH₂, o que concorda razoavelmente com os valores já citados e obtidos por RMN de ¹H.

A estrutura complexa descrita acima pode ser justificada pela reação denominada rearranjo de Kumada⁶⁰⁻⁶², associada à reatividade do grupo vinila nas condições de reação. Neste caso, um radical silil pode sofrer um auto-rearranjo com abstração de um hidrogênio α, convertendo-se em uma espécie sileno, altamente instável, que rapidamente se recombina inserindo grupos -CH₂- na cadeia principal do polímero, gerando por consequência Si-H na cadeia lateral.



As bandas de absorção presentes no espectro FTIR do PMVS, corroboram com os resultados obtidos por RMN ¹H e ²⁹Si. Pode-se observar os sinais dos grupos Si-H (2106 cm⁻¹), Si-O-Si (1050 cm⁻¹) e Si-(CH₂)_n-Si (1028 cm⁻¹), além de outras absorções características deste polímero (ν C-H CH=CH₂ 3080cm⁻¹, ν C-H 2955 e 2895 cm⁻¹, ν C=C 1590cm⁻¹, etc).

IV.1.3 – Poli(metilsiloxano), PMHS

O polímero comercial poli(metilsiloxano), apresentou-se como um líquido viscoso incolor e translúcido, de $\overline{M}_n=2300$ g/mol. Através da análise de seu espectro de RMN de ¹H, Figura 12, foi possível concluir ser este formado somente por meros -SiHMeO- (Si-H a 4,8 ppm e Si-CH₃ a 0,28 ppm) com terminações de cadeia -OSiMe₃ (Si-(CH₃)₃ a 0,20 ppm). Ao contrário do PMS, este polímero é razoavelmente estável à atmosfera ambiente, sendo assim sua manipulação facilitada. A Figura 13 apresenta o espectro FTIR do PMHS e uma tentativa de atribuição de suas principais bandas de absorção¹²⁴⁻¹²⁸. Os estiramentos Si-H e Si-O-Si, respectivamente a 2167 e 1090 cm⁻¹, são os mais característicos.

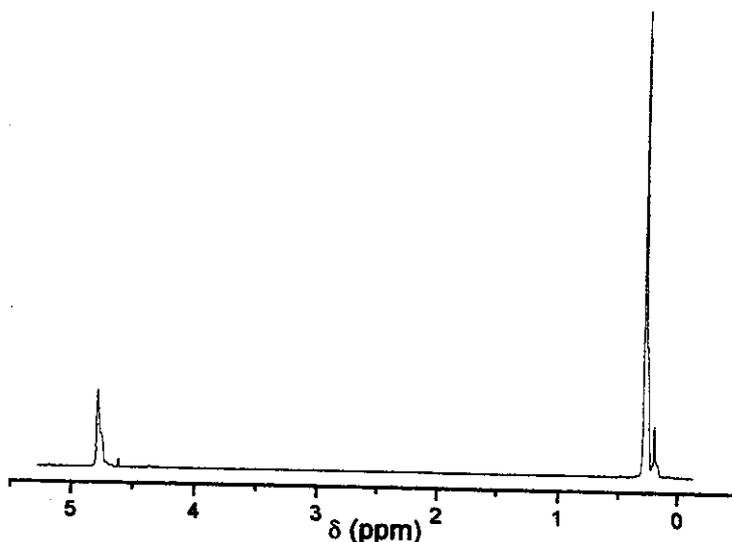


Figura 12 – Espectro RMN de ¹H do PMHS.

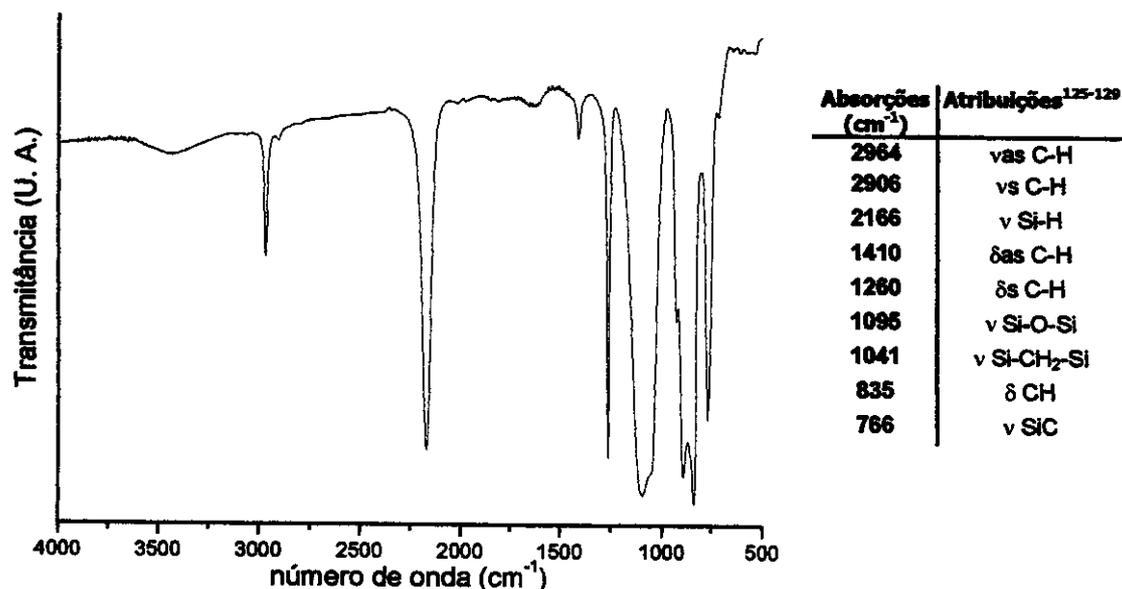


Figura 13 – Espectro FTIR do PMHS.

IV.1.4 – 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetравинилцилотетрасилоxano (D₄Vi)

O ciclosiloxano D₄Vi se apresentou como um líquido viscoso, incolor e translúcido, sendo também estável à manipulação sob atmosfera ambiente. A Figura 14 apresenta o espectro FTIR deste precursor, bem como uma tentativa de atribuição de suas bandas de absorção. As absorções mais características são as referentes ao grupo vinila (νC-H a 3055 e 3016cm⁻¹ e νC=C a 1596 cm⁻¹) e ao estiramento das ligações Si-O-Si a 1066 cm⁻¹. O espectro RMN de ¹H do D₄Vi, encontra-se na Figura 15, podendo ser observados multipletos centralizados a 0,19, 5,82 e 5,98 ppm. A integração destes picos apresentou a relação 3:1:2, podendo ser atribuído a -CH₃, -CH= e =CH₂, respectivamente. A complexidade dos sinais obtidos se deve às posições axial e equatorial em que podem estar presentes os grupos metila e vinil no ciclo, bem como às diferentes conformações do próprio ciclo.

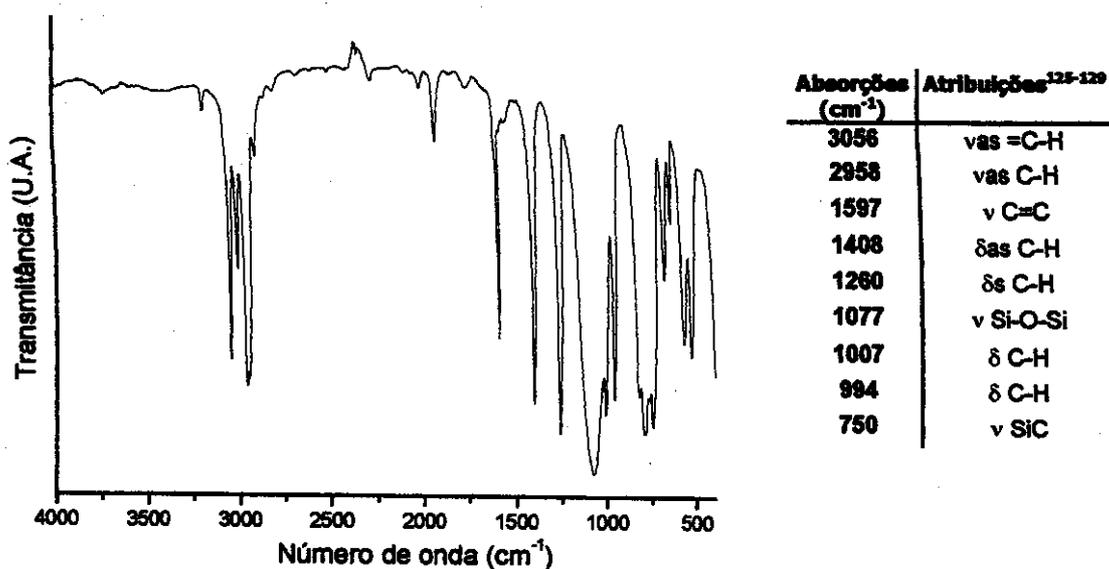


Figura 14 – Espectro FTIR do D₄Vi.

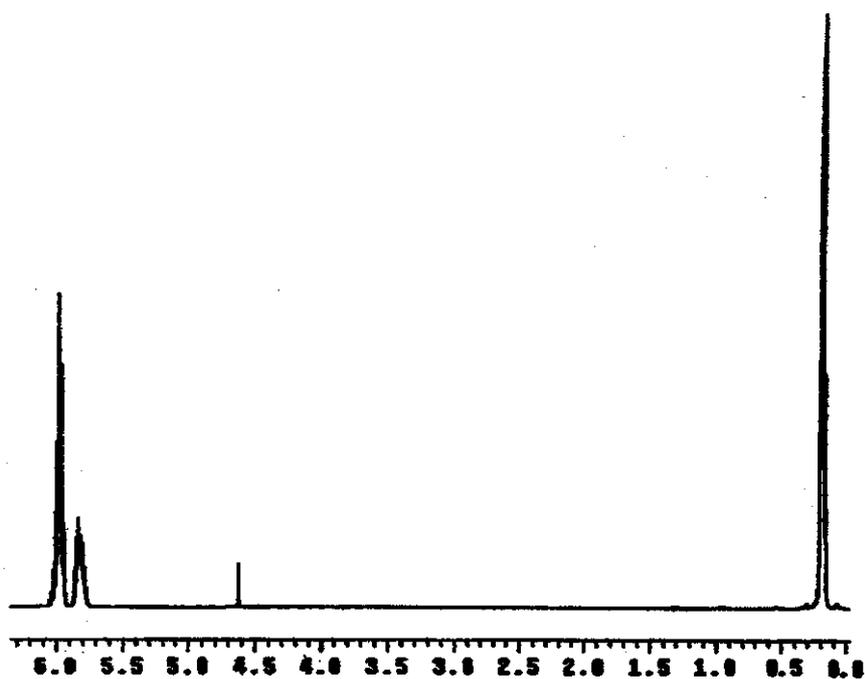


Figura 15 – Espectro RMN de ¹H do D₄Vi.

IV.2 – Estudo da evolução dos precursores poliméricos aos respectivos produtos cerâmicos

IV.2.1 – Mistura polimérica de PMS e PMVS

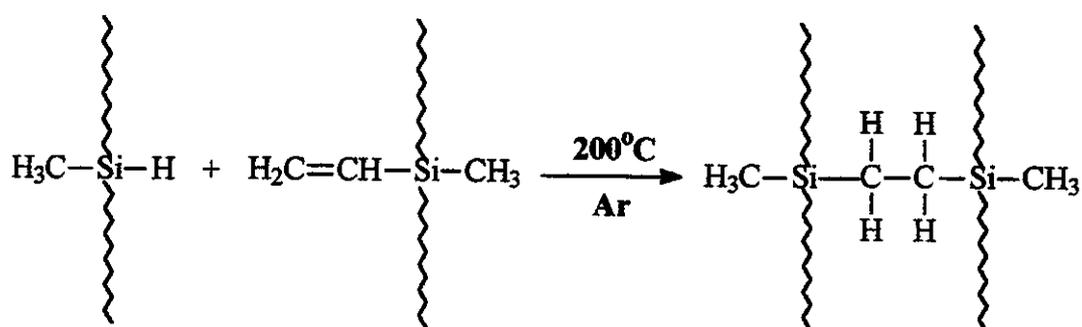
Yajima e col.⁵⁵⁻⁵⁷ em seus trabalhos preliminares prepararam SiC a partir de (Me₂Si)_n. No entanto, esta conversão apresentou rendimento cerâmico baixo, de ~15%, e o SiC obtido continha além de SiO₂, C em excesso.

A principal causa destes problemas está na estrutura e reatividade do (Me₂Si)_n. Por ele ser um polímero linear, e com ligações poucos reativas, nas etapas de aquecimento ocorre inicialmente a ruptura de ligações Si-Si, formando organossilanos cíclicos ou lineares de baixa massa molar que são volatilizados⁵⁹. Preparar polímeros reticulados que impeçam a formação de compostos voláteis seria a solução para este problema, mas estes polímeros geralmente apresentam o inconveniente de serem insolúveis, e de difícil manipulação. Visando obter melhores precursores para o SiC, optou-se então pela preparação de um ou mais polímeros solúveis que pudessem sofrer reações de reticulação *in situ* antes ou durante o processo de pirólise, formando redes de polycarbossilanos. Estas redes dificultariam assim a ocorrência de rearranjos inter ou intracadeias, aumentando consequentemente o rendimento cerâmico.

Outro fator importante a ser observado é a razão de C em relação ao Si no polímero, devendo estar o mais próximo possível de 1, para que se obtenha um SiC estequiométrico.

O PMS é um polímero com características interessantes, pois apresenta a relação Si:C=1:1, a mesma do SiC, e grupos reativos Si-H nas cadeias laterais. No entanto, a pirólise deste polímero leva a um baixo rendimento cerâmico e a um produto rico em Si, devido, provavelmente, à formação de CH₄ a partir da combinação dos radicais CH₃• e H•, e de ciclos organossilanos voláteis⁵⁹. Por outro

lado, Si-H pode ser adicionado a uma olefina através de uma reação de hidrossililação¹³¹, promovendo a reticulação do polímero e favorecendo assim o aumento do rendimento cerâmico. Outra vantagem desta reação é que ela pode ser realizada à temperatura ambiente, na presença de catalisadores como o ácido hexacloroplatínico hexahidratado, H₂PtCl₆.6H₂O^{132,133}, ou complexos de Pt⁺², bem como pode ser acelerada com o aumento da temperatura, ou ainda conduzida a temperaturas próximas a 200°C, na ausência de catalisadores¹³⁴. A equação abaixo ilustra este processo:



Esta última condição parece ser a ideal para promover a reticulação em polissilanos que serão submetidos à pirólise, especialmente para aqueles que necessitam ser manipulados em atmosfera inerte, devido a sua alta reatividade frente ao O₂ e à umidade do ar .

Desta maneira, preparou-se misturas com diferentes composições entre PMS:PMVS, contendo sítios reativos Si-H e Si-Vi, respectivamente, bem como quantidades variadas de C em relação ao Si. A Tabela 7 ilustra a composição inicial das misturas preparadas, o rendimento da conversão polímero-cerâmica e a composição aparente do produto obtido, ou seja, considerou-se que somente o elemento em excesso à estequiometria Si:C=1:1 encontra-se livre como Si ou C elementar.

O PMS puro apresentou o menor rendimento cerâmico e a maior proporção de Si livre entre todas as composições preparadas, conforme esperado. A composição M5 foi a que apresentou maior quantidade de SiC puro no produto final. Sua composição polimérica inicial apresentava somente cerca de 2 grupos

vinila para cada cadeia polimérica de PMS, ou seja, cerca de 1 grupo vinila para cada 10 grupos Si-H. Esta proporção foi suficiente para promover a reticulação da mistura via reação de hidrossililação, durante o processo de pirólise, e manter o rendimento cerâmico próximo ao das misturas M1 a M4 que apresentavam relações muito maiores entre os grupos vinila:Si-H. No entanto, nestas últimas, devido à maior quantidade de C em relação a Si, houve um aumento significativo de C grafitico nos produtos cerâmicos. Contrário a isto, as amostras M6 e M7 apresentaram comportamento similar ao PMS puro, com quantidades apreciáveis de Si elementar.

Tabela 7 – Composição inicial, rendimento cerâmico e composição aparente dos produtos cerâmicos obtidos a partir das misturas precursoras Mi.

Mistura	PMS (g)	PMVS (g)	Rendimento cerâmico (%)	Produto	Composição aparente (% massa)
M1	1,0	7,70	55	SiC-M1	72,5 SiC e 27,5 C
M2	1,0	3,42	53	SiC-M2	75,5 SiC e 24,5 C
M3	1,0	1,28	52	SiC-M3	78,2 SiC e 21,8 C
M4	1,0	0,57	50	SiC-M4	92,4 SiC e 7,6 C
M5	1,0	0,21	50	SiC-M5	98,8 SiC e 1,2 C
M6	1,0	0,17	45	SiC-M6	95,7 SiC e 4,3 Si
M7	1,0	0,10	42	SiC-M7	90,3 SiC e 9,7 Si
PMS puro	1,0	0	20	SiC-PMS	62,4 SiC e 37,6 Si

Devido ao melhor resultado apresentado pela mistura M5, esta foi selecionada para a realização de um estudo da evolução polímero-cerâmica. A Figura 16 mostra o acompanhamento desta evolução a diferentes temperaturas, por FTIR. Pode-se notar a 200°C o desaparecimento da absorção a 3050cm⁻¹, característica de -CH=CH₂, e diminuição na intensidade relativa da banda correspondente ao ν Si-H em 2102cm⁻¹, sugerindo que a esta temperatura a quase totalidade destes grupos foram envolvidos em reações de reticulação.

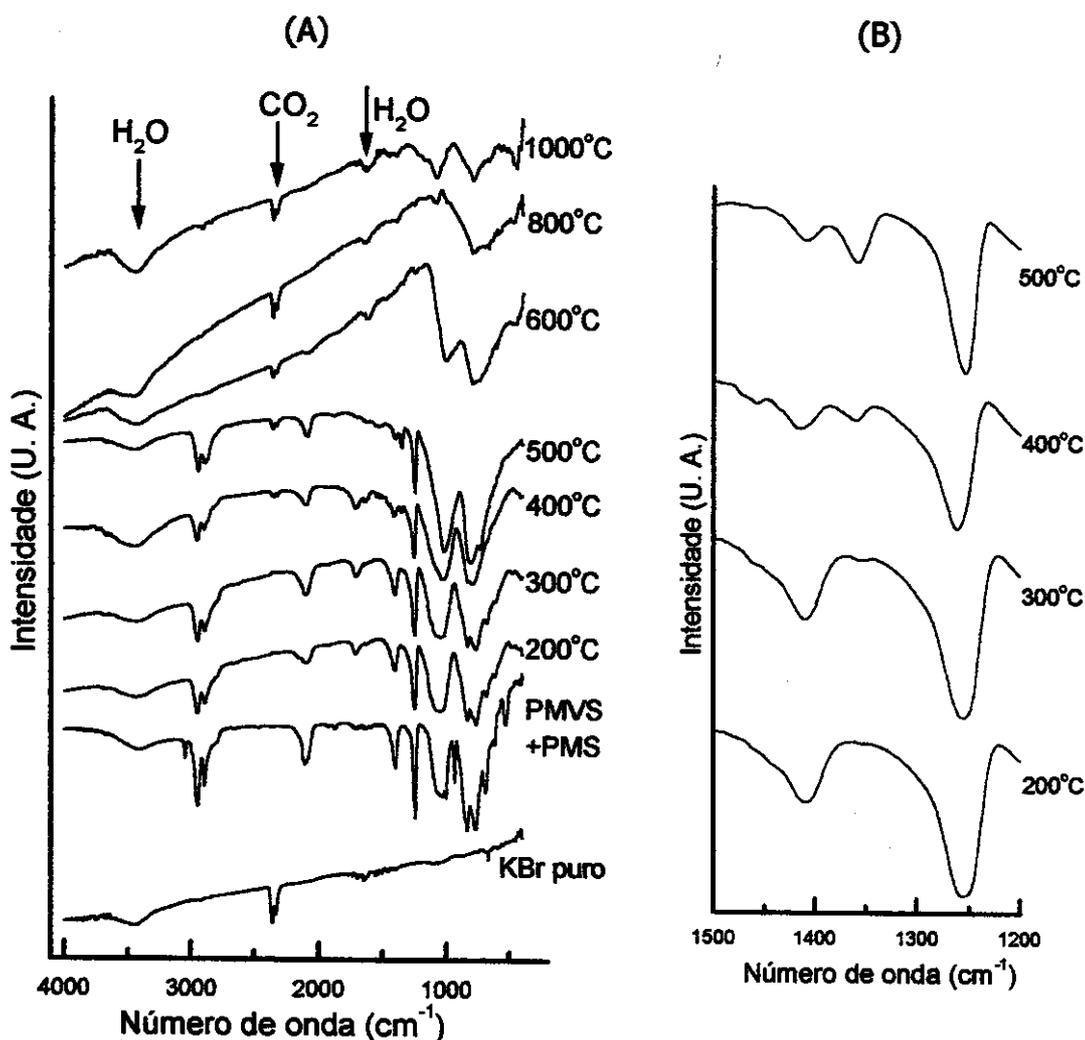


Figura 16 – (A) Acompanhamento da evolução da mistura M5 a SiC por FTIR; (B) ampliação da região entre 1200 e 1500cm⁻¹.

A partir da temperatura de 300°C, aparece um sinal a 1358 cm⁻¹ que se intensifica a 400 e 500°C. Esta banda é usualmente associada à formação de grupamentos Si-CH₂-Si¹²⁶, o que sugere a ocorrência do rearranjo de Kumada⁶⁰⁻⁶². Entre 500 e 600°C, a rede de polycarbossilano perde suas principais características orgânicas, iniciando o processo de desidrogenação e mineralização do material, restando apenas as bandas características dos estiramentos Si-O e Si-C, em 1016 e 801 cm⁻¹, respectivamente.

A Figura 17 ilustra a evolução polímero-cerâmica monitorada pela técnica de RMN no estado sólido de ¹³C (17A) e ²⁹Si (17B). Em ambos os casos foi utilizada a

técnica CP. Isto significa que as intensidades relativas dos picos não podem ser diretamente associadas à quantidade de Si em cada sítio. Neste caso, não foi possível analisar a amostra M5 curada a 200°C, pois esta apresentava-se como uma goma.

O RMN ¹³C da amostra M5-400 apresentou um pico largo, sugerindo a presença de grupos metila nos ambientes químicos $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3-\text{Si}\equiv$ ou $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-)\text{Si}\equiv$, em $\delta = -8$ ppm; de $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, ou $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$, em $\delta \sim 0$ ppm e de $-\text{CH}_2-$ ou $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-)$, em $\delta \sim 10$ ppm, sendo este último observado como um ombro¹²⁸⁻¹³¹.

Similarmente, no espectro de RMN ²⁹Si da amostra M5-400 observou-se: na região de -66 a-72 ppm, picos correspondentes a $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3-\text{Si}\equiv$; um ombro a -57 ppm associado a $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}\equiv$; um pico muito largo no qual se destaca um ombro a -34 ppm referente a grupos ($\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); máximos em -6 e -17 ppm, correspondentes aos grupos terminais $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ e Si em ambientes tetraédricos do tipo SiC₄ em 8 ppm¹²⁸⁻¹³¹.

Estes ambientes químicos são também representativos de outros similares, com deslocamentos químicos próximos, como por exemplo $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}\equiv$ e $\equiv\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2-)-\text{Si}\equiv$, e que não podem ser separados no espectro.

Como era esperado, em ambas as análises de RMN ¹³C e ²⁹Si, para M5-600 há uma grande simplificação no espectro, causada pelo início do processo de mineralização. Há então a formação de um pico principal centralizado a 13 e 0 ppm nos espectros de ¹³C e ²⁹Si, respectivamente. Com a pirólise a 1000°C, há um deslocamento de ambos os picos para 20 e - 8 ppm, respectivamente, o que indica aumento na organização do material com a temperatura. No entanto, estes valores encontram-se ainda um pouco distantes daqueles obtidos para SiC cristalino (com cristalitos variando entre 2 e 4 nm), que são de 23,7 e -17,2 ppm, respectivamente¹³⁵. O SiC obtido de M5-1000 não apresentou picos de difração característicos da formação de cristais, o que vai de encontro aos resultados

obtidos por RMN, que sugerem alta desorganização estrutural na cerâmica obtida.

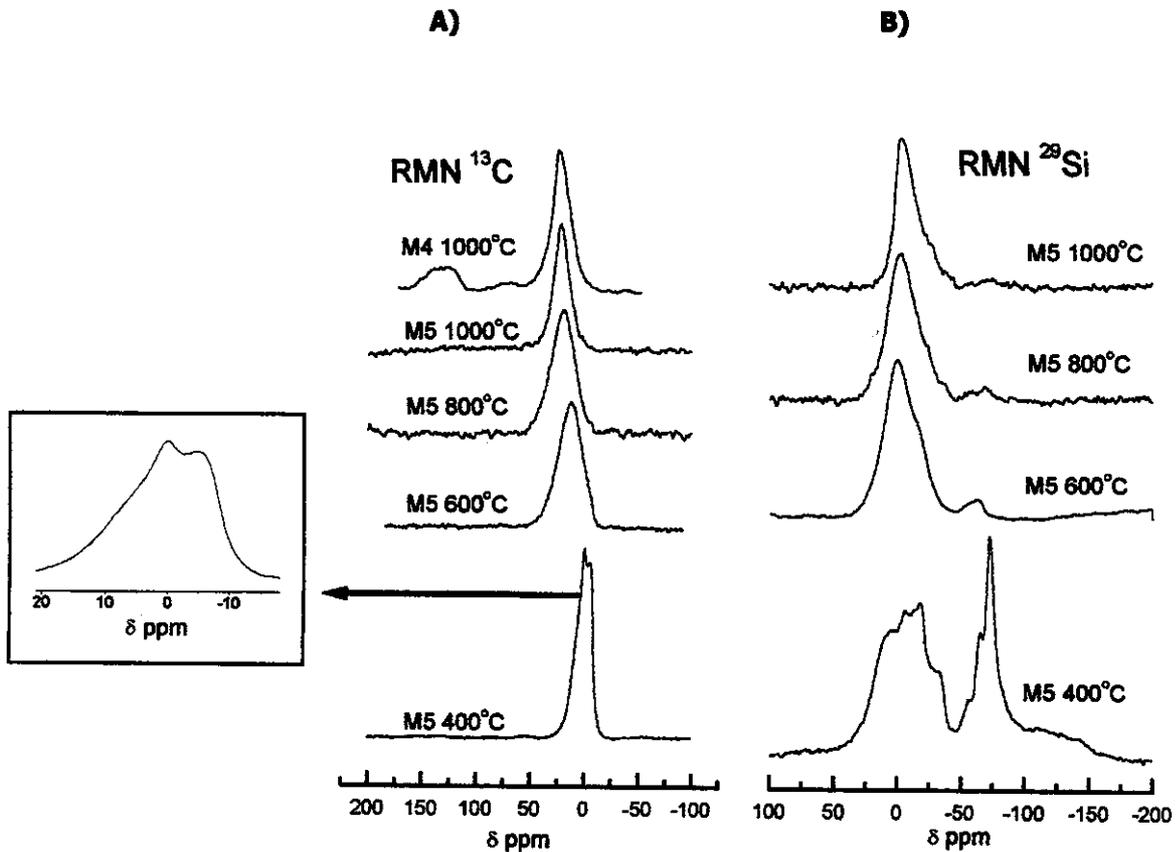


Figura 17 – Evolução de M5 à cerâmica, monitorada pela técnica de RMN CPMAS de ^{13}C e ^{29}Si . Ampliação de uma região da amostra M5 400°C no quadro à esquerda.

A comparação entre os espectros de RMN ^{13}C das amostras M4-1000 e M5-1000 corroboram com os valores obtidos nas correspondentes análises elementares, pois somente M4-1000, que possui 7,6% de C, apresenta pico característico de C livre, na forma de C grafitico, em $\delta = 130$ ppm.

A razão molar atômica entre C, H e Si determinada durante o processo de evolução da mistura M5 a SiC encontra-se na Figura 18. Pode-se observar que a partir de 200°C há uma diminuição acentuada das razões H/C e H/Si, enquanto

que a proporção C/Si decresce mais suavemente, permanecendo praticamente constante entre 400 e 600°C. Entre 600 e 800°C ocorre a perda total das características orgânicas das amostras, sendo que a razão C/Si diminui cerca de 56% com a pirólise, comparando-se esta proporção no polímero inicial e no SiC obtido. Durante o processo de pirólise a densidade passou de $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ no polímero para $\sim 3 \text{ g/cm}^3$ na cerâmica, sendo que a maior variação ocorreu entre 400 e 600°C, como pode ser visto na Figura 19. Pelo perfil da curva pode-se dizer que o material pode atingir densidades maiores se aquecido a temperaturas superiores a 1000°C, ou mantendo o material nesta temperatura por longos períodos de tempo.

A partir destes dados, foi possível definir quatro estágios de transformação da mistura polimérica M5 a SiC:

- de 25°C a 200°C – a formação da rede polimérica de PMS/PMVS através de reações de hidrossililação;
- de 200°C a 400°C – a ocorrência de rearranjos inter e intracadeias e a transformação do polissilano a policarbonossilano⁶⁰⁻⁶². Neste estágio ocorrem perdas significativas das características orgânicas da amostra;
- de 400°C a 800°C – a mineralização do material e o início da nucleação estrutural do SiC;
- de 800°C a 1000°C – o afinamento da absorção em 800 cm^{-1} , no espectro FTIR, associado à diminuição da largura à meia-altura dos picos nos espectros de RMN ¹³C e ²⁹Si, sugerem o início do estágio de organização do SiC amorfo. Sabe-se que a temperaturas maiores ocorre a cristalização do SiC em diversas estruturas cristalinas¹³⁶.

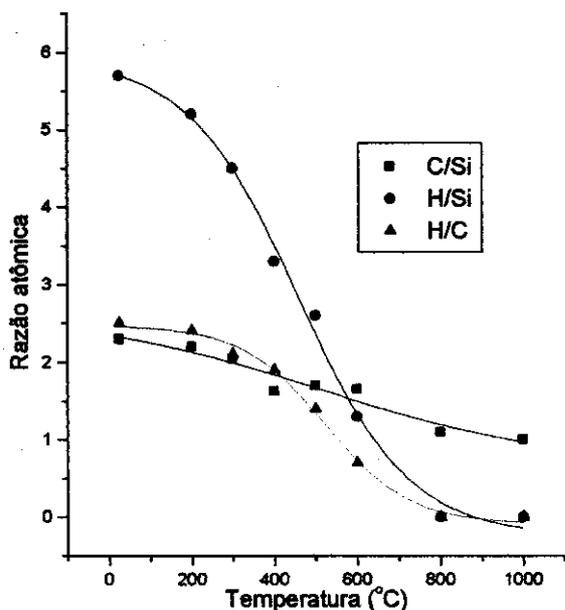


Figura 18–Razão molar atômica encontrada durante o processo de evolução de M5 a SiC, acompanhada por análise elementar.

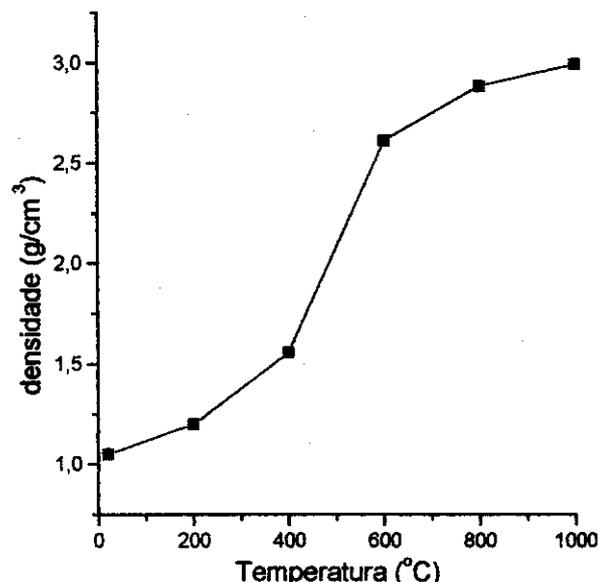
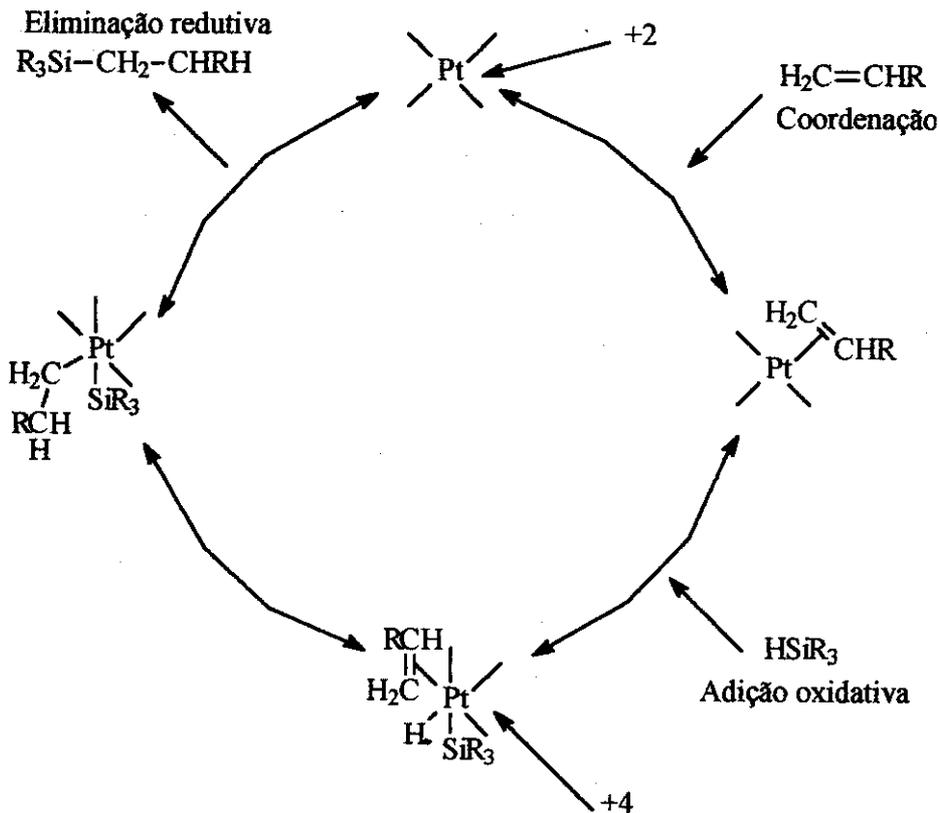


Figura 19 – Evolução da densidade na transformação de M5 a SiC.

IV.2.2 – Mistura polimérica de PMHS e D₄Vi¹⁰⁴

A estratégia de preparação da mistura polimérica de PMHS e D₄Vi precursora do oxicarbeto de silício, foi semelhante àquela descrita anteriormente para a obtenção do SiC. No entanto, por se tratar agora de polímeros relativamente estáveis à exposição ao ar, preparou-se os precursores via reação de hidrossililação, em presença de um catalisador de Pt⁺², à temperatura e atmosfera ambiente. Esta reação, que é favorecida nas condições empregadas, pode ser analisada pelo mecanismo proposto por Chalk-Harrod¹³⁷, baseado na adição oxidativa da ligação Si-H ao centro catalítico, inserção e eliminação redutiva do produto formado, sem que haja a formação de subprodutos, conforme apresentado a seguir:



Conforme descrito anteriormente, as misturas precursoras de SiC_xO_y foram preparadas em diferentes composições de PMHS e D₄Vi 50/50 (P1) até 97/3 (P6), em massa, sendo que estas correspondem a razões molares de ligações Si-H/Si-Vi de aproximadamente 1,5 em P1 e 50 em P6. Visando a preparação de peças moldadas destes precursores, para posterior conversão a SiC_xO_y, foi monitorada a velocidade de cura, para todas as misturas poliméricas utilizadas (P1 a P6). A Figura 20 apresenta um gráfico de tempo de cura em relação à razão em massa entre D₄Vi e PMHS. Pode-se notar que o tempo de cura foi proporcional à quantidade de D₄Vi. Nas misturas P4, P5 e P6 a reação de cura foi acompanhada de uma rápida liberação de grande quantidade de calor, devido à alta razão Si-H/Si-Vi, que contribui para uma diminuição do tempo de cura. Os corpos resultantes destas misturas apresentaram-se opacos e quebradiços. Para as misturas P1, P2 e P3 o tempo maior de cura, associado ao menor grau de reticulação, proporcionou a obtenção de peças transparentes e com características elastoméricas.

Após a pirólise das seis misturas precursoras sob atmosfera de argônio a 1000°C, seus produtos cerâmicos foram analisados pelas técnicas de análise elementar e fluorescência de raios-X. A partir destes dados foi possível obter a quantidade de Si e C nos produtos, em porcentagem molar, sendo então a quantidade de oxigênio presente estimada por diferença.

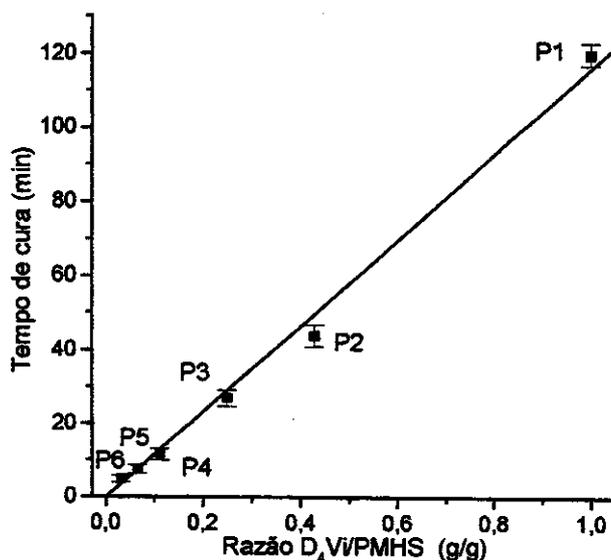


Figura 20 – Tempo de cura dos precursores a SiC_xO_y, catalisados por Pt⁺², em função da composição das misturas entre D₄Vi e PMHS.

Os ambientes químicos do Si em oxicarbeto de silício produzidos via pirólise de polissiloxanos, podem ser descritos pelos sítios SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄. Além destas espécies de Si, pode haver também a presença de C livre na forma de carbono grafitico, o qual confere ao SiC_xO_y a cor preta^{100,102,104}. Para a quantificação destas espécies nas amostras de SiC_xO_y produzidas, foram realizados experimentos de RMN MAS de ²⁹Si, utilizando-se uma seqüência de análise, conforme descrito no item III.4.2, que permitiu a análise quantitativa dos sinais. A deconvolução dos picos presentes nestes espectros foi realizada no programa ORIGIN™ 5.0. A Figura 21 apresenta os espectros RMN MAS de ²⁹Si dos produtos cerâmicos, bem como as correspondentes deconvoluções dos sinais. Sabendo-se que a cada pico é atribuído uma unidade formadora do SiC_xO_y, como descrito na

Tabela 8, calculou-se a composição real do SiC_xO_y com o auxílio das equações ali apresentadas^{104,138}.

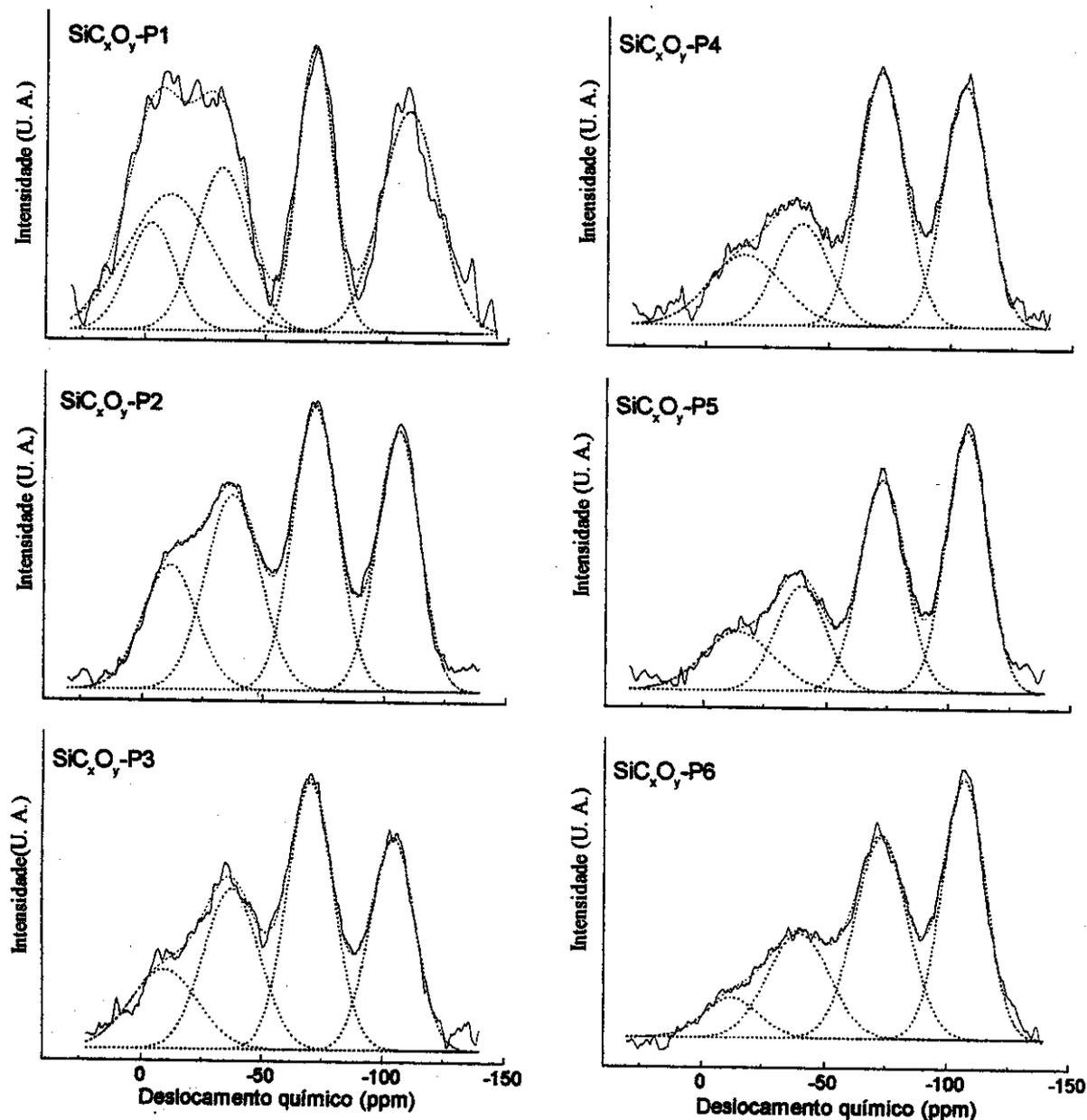


Figura 21 – Espectro de RMN MAS de ²⁹Si das amostras SiC_xO_y-P1 a SiC_xO_y-P6 e respectivas deconvoluções.

Tabela 8 – Deslocamentos químicos observados por RMN MAS de sítios de ²⁹Si no SiC_xO_y, e equações utilizadas no cálculo da composição real do produto.

Unidades formadoras	Sítios do Si	Deslocamento químico (ppm)
Q	Si(OSi) ₄	-104 a -109
T	Si(OSi) ₃ C	-70 a -73
D	Si(OSi) ₂ C ₂	-32 a -40
M	Si(OSi)C ₃	-3
C	SiC ₄	-10 a -16
$Si = Q + T + D + M + C$		
$C = T/4 + D/2 + 3M/4 + C$		
$O = 2Q + 3T/2 + D + M/2$		

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos por análise elementar (CHN) e por fluorescência de raios-X (Si) das misturas precursoras e do correspondente SiC_xO_y, bem como os resultados obtidos por RMN MAS de ²⁹Si. A partir da comparação destes foi possível calcular a quantidade de carbono que se encontra disperso no material cerâmico, na forma de carbono grafitico.

A amostra P1 apresentou a maior quantidade de carbono ligado ao Si dentre todas as amostras. Em qualquer ambiente químico, o Si encontra-se tetracoordenado, sendo que nesta amostra ele efetua aproximadamente 50% de suas ligações com o carbono. Este fato está diretamente relacionado às características dos precursores utilizados. Por apresentar a razão inicial entre grupamentos Si-H/Si-Vi=1,5, quase que a totalidade dos átomos de Si da mistura se encontra ligada a 2 átomos de carbono após a cura do precursor, mantendo-se esta proporção no produto cerâmico final. No outro extremo, o precursor P6 apresentou, após a sua pirólise, 1,06 ligações Si-C por átomo de Si. A relação inicial Si-H/Si-Vi=50 fez com que somente cerca de 6% dos átomos de silício da

mistura se apresentassem ligados a 2 átomos de carbono. É de se esperar portanto que entre as amostras obtidas, a SiC_xO_y-P1 seja a que apresente as melhores propriedades mecânicas², por estar mais próxima quimicamente ao SiC.

A quantidade de carbono livre mostrou-se independente da composição inicial do precursor, sendo de aproximadamente 70% em relação à quantidade total de carbono nas amostras.

O rendimento cerâmico das conversões precursor-SiC_xO_y, variou de 86% para P1 a 93% para P6. Estes valores foram obtidos diretamente da porcentagem final de resíduo da análise termogravimétrica efetuada em cada precursor, conforme ilustrado na Figura 22. Observou-se que o início do processo de perda de massa ocorreu no intervalo de 350 a 580°C.

Tabela 9—Composição dos precursores e dos SiC_xO_y obtidos após pirólise a 1000°C.

Precursor		Material cerâmico			número de Si-C ^C	Razão C/Si ^D	Carbono livre ^E (%)
Sigla	Composição	Sigla	Composição ^A	Composição ^B			
P1	SiOC _{2,22} H _{5,83}	SiC _x O _y -P1	SiO _{1,01} C _{1,59} H _{0,37}	SiO _{1,02} C _{0,49}	1,96	0,49	69
P2	SiOC _{2,00} H _{5,20}	SiC _x O _y -P2	SiO _{1,39} C _{1,30} H _{0,34}	SiO _{1,26} C _{0,37}	1,48	0,37	71
P3	SiOC _{1,69} H _{4,43}	SiC _x O _y -P3	SiO _{1,30} C _{1,32} H _{0,36}	SiO _{1,28} C _{0,36}	1,44	0,36	73
P4	SiOC _{1,50} H _{4,17}	SiC _x O _y -P4	SiO _{1,41} C _{1,14} H _{0,26}	SiO _{1,34} C _{0,33}	1,31	0,33	71
P5	SiOC _{1,28} H _{3,83}	SiC _x O _y -P5	SiO _{1,51} C _{1,20} H _{0,23}	SiO _{1,39} C _{0,31}	1,22	0,31	74
P6	SiOC _{1,41} H _{3,96}	SiC _x O _y -P6	SiO _{1,55} C _{0,98} H _{0,30}	SiO _{1,47} C _{0,26}	1,06	0,26	73

A – Composição obtida por análise elementar e fluorescência de raios-X.

B – Composição obtida por RMN de ²⁹Si.

C – Número de ligações Si-C por átomo de Si.

D – Razão C/Si calculada a partir dos dados de RMN de ²⁹Si.

E – Porcentagem em massa de carbono livre em relação à quantidade total de carbono presente.

As misturas P1 e P2 foram escolhidas para o estudo da evolução da rede de siloxano a material cerâmico por apresentarem as maiores proporções de ligações Si-C no produto, bem como pela maior facilidade de controle das correspondentes

velocidades de cura. A Figura 23 apresenta a evolução da mistura P2 a oxicarbeto de silício, acompanhada por FTIR, sendo este comportamento semelhante ao observado também para P1. Na amostra inicial P2, na ausência do catalisador de Pt⁺², pode-se observar os picos referentes aos grupos vinila do D₄V, (ν C-H em 3055 cm⁻¹ e ν C=C em 1596cm⁻¹), e Si-H do PMHS (ν Si-H em 2167 cm⁻¹). Após a cura com Pt⁺² por 24 horas à temperatura ambiente (espectro P2-20), ocorreu o desaparecimento dos picos característicos da vinila, e a diminuição na intensidade do pico de Si-H. Experimentos de calorimetria diferencial de varredura revelaram que a quantidade de calor liberada no processo de cura da mistura P1, com o catalisador de Pt⁺² adicionado no início da análise, foi de 527 J/g (Figura 24a). No entanto, para a mistura P1 já curada (24 h de cura com catalisador de Pt⁺², à temperatura ambiente) houve a evolução de 300 J/g de calor, atribuído provavelmente a reações pós-cura induzidas termicamente (Figura 24b). O excesso de grupos Si-H evidenciado por FTIR favorece estas reações.

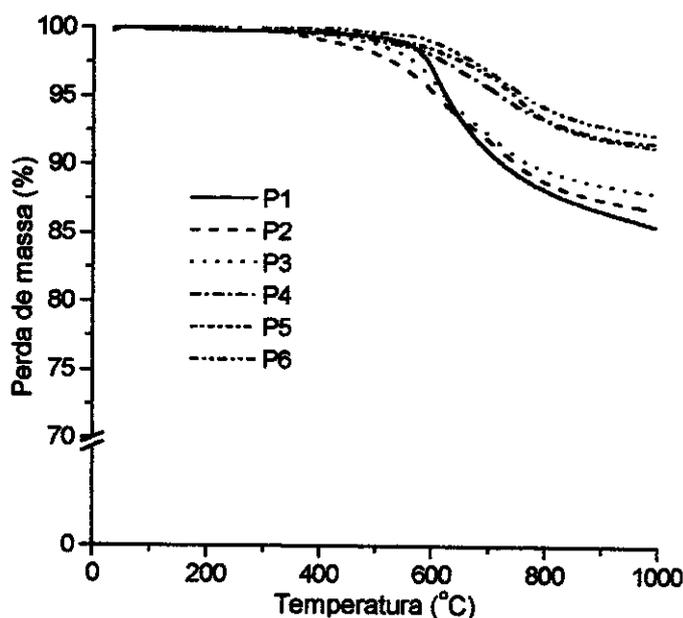


Figura 22 – Perda de massa em função da temperatura das misturas P1 a P6.

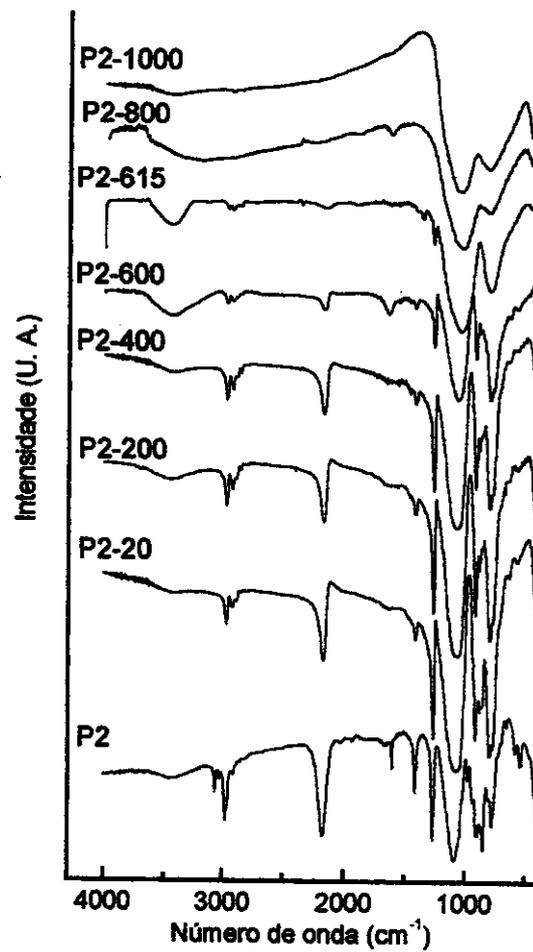


Figura 23 – Evolução da mistura P2 a SiC_xO_y acompanhada por FTIR.

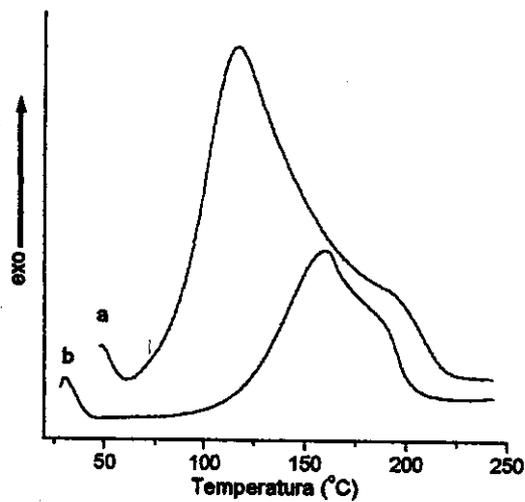


Figura 24 – Curvas de DSC da mistura P1 (a) com catalisador de Pt⁺² adicionado no momento da análise, e (b) da mesma mistura após 24 h de cura.

A análise dos espectros de FTIR, associada ao estudo da evolução de P1 a SiC_xO_y, efetuado por RMN CP MAS de ²⁹Si e ¹³C, Figuras 25 e 26, respectivamente, e aos resultados das medidas de densidade, Figura 27, fornecem informações detalhadas sobre o processo da conversão polímero-cerâmica.

No espectro de RMN de ²⁹Si, as amostras P1-200 a P1-600 apresentaram dois sítios de Si, C₂SiO₂ a -20 ppm e C(H)SiO₂ a -37 ppm. No entanto, pode-se observar uma diminuição gradual da intensidade relativa do sinal a -37 ppm com o aumento da temperatura, o que está de acordo com as observações anteriores, sobre a participação dos grupos Si-H no processo de reticulação do polímero, induzido termicamente. Nesta mesma faixa de temperatura, no espectro de RMN de ¹³C, existem dois sinais a 0,8 e 8,8 ppm, característicos de CH₃ e de CH₂, respectivamente, além de dois outros de intensidade muito baixa a 132 e 137 ppm para P1-200, característicos de grupos vinila remanescentes no material. Além do desaparecimento destes últimos sinais, não foi possível detectar outras mudanças no material na faixa de 400 a 600°C. As medidas de densidade para P1 também não mostraram variações significativas de valores da temperatura ambiente até 400°C, havendo um pequeno acréscimo em P1-600. Desta maneira, todas as análises efetuadas indicam que o processo principal de perda de massa da rede polimérica se dá na faixa de temperatura entre 600 e 615°C. Na análise por FTIR, a amostra P2-615 apresentou as absorções características de grupos orgânicos com intensidades bastante fracas, enquanto ocorre um alargamento da banda referente ao estiramento Si-C a aproximadamente 800cm⁻¹, devido à presença de diferentes sítios constituídos por estas ligações. Essa conversão é melhor visualizada nos espectros de RMN de ²⁹Si e ¹³C. Na amostra P1-615 surgem sinais largos característicos do oxicarbeto de silício, a 2 ppm (C₃SiO), a -18 ppm (C₂SiO₂), a -64 ppm (CSiO₃) e a -100 ppm (SiO₄), enquanto que ocorre a coalescência dos picos característicos de CH₂ e CH₃ em um único sinal largo entre 0 e 25 ppm, no espectro de ¹³C. Além disso, ocorreu neste último o aparecimento do sinal a 132 ppm característico de carbono grafite, além de bandas laterais deste

sinal, quando também observou-se a mudança de cor da amostra P1-600 de branca para marrom em P1-615.

O valor de densidade apresentou também um grande aumento nesta faixa de temperatura. Finalmente, todas as análises realizadas na amostra P1-800 indicam ser esta de características totalmente inorgânicas.

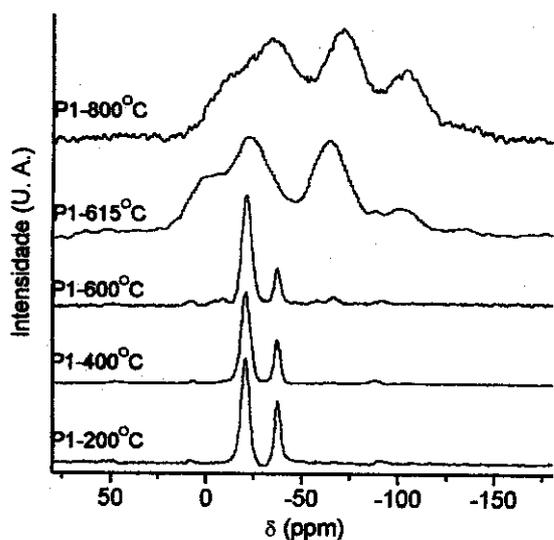


Figura 25 – Espectros RMN CP MAS ²⁹Si de P1 a diferentes temperaturas.

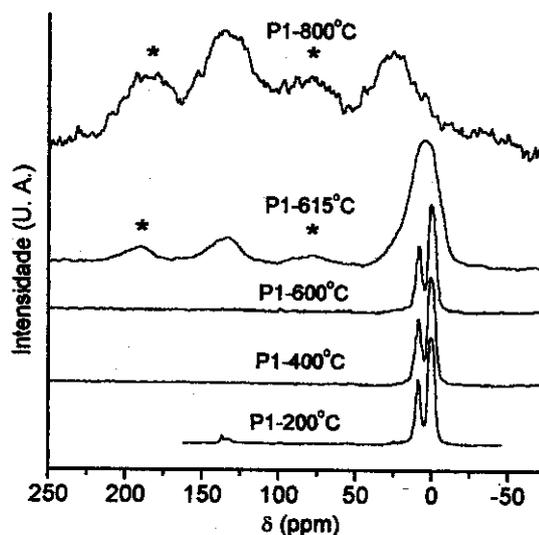


Figura 26 – Espectros RMN CP MAS ¹³C de P1 a diferentes temperaturas.

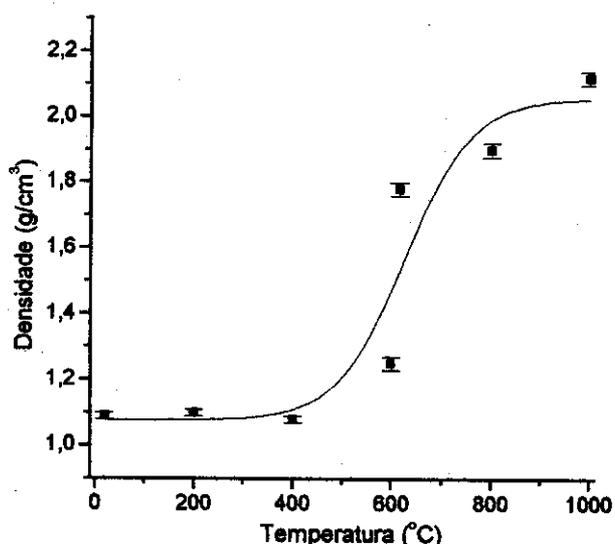


Figura 27 – Evolução do precursor P1 a oxycarbeto de silício acompanhado por medidas de densidade.

Os resultados das análises elementares e de fluorescência de raios-X efetuadas durante a evolução da amostra P2 a oxicarbeto de silício, também concordaram com as observações já efetuadas.

Tabela 10 – Resultados das análises elementar e de fluorescência de raios-X obtidos para o precursor P2 aquecido a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Composição (% em massa)				
	Carbono	Hidrogênio	Silício	Oxigênio	Si + O
20	32.80±0.35	7.13±0,07	38.23±0,42	21.84±0,42	60.07±0,42
200	31.04±0,70	6.53±0,23	-	-	62.43±0,93
400	31.73±0,75	6.64±0,02	-	-	61.63±0,77
600	26.75±1,34	3.25±0,16	-	-	70.00±1,50
800	23.46±0,45	1.06±0,03	-	-	75.48±0,48
1000	23.69±1,87	0.52±0,18	42.20±4,30	33.59±4,30	75.79±4,30

Entre 20 e 400°C, a composição elementar do produto não apresentou variação significativa, enquanto que a partir de 600°C houve um decréscimo acentuado na % de C e H, justificada pelo processo de mineralização do material.

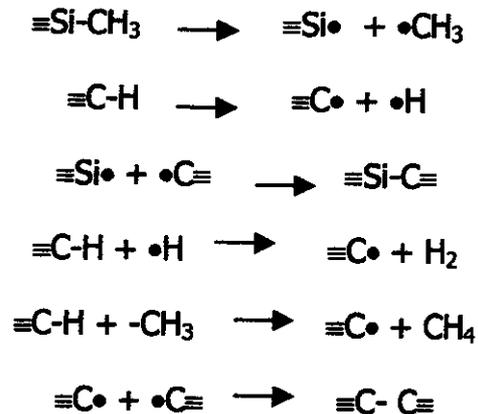
Na transformação do polímero à cerâmica, pode-se admitir a contribuição de dois processos:

- O primeiro deles envolvendo reações de redistribuição entre as ligações Si-O e Si-C, gerando os cinco diferentes sítios para o átomo de Si presentes no SiC_xO_y^{97,104,139,140}, conforme observado a T>600°C:



onde M=C₃SiO, D=C₂SiO₂, T=CSiO₃, Q=SiO₄ e C=SiC₄.

- O segundo correspondendo à evolução de metano e hidrogênio a T>400°C e a formação de carbono grafitico, que sugerem a presença de reações radicalares durante o processo de reorganização e ceramização do material, como descrito a seguir^{95,103,104,141}:



O difratograma de raios-X do oxicarbeto de silício, obtido na pirólise a 1000°C do precursor P1, apresentou dois halos amorfos, entre 15 e 40° e entre 55 e 80° (Figura 28). No entanto, quando este foi submetido à pirólise a 1200°C (SiC_xO_yP1-1200), percebeu-se o início da formação dos picos correspondentes às difrações características do β-SiC a 35,6° (111), 60,2° (220) e 71,8° (311) (2θ)¹⁴². Além disso, um sinal largo com máximo a aproximadamente 22° revela a formação de sílica amorfa¹⁴³. Com o aumento da temperatura os picos característicos de β-SiC tornaram-se mais intensos e finos, revelando então um aumento da cristalinidade do produto e do tamanho dos cristais presentes. Em SiC_xO_yP1-1400 observa-se um pico fino a 22° que se torna muito intenso na amostra pirolisada a 1600°C, o qual está associado à formação de cristobalita¹⁴³, gerada por reações de redistribuição, conforme já descrito anteriormente. A análise destas mesmas amostras pela técnica de FTIR (Figura 29) mostrou que houve um aumento na intensidade e uma diminuição na largura das bandas de absorção características dos estiramentos Si-O (1075 cm⁻¹) e Si-C (800 cm⁻¹), o que também caracteriza as reações de redistribuição que ocorrem na fase SiC_xO_y, com a formação de SiC e SiO₂.

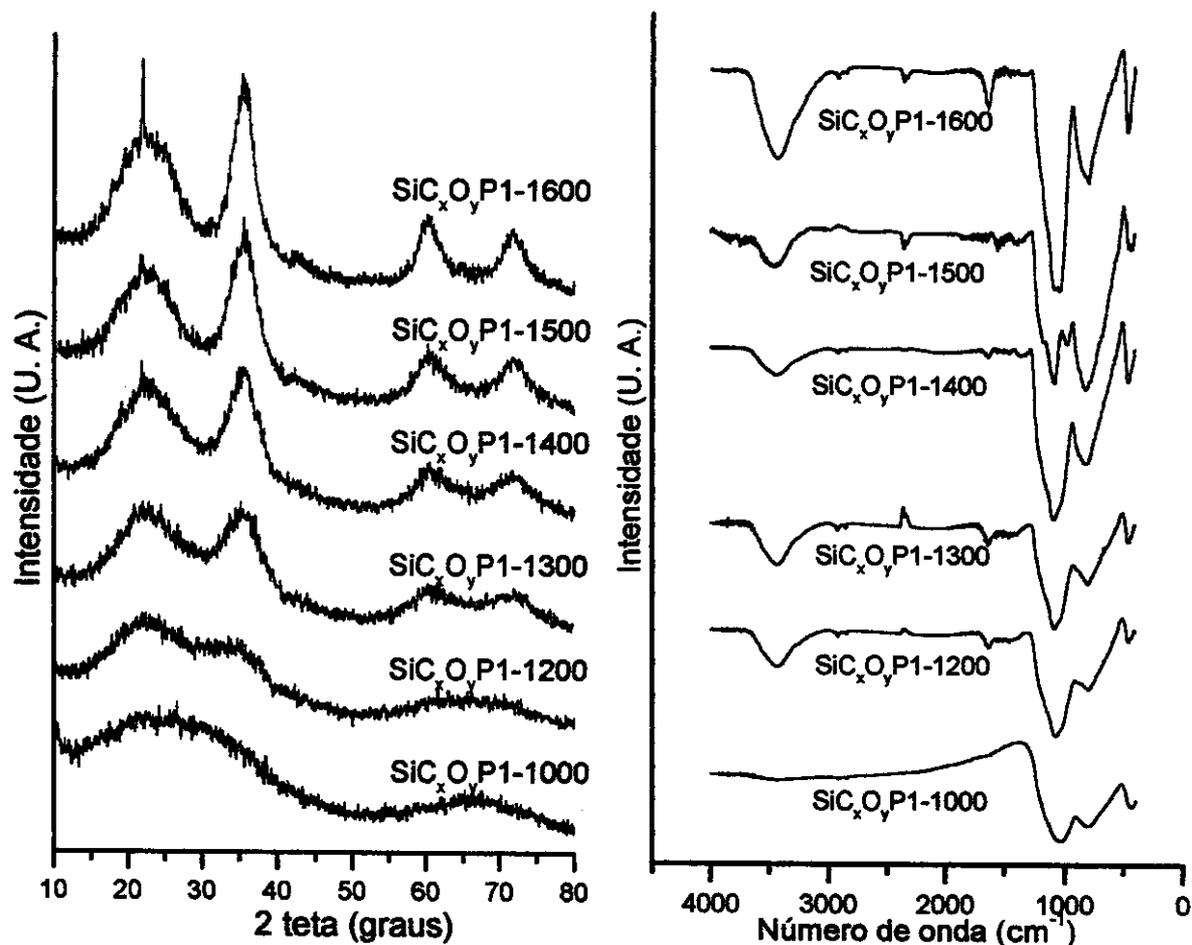


Figura 28 - DRX da amostra SiC_xO_yP1 pirolisada à temperaturas entre 1000° e 1600°C. Figura 29-Evolução da amostra SiC_xO_yP1 acompanhada por FTIR.

O tamanho médio dos cristais de β-SiC nas amostras SiC_xO_yP1-1200 a SiC_xO_yP1-1600, foi estimado pela equação de Scherrer¹⁴⁴, através da medida da largura à meia altura da reflexão a 35,6°, pela equação:

$$D=0,94\lambda/\varepsilon_{1/2}\cos\theta$$

Onde: D é o tamanho médio dos cristais (\AA); λ é o comprimento de onda da radiação ($1,5481\text{\AA}$); θ é o ângulo da reflexão utilizada (graus) e $\epsilon_{1/2}$ é a largura à meia altura da reflexão (radianos).

Estes valores encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores do tamanho médio dos cristais de β -SiC nas amostras SiC_xO_yP1-1200 a 1600 calculados pela equação de Scherrer¹⁴⁴.

Amostra	SiC _x O _y P1-1200	SiC _x O _y P1-1300	SiC _x O _y P1-1400	SiC _x O _y P1-1500	SiC _x O _y P1-1600
diâmetro médio (nm)	2,9	3,9	4,1	4,6	5,6
crescimento (%)	-	34	41	55	93

Deste modo, os nanocristais de β -SiC aumentaram de tamanho proporcionalmente ao aumento da temperatura de pirólise, chegando próximo a um acréscimo de 100% à 1600°C, em relação ao valor observado a 1200°C.

IV.3 – COMPÓSITOS

IV.3.1 - Compósitos C-C/SiC

A primeira etapa do processo de obtenção do compósito C-C/SiC foi a infiltração da mistura M5, constituída dos polímeros PMS e PMVS, no laminado de C-C. Esses polímeros apresentam uma alta viscosidade, sendo então necessário a utilização de solvente para garantir a formação de uma solução com viscosidade adequada à infiltração da mistura polimérica no laminado. Após esta etapa, procedeu-se a pirólise, sendo que a reticulação dos polímeros ocorreu através da reação de hidrossililação induzida termicamente, com velocidade máxima de reação por volta de 180°C. Durante o período inicial de aquecimento, anterior à formação da rede polimérica rígida, pode haver um escoamento da mistura M5 promovido pela ação da gravidade e pela evaporação do hexano, resultando no aumento da quantidade do polímero num dos lados do compósito. Isto pode ocorrer aleatoriamente, nos ciclos de infiltração-pirólise, para uma ou outra face do compósito a ser produzido. Desta maneira, analisou-se através da microsonda de raios-X, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, a relação entre a intensidade do pico de emissão do Si, a 1,74 eV, correspondente à emissão de sua banda K α , e a do pico de emissão do ouro uniformemente depositada sobre o compósito por "sputtering", a 2,12 eV correspondente à emissão de sua banda M α , conforme mostrado na Figura 30. Esse procedimento foi efetuado variando-se a posição de análise do compósito de A a B, ou seja, na direção perpendicular do trançado bidirecional das fibras, onde foi efetuado o corte, como esquematizado na Figura 31.

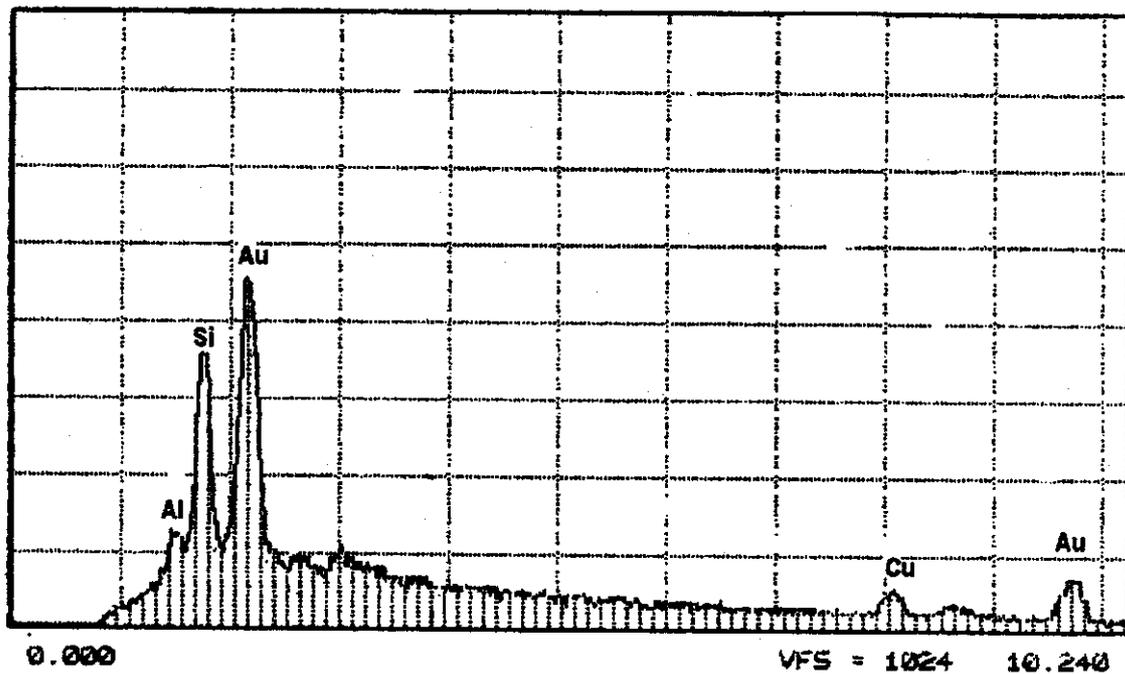


Figura 30 - Perfil da curva obtida pela técnica de EDS, na superfície do corte, do compósito C-C/SiC, numa posição aleatória entre A e B.

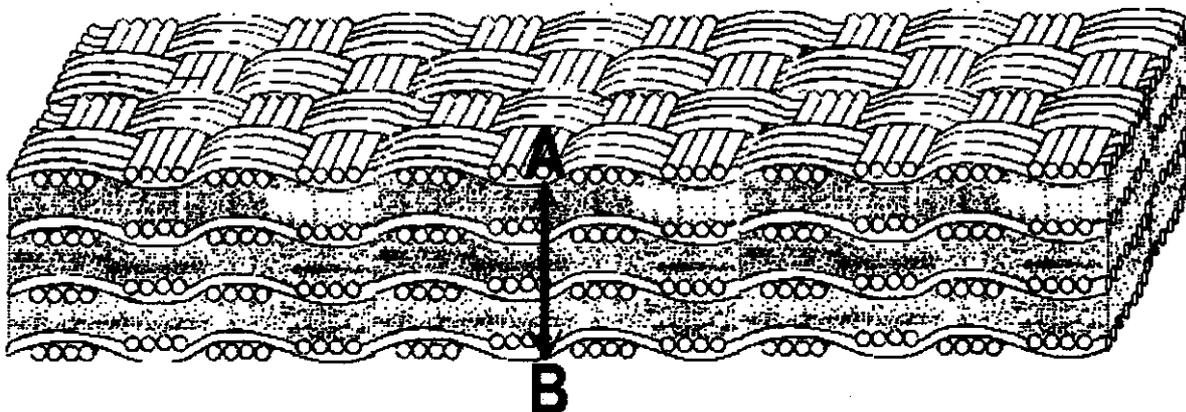


Figura 31 - Regiões onde foram efetuadas as análises por microsonda de raios-X no compósito C-C/SiC.

Como já descrito anteriormente, durante os ciclos de infiltração-pirólise efetuados, as amostras foram aleatoriamente orientadas, isto é, a solução poderia fluir no interior do compósito sob a ação da gravidade, de A para B, ou vice-versa.

Os resultados obtidos das razões Si/Au, para três amostras distintas de compósito C-C/SiC encontram-se na Figura 32. Pode-se observar que em todas as amostras houve a formação de um gradiente de concentração de Si, que aumentou na direção de um dos lados do laminado. Este efeito pode ser atribuído ao escoamento da mistura polimérica na etapa anterior ao processo de cura e pirólise, provocando consequentemente um gradiente de material cerâmico no interior do compósito C-C/SiC.

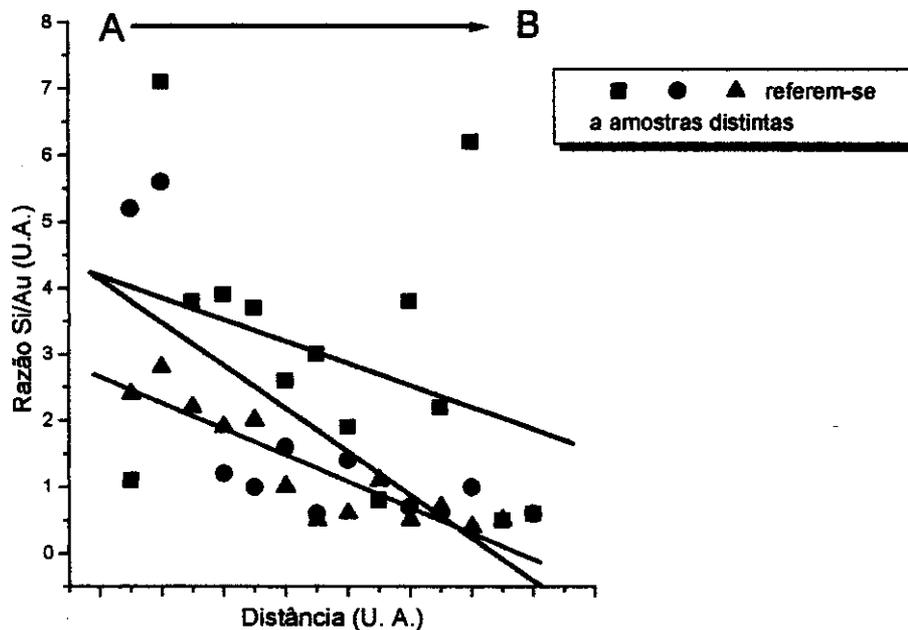


Figura 32 - Variação da relação Si/Au ao longo de três compósitos C-C/SiC.

Na Figura 33A está mostrada uma micrografia, obtida por SEM com aumento de 200X, da superfície do corte do compósito C-C puro, onde pode ser observado a disposição das fibras de carbono no tecido, perpendiculares entre si. Num aumento maior, de 1500X, Figura 33B, ficou evidente a falta de uniformidade no arranjo das fibras de carbono, gerando diferenças no volume de espaços vazios entre estas. Estes defeitos podem também justificar o acúmulo irregular da fase cerâmica no compósito C-C/SiC.

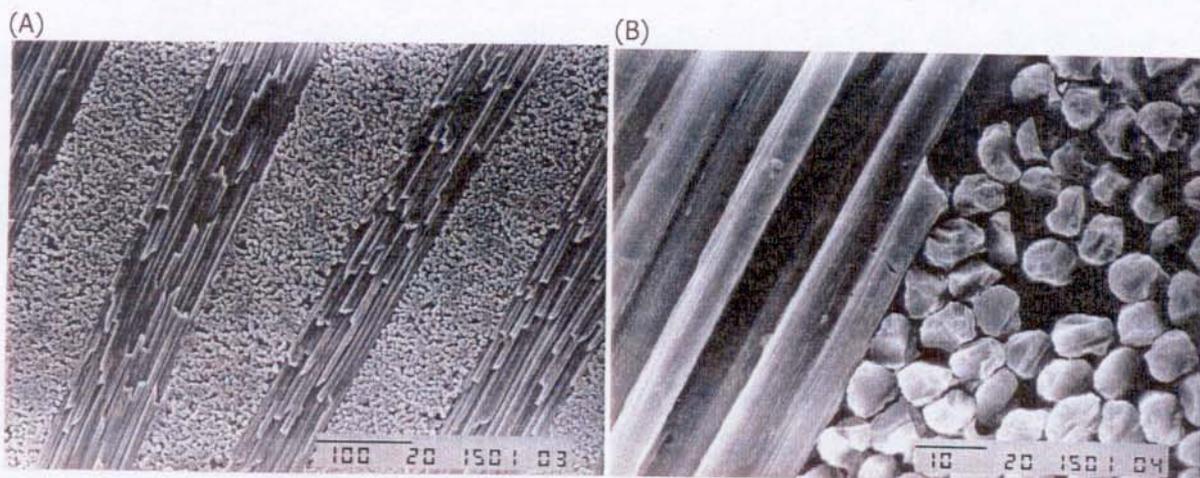


Figura 33 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C puro. (A) aumento de 200X, (B) aumento de 1500X.

O compósito C-C/SiC produzido após cinco ciclos de infiltração da mistura polimérica no laminado de C-C e de pirólise apresentou ganho de massa de 19%, o que pode ser justificado pelo preenchimento dos espaços vazios entre as fibras, e pelo recobrimento da superfície destas pela fase cerâmica de SiC. Micrografias da superfície do compósito obtido após dois e cinco ciclos de infiltração/pirólise encontram-se na Figura 34, (A) e (B), respectivamente. Na micrografia A é possível visualizar a presença do recobrimento cerâmico na superfície das fibras, nas duas direções de fibras que formam o laminado. Na micrografia B, observa-se um aumento na espessura da camada de SiC recobrindo as fibras. Em ambos os casos houve a formação de trincas na matriz cerâmica, provenientes da contração que ocorre na pirólise do polímero, e das várias etapas de aquecimentos e resfriamentos do processo. Desta maneira, a utilização de cinco ciclos consecutivos de infiltração da mistura precursora M5 no laminado de C-C, seguida de pirólise, foi importante para minimizar a presença dos espaços vazios entre as fibras e também os gerados nas trincas, levando à proteção e ao isolamento do laminado C-C.

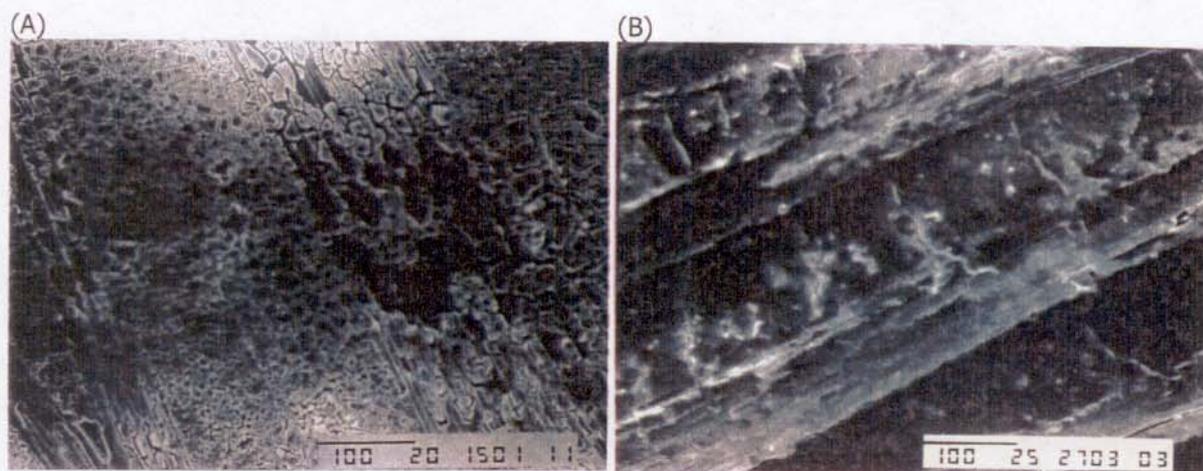


Figura 34 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do compósito C-C/SiC. (A) produzido após 2 ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 200X); (B) produzido após 5 ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 200X).

A distribuição da matriz cerâmica no compósito de C-C/SiC foi também analisada por microscopia eletrônica de varredura, através da técnica de EDS, utilizando-se o sinal correspondente à emissão do Si a 1,74 eV. Nas Figuras 35A e 35B são apresentadas as micrografias correspondentes a um mesmo campo de observação da superfície de um corte realizado no compósito, obtido por cinco ciclos de infiltração/pirólise, sendo a primeira imagem formada por elétrons secundários e a segunda por raios-X característicos ao EDS. Nesta última, as regiões em branco são correspondentes ao SiC.

Utilizando-se uma amostra similar do mesmo compósito fez-se um ensaio termo-oxidativo a 1000°C sob atmosfera ambiente. Com isso, as fibras de carbono expostas no corte foram oxidadas, restando somente a matriz de SiC. As micrografias obtidas do corpo resultante encontram-se nas Figuras 36A e 36B. Em ambas observa-se a presença da matriz cerâmica que envolviam as fibras de carbono. No entanto, a distribuição desta matriz não é uniforme, devido basicamente à falta de uniformidade na distribuição dos espaços vazios existentes entre as fibras de carbono, conforme anteriormente discutido.

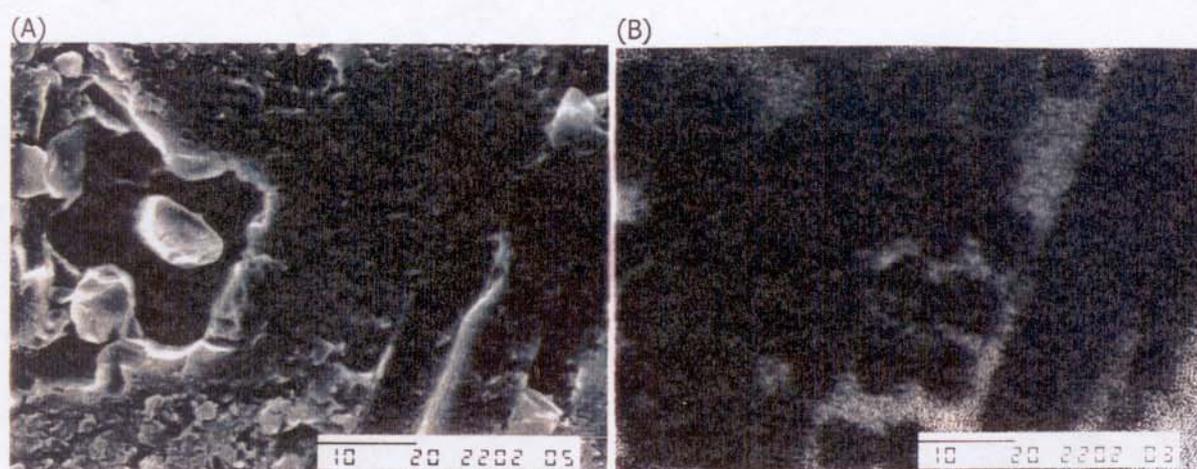


Figura 35 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C/SiC, produzido por cinco ciclos de infiltração/pirólise (aumento de 2000X): (A) imagem de elétrons secundários; (B) mapeamento de raios-X do Si.

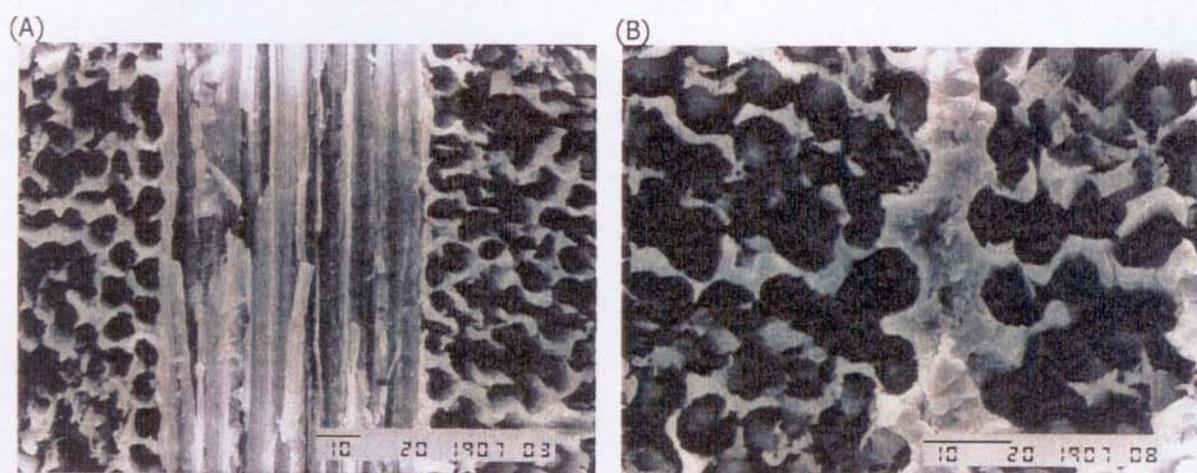


Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de um corte do compósito C-C/SiC produzido por cinco ciclos de infiltração/pirólise, seguido de tratamento termo-oxidativo sob atmosfera ambiente a 1000°C. (A) Aumento de 1000X; (B) aumento de 2500X.

A resistência termo-oxidativa dos compósitos C-C/SiC, obtidos após cada ciclo de infiltração/pirólise, foi avaliada em experimentos desenvolvidos no forno do equipamento de TGA, sob fluxo de ar sintético, com uma velocidade de aquecimento de 50°C/min. As curvas de perda de massa em função da temperatura encontram-se na Figura 37. Pode-se notar que o compósito C-C

perdeu ao final do processo de oxidação a 1000°C, 55% de sua massa, enquanto que o C-C/SiC obtido após cinco ciclos de infiltração/ pirólise apresentou apenas 22% de perda de massa. O início da perda de massa nos compósitos C-C/SiC ocorreu a temperaturas superiores que a observada para o laminado de C-C, evidenciando assim o efeito protetor da fase cerâmica, a qual atuou como barreira à infiltração do oxigênio às fibras de carbono.

Outro modo de se avaliar a resistência termo-oxidativa dos compósitos é pela comparação entre a massa de SiC ganha após cada ciclo de infiltração/ pirólise, e a perda de massa observada nos experimentos de oxidação anteriormente descritos, à temperatura de 900°C, conforme ilustrado na Figura 38. Pode-se notar um aumento significativo na resistência termo-oxidativa do compósito após o primeiro ciclo de infiltração/pirólise. Esta resistência aumenta gradativamente nos ciclos consecutivos. Com um ganho de massa de 19% ao final dos cinco ciclos de infiltração/pirólise, passou-se de uma perda de massa de 48% no compósito C-C puro para apenas 9% no compósito final de C-C/SiC, ou 10,7%, descontando-se o ganho de massa com o SiC produzido *in situ*.

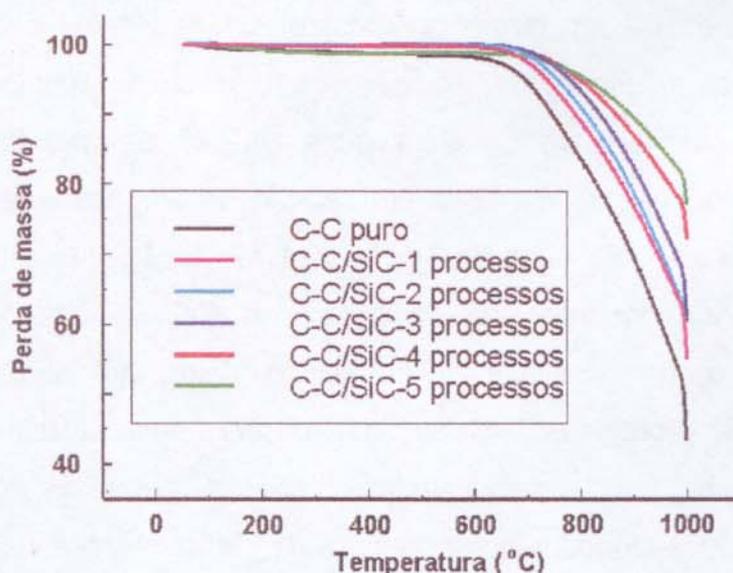


Figura 37 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para os compósitos C-C/SiC, submetidos ao aquecimento com velocidade de 50°C/min, sob fluxo de ar sintético.

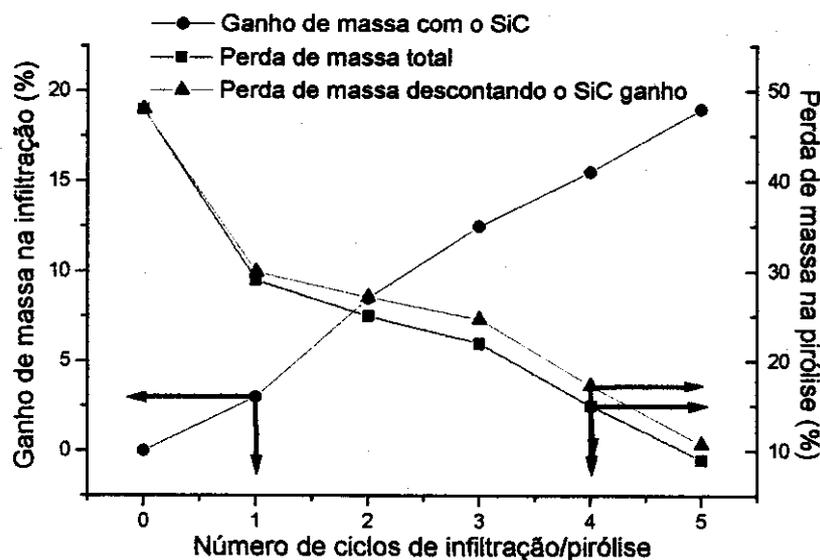


Figura 38 - Gráfico de ganho e perdas de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise, para os compósitos C-C/SiC, submetidos à oxidação sob fluxo de ar sintético a 900°C.

A resistência termo-oxidativa dos compósitos C-C/SiC também foi avaliada através de experimentos isotérmicos, sob fluxo de ar sintético à temperatura de 700°C no forno do analisador termogravimétrico. Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se na Figura 39. Pode-se notar um aumento significativo na resistência termo-oxidativa para os compósitos C-C/SiC e uma diminuição da velocidade máxima de perda de massa em relação ao laminado de C-C. Neste último, a velocidade máxima de perda de massa foi de 1,6 %/min, a qual foi atingida rapidamente, enquanto que no compósito C-C/SiC esse valor foi de apenas 0,6 %/min, o qual foi alcançado em tempo maior, indicando que grande parte das fibras estão protegidas da oxidação. Na curva de velocidade de perda de massa do compósito C-C observa-se dois pontos de máximo, os quais provavelmente estão relacionados aos dois tipos de carbono presentes, o carbono da fibra e o da matriz.

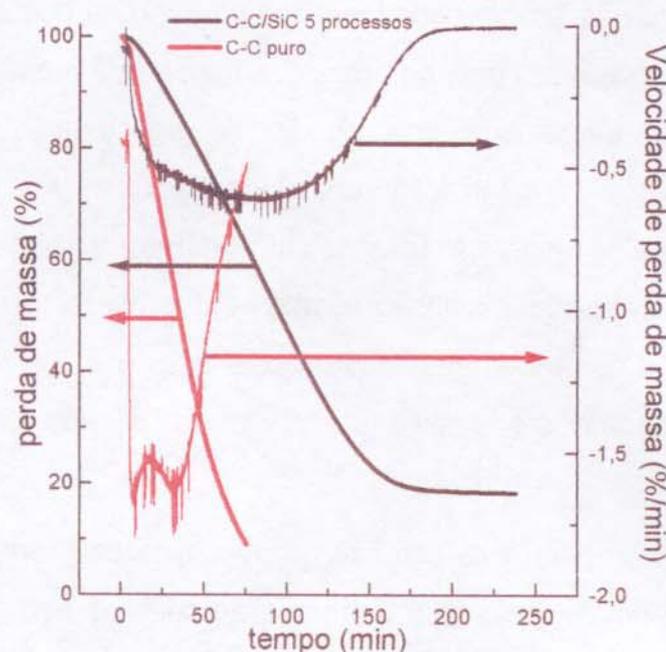


Figura 39 - Gráfico da perda de massa e da velocidade de perda de massa em função do tempo, para as amostras dos compósitos C-C e C-C/SiC, submetidas à isoterma de 700°C, sob fluxo de ar sintético.

Um fator importante a ser considerado nos ensaios de oxidação é o intervalo de temperatura monitorado. É conhecido que a temperaturas abaixo de aproximadamente 700°C, a velocidade da reação de oxidação da fibra de carbono é controlada pela reação do oxigênio com sítios ativos da superfície da fibra¹⁴⁵. A temperaturas maiores, a etapa limitante da velocidade de oxidação é a difusão do oxigênio através das camadas da estrutura gráfica das fibras de carbono¹⁴⁶. Nestas condições, isto faz com que a velocidade de oxidação se torne muito dependente do ambiente de análise bem como do fluxo do gás oxidante. Desta maneira, a resistência termo-oxidativa de outras amostras estudadas neste trabalho foi analisada utilizando-se este último procedimento, ou seja, a oxidação sob isoterma de 700°C.

Além da resistência termo-oxidativa dos compósitos C-C/SiC, outro fator importante para a caracterização destes materiais são as suas propriedades

mecânicas. Sabe-se que as propriedades estruturais de compósitos formados por fibras contínuas são controladas pela natureza das fibras e da matriz, da geometria das fibras, da interface, e pela existência, ou não, de espaço vazio no material. No caso dos compósitos C-C, a contração observada na conversão de polímero a cerâmica é agravada pelos múltiplos ciclos de aquecimento-resfriamento, devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre fibras e matriz, podendo levar a trincas, com comprometimento das propriedades mecânicas dos mesmos. Estas propriedades podem ser avaliadas através de ensaios de resistência à compressão ou à flexão.

O ensaio utilizado para a caracterização mecânica dos compósitos C-C/SiC foi o de resistência à flexão, pelo qual também se pode determinar o módulo de flexão. Este último pode ser entendido de maneira simplificada, como a resistência do material à deformação, sendo obtido pelo diagrama de esforço (força aplicada) em função da deformação do material. Esse ensaio consome pouco material, é executado de maneira simples, e permite efetuar comparações entre os diferentes compósitos preparados.

O dispositivo básico para o ensaio em questão é constituído de dois apoios metálicos e uma punção que pressiona o material sob ensaio. O conjunto é mostrado esquematicamente na Figura 40. Previamente ao ensaio, defini-se as dimensões do corpo de prova do material e do vão de suporte, sendo esta última função da espessura da amostra (relação vão/espessura). A relação vão/espessura adequada para o compósito C-C/SiC é de 25², ou seja, se a amostra apresenta espessura de 2,0 mm, o seu vão útil deve ser de no mínimo 50 mm. O equipamento de ensaio utilizado fornece um gráfico de força aplicada ao material em função da deflexão do mesmo até o ponto de ruptura. As expressões que convencionalmente permitem calcular a resistência à flexão e o módulo de flexão são as seguintes:

$$\sigma_{flex} = 1,5 L S / w d^2$$

$$E_{flex} = L S^3 / 4 D w d^3$$

Onde:

- σ_{flex} é a resistência à Flexão (Pa);
 L é a carga máxima na ruptura (N);
 S é o vão útil (m);
 w é a largura (m);
 d é a espessura (m);
 E_{flex} é o módulo de Flexão (Pa);
 D é a deflexão no ponto médio da amostra na carga máxima de ruptura (m).

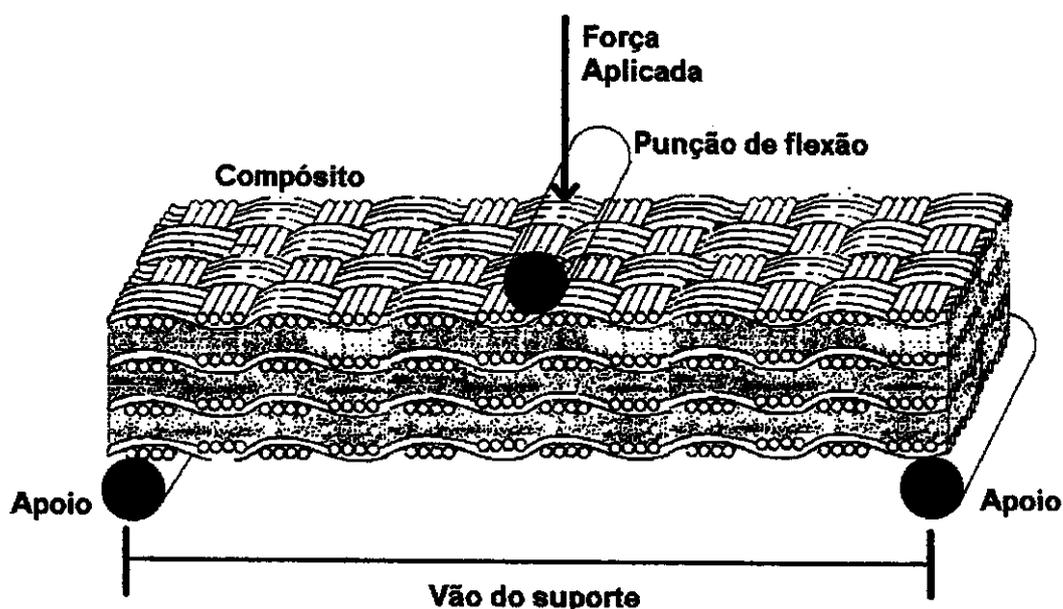


Figura 40 - Dispositivo básico para o ensaio de resistência à flexão.

Amostras originais do laminado de C-C sofreram fratura frágil no ensaio de flexão e valores de resistência à flexão de $92,0 \pm 24$ MPa e de módulo de flexão de $45,5 \pm 5$ GPa, com valor de deflexão no ponto médio de 0,66 mm.

No compósito C-C/SiC o valor de resistência à flexão diminuiu para $75,3 \pm 16$ MPa, enquanto que o valor do módulo aumentou para $53,4 \pm 4$ GPa. Houve também uma diminuição do valor de deflexão no ponto médio da amostra para 0,38 mm. Portanto, este compósito apresenta-se mais rígido e mais coeso que o laminado de

partida, possuindo, no entanto, fratura mais frágil. A Figura 41 ilustra as curvas de resistência à flexão em função da deformação para os compósitos C-C e C-C/SiC.

Outra característica interessante a ser observada foi a delaminação do compósito C-C após o ensaio mecânico, devido à fraca adesão entre as camadas do tecido. Já no compósito C-C/SiC isto não ocorreu, devido à presença da matriz de SiC, conforme ilustrado nas micrografias dos cortes transversais dos correspondentes corpos de prova, Figura 42.

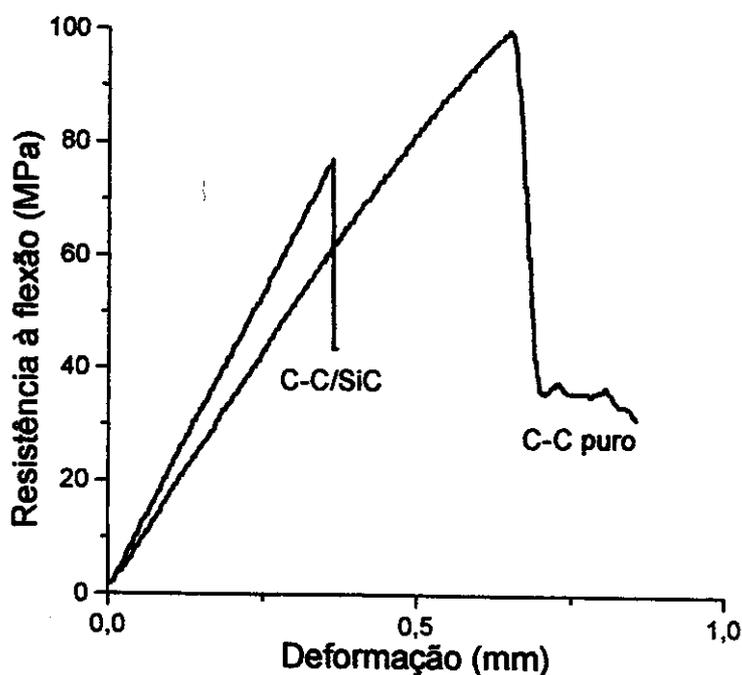


Figura 41- Gráfico de resistência à flexão versus deformação dos compósitos C-C puro e C-C/SiC preparado por 5 processos de infiltração e pirólise.

Pode-se notar que a fratura não se propaga linearmente no compósito C-C/SiC, devido provavelmente ao bloqueio deste processo em regiões de maior adesão das fibras com o SiC. Nestes pontos, ocorre um deslocamento entre as camadas de fibras de carbono, perpendicular à propagação da trinca, sendo que esta se inicia novamente em outro ponto. Isto ocorre sucessivamente através do compósito. Já no C-C foram observadas trincas que se propagam paralelamente e perpendicularmente à força aplicada na flexão, provocando a delaminação do

compósito. Na Figura 43 encontram-se esquemas ilustrando os processos de flexão e falha das amostras de C-C puro e de C-C/SiC.

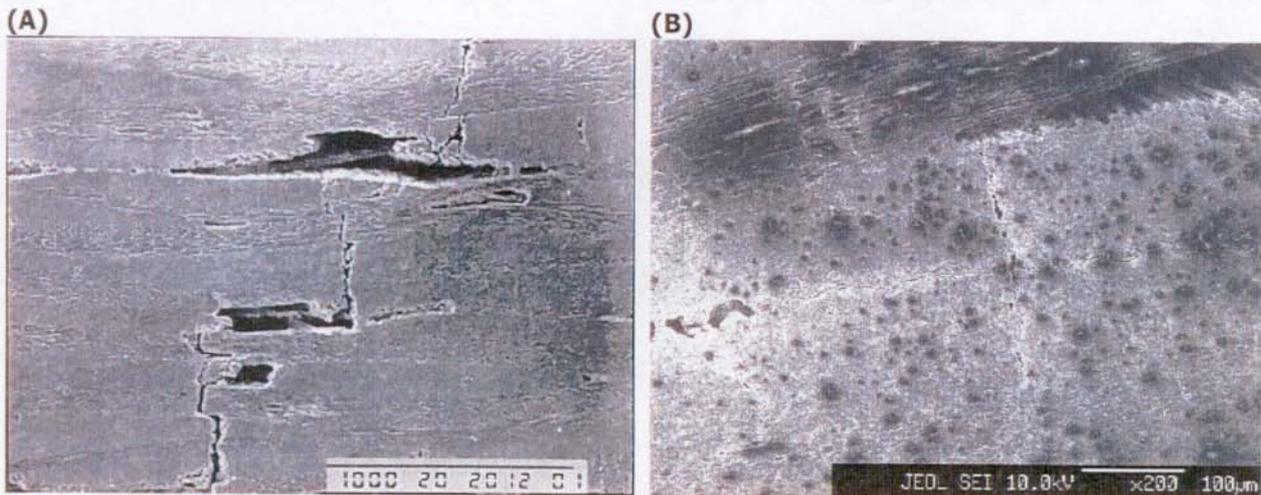


Figura 42 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos submetidos ao ensaio mecânico de flexão, (A) C-C/SiC, aumento de 40X e (B) C-C, aumento de 200X.

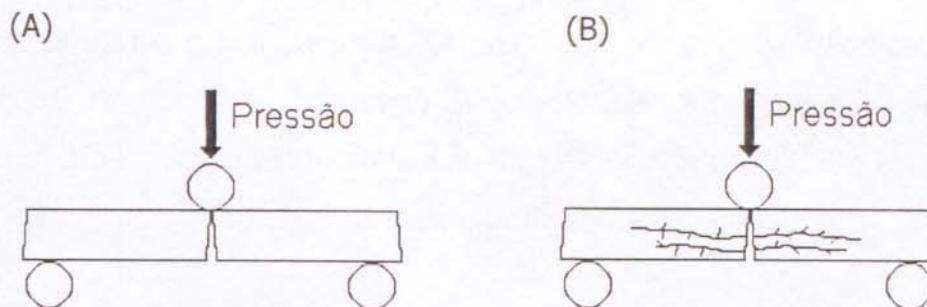


Figura 43 - Ilustração dos processos de flexão e falha dos compósitos submetidos ao ensaio mecânico de flexão, (A) C-C/SiC (B) C-C.

IV.3.2 - Compósitos C-C/SiC_xO_y

O desempenho do compósito C-C/SiC_xO_y foi avaliado em comparação ao do C-C/SiC. O primeiro compósito tem algumas vantagens práticas, especialmente as relacionadas a sua preparação, destacando-se o fato de se utilizar polissiloxanos comerciais, como precursores cerâmicos, os quais podem ser adquiridos a preços relativamente baixos. Além disso, a preparação da rede polimérica pode ser efetuada em atmosfera ambiente, ao contrário do que acontece com os polissilanos, precursores do SiC, que necessitam de atmosfera inerte durante as etapas de cura.

Outra vantagem na utilização da mistura precursora PMHS/D₄Vi do oxibeto de silício, como matriz refratária em compósitos contendo C-C, é a simplicidade do processo de infiltração do polímero no compósito C-C. Este processo é realizado com a mistura de PMHS e D₄Vi e o catalisador de Pt⁺², que permite adequar o tempo de cura do polímero a um valor ótimo para que ocorra a infiltração seguida da gelificação do material, evitando assim a formação de gradientes de polímero pelo efeito da gravidade.

Uma desvantagem do SiC_xO_y em relação ao SiC, é que o primeiro é reconhecido como uma cerâmica que resiste somente a temperaturas de até 1200°C, inferior à temperatura em que o SiC pode ser submetido, de 1600°C. A partir de 1200°C o SiC_xO_y sofre um rearranjo estrutural com conseqüente formação das fases de SiC e SiO₂, conforme descrito no item IV.2.2.

IV.3.2.1 - Compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C

Na obtenção do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C foi efetuada a infiltração da mistura P1 (PMHS, D₄Vi e Pt⁺²) no compósito C-C, sendo a etapa de cura do polímero

realizada à temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se a pirólise pelo procedimento de aquecimento 3, o qual possui uma isoterma a 200°C pelo período de 1 hora, o que garante a cura total do polímero, minimizando assim possíveis sedimentações da fase polimérica. Desta maneira, não foi observado nenhum gradiente de distribuição do SiC_xO_y no compósito.

Da mesma forma que observado para o compósito C-C/SiC, ocorreu um aumento gradativo do ganho de massa no C-C/SiC_xO_y 1000°C, em função do número de ciclos de infiltração/pirólise, atingindo o aumento de cerca de 28% no último ciclo, como pode ser observado na Figura 44.

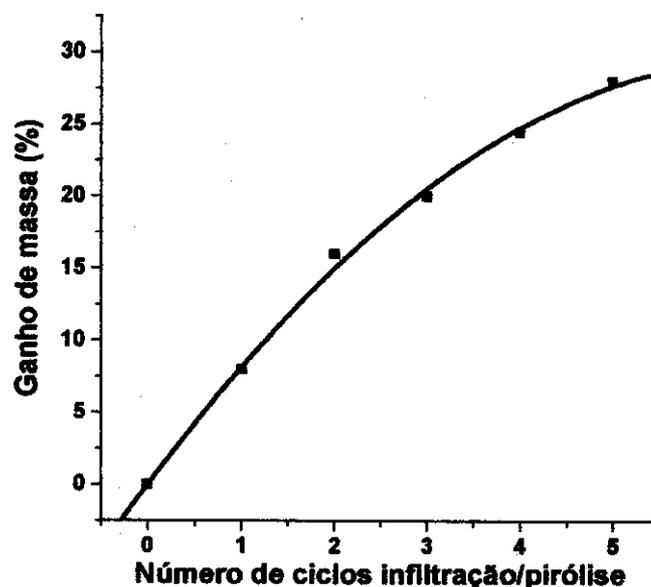


Figura 44 - Gráfico do ganho de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise, para o compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C.

Os últimos ciclos de infiltração/pirólise contribuíram com uma menor quantidade de SiC_xO_y ao compósito, devido, provavelmente, à diminuição da porcentagem de espaços vazios na estrutura.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 45) pode-se notar a presença da matriz cerâmica envolvendo as fibras de carbono. A fase

cerâmica encontra-se em maior quantidade em regiões que provavelmente possuíam maiores espaços vazios entre as fibras, e que foram preenchidos pelo polímero. A Figura 46 apresenta micrografias da superfície de um corte do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C em (A), enquanto que este mesmo campo analisado pela técnica EDS encontra-se em (B), onde as regiões de cor branca correspondem ao SiC_xO_y.

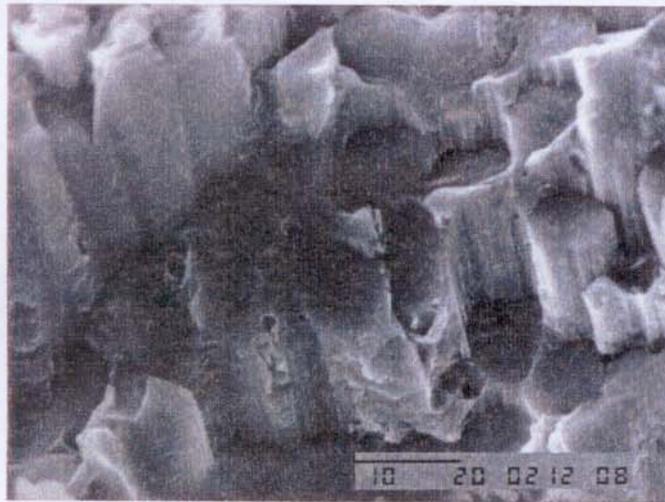


Figura 45 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C (aumento de 3000X).

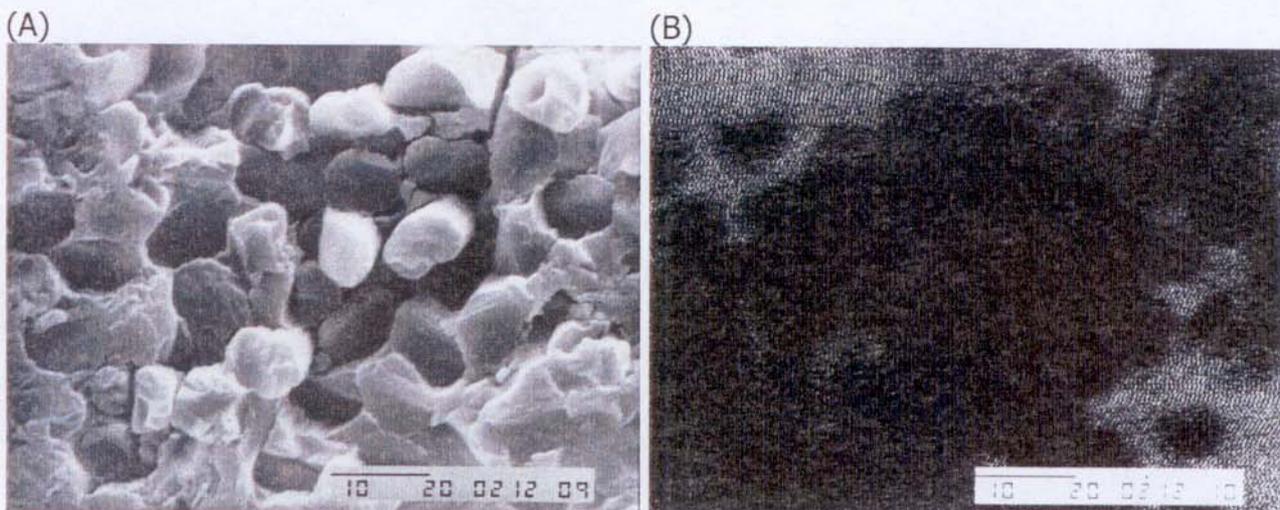


Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C: (A) imagem de elétrons secundários, (B) mapeamento de raios-X (aumentos de 3000 X).

Os valores de resistência mecânica do compósito C-C/SiC_xO_y, obtidos pelos ensaios de flexão, apresentaram-se similares aos obtidos para o compósito C-C/SiC. Os valores da resistência à flexão e do módulo foram de $77,8 \pm 14$ MPa e $55,0 \pm 5$ GPa, respectivamente, enquanto que o valor da deflexão no ponto médio da amostra foi de 0,37 mm. Ambos os compósitos apresentaram tipos de fraturas semelhantes, não havendo delaminação entre as camadas de fibras.

A resistência à oxidação do compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C foi analisada sob atmosfera de ar sintético na temperatura de 700°C, como descrito anteriormente. A Figura 47 apresenta as curvas de perda de massa e de velocidade de perda de massa em função do tempo, para os compósitos C-C e C-C/SiC_xO_y 1000°C.

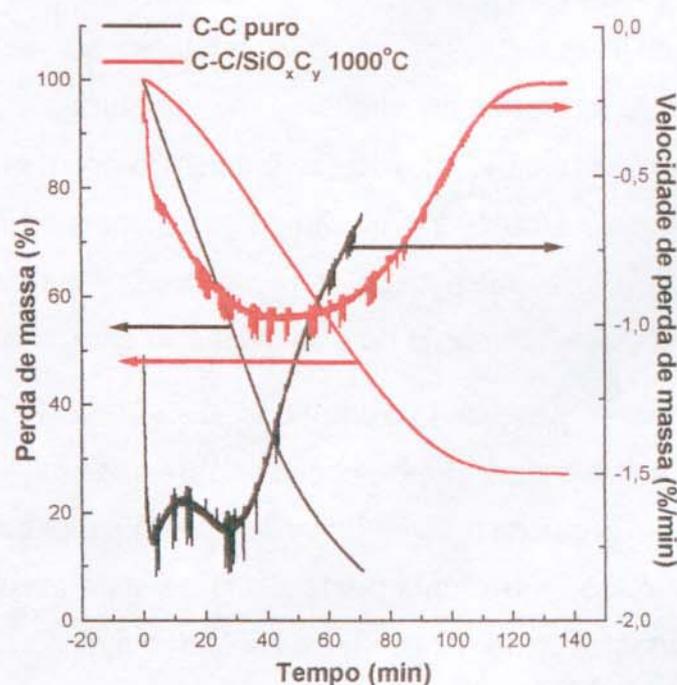


Figura 47 - Gráfico da perda de massa e da velocidade de perda de massa em função do tempo, para os compósitos C-C e C-C/SiC_xO_y 1000°C, submetidos à temperatura de 700°C, sob fluxo de ar sintético.

A perda de massa no compósito C-C/SiC_xO_y 1000°C é sensivelmente reduzida quando comparada ao C-C, sendo que a velocidade máxima de perda de massa, que é um indicador da porcentagem de fibras expostas à oxidação, foi de 0,9 %/min e foi atingida somente 30 minutos após o início do processo de oxidação, enquanto que para o compósito C-C a velocidade máxima, de 1,7 %/min, foi alcançada quase que instantaneamente.

IV.3.2.2 - Compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C

O compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C foi preparado de forma similar ao C-C/SiC_xO_y 1000°C, diferenciando apenas na substituição do segundo ciclo de infiltração/pirólise por uma etapa de pirólise à temperatura de 1350°C. Nesta temperatura, reações redistribuição no oxicarbeto de silício ocorrem de forma mais acentuada, podendo inclusive haver a evolução de gases como o SiO e o CO, com conseqüente perda de massa. Além disso, a presença da fase carbono induz à formação do SiC através de uma reação de carborredução entre C e SiO₂.¹⁰⁰

A variação de massa observada no compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C em função do número de ciclos de infiltração/pirólise pode ser observada na Figura 48. Como no segundo ciclo não foi efetuada a etapa de infiltração do polímero no compósito, ocorrendo apenas a pirólise, houve uma perda significativa de massa. No entanto, nos demais o comportamento de ganho de massa foi semelhante ao observado para os outros compósitos preparados, apresentando um ganho total de 21%.

A análise da resistência à oxidação do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C foi efetuada segundo o mesmo procedimento empregado nos compósitos C-C puro, C-C/SiC e C-C/SiC_xO_y 1000°C, ou seja, oxidação sob fluxo de ar sintético a 700°C.

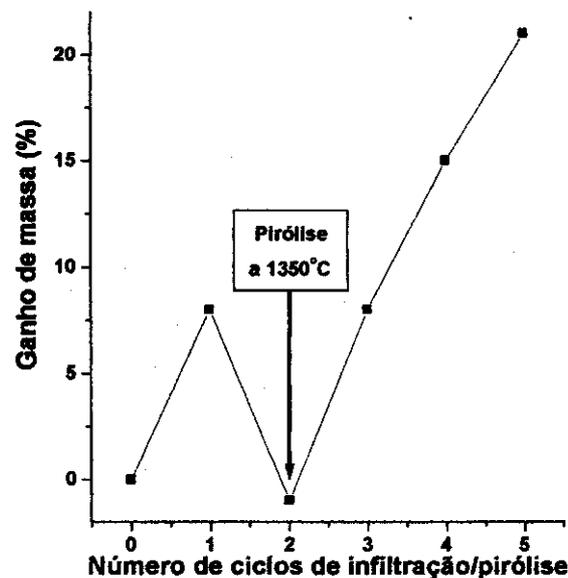


Figura 48 - Gráfico do ganho de massa em função do número de ciclos de infiltração/pirólise para o compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C.

A Figura 49 apresenta curvas de perda de massa e de velocidade de perda de massa em função do tempo, associadas aos processos de oxidação dos compósitos C-C e C-C/SiC_xO_y 1350°C.

Nesta análise, pôde-se demonstrar a reprodutibilidade desta técnica de avaliação da resistência termo-oxidativa, pois o processo de oxidação do compósito C-C foi idêntico ao encontrado nas duas análises anteriores, realizadas em datas distintas.

O compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C apresentou um comportamento diferenciado na resistência à oxidação, comparado ao C-C e aos outros compósitos já analisados. Neste, a velocidade máxima de perda de massa no início do processo foi de 0,55%/min, diminuindo drasticamente e não ultrapassando 0,17%/min até o final da avaliação. Uma primeira observação do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, Figura 50, evidenciou a presença da fase cerâmica envolvendo as fibras de carbono, do mesmo modo que foi registrado para os outros compósitos. No entanto, uma observação mais cuidadosa da superfície das fibras de carbono neste compósito

(Figura 51) revelou mudanças nas suas características. Estas fibras apresentavam inicialmente uma superfície lisa e uniforme, enquanto que neste compósito apresentam-se rugosas. Este fato foi relacionado à reação de carborredução, que pode originar a fase SiC na superfície da fibra de carbono, provavelmente favorecida pela etapa de pirólise a 1350°C.

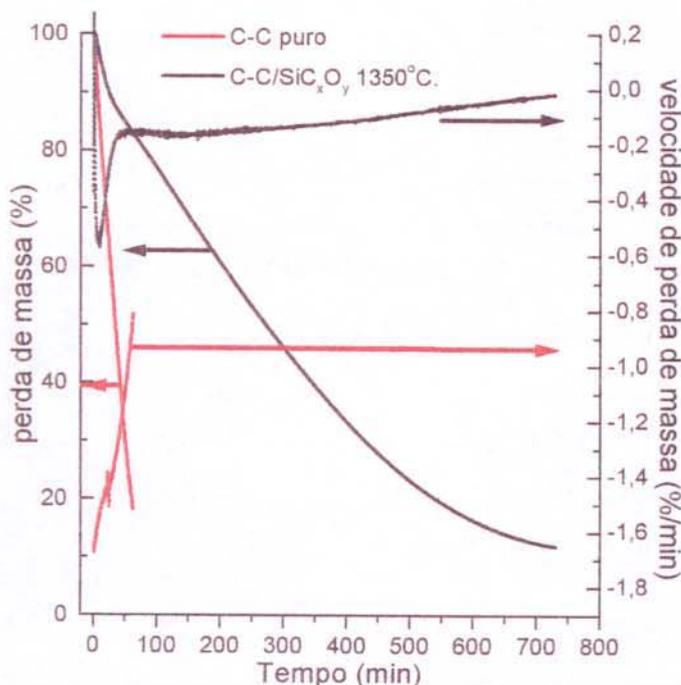


Figura 49 - Curvas de perda de massa e de velocidade de perda de massa em função do tempo para as amostras dos compósitos C-C e C-C/SiC_xO_y 1350°C, submetidas à temperatura de 700°C, sob fluxo de ar sintético.

Para confirmar esta hipótese, observou-se por SEM superfícies de fibras de um corpo de prova de C-C submetido a apenas um ciclo de infiltração/pirólise a 1000°C, sendo em seguida pirolisado a 1600°C, conforme ilustrado na Figura 52. Nesta, observou-se nitidamente cristais de β-SiC, na superfície das fibras, sendo esta análise confirmada por difração de raios-X, segundo os difratogramas apresentados na Figura 53. Como pode ser constatado, na superfície das fibras de carbono do C-C/SiC_xO_y 1350°C já havia sido iniciada a cristalização do β-SiC.



Figura 50 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C (aumento de 3700X).

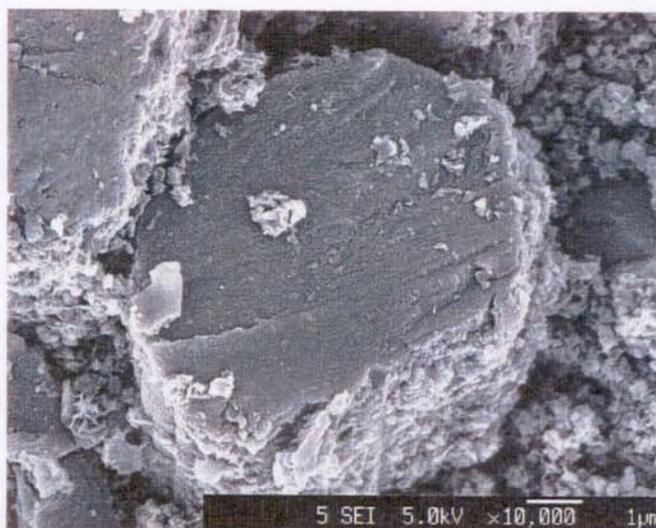


Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura de uma fibra no interior do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C (aumento de 10000X).

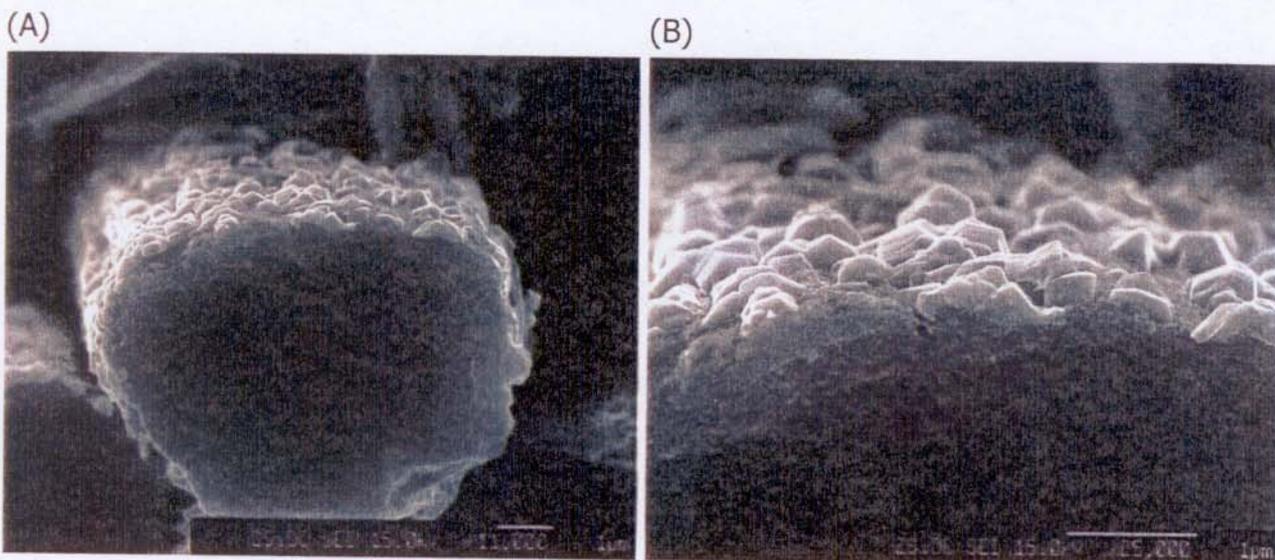


Figura 52 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de uma fibra de carbono do compósito C-C/SiC_xO_y, preparado através de um ciclo de infiltração/pirólise a 1000°C, seguido de pirólise a 1600°C: (A) aumento de 11000X; (B) aumento de 25000X.

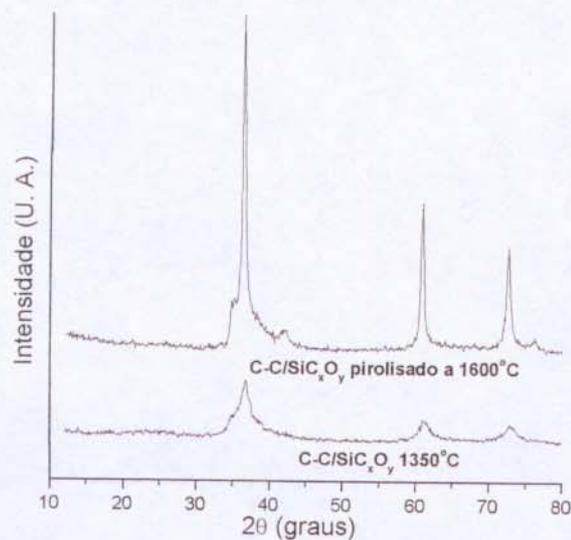


Figura 53 - Difratomogramas de raios-X do compósito C-C/SiC_xO_y, preparado através de um ciclo de infiltração/pirólise a 1000°C, seguido de pirólise a 1600°C e do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C.

Desta maneira pode-se atribuir ao SiC formado na superfície da fibra de carbono o aumento na resistência à oxidação do compósito em questão. Duas hipóteses podem ser formuladas para explicar essa diminuição na velocidade de oxidação:

- A primeira está diretamente ligada à criação de uma barreira física, o β -SiC aderido à fibra impede que o oxigênio entre em contato direto com a mesma.
- A segunda está relacionada à diminuição na quantidade dos possíveis sítios em que se inicia o processo de oxidação da fibra de carbono, ou seja, regiões onde o carbono encontra-se ligado a heteroátomos na forma de álcoois, éteres, cetonas, ácidos, aminas, etc, as quais atuam como sítios reativos no processo de carborredução. Esta última hipótese baseia-se no fato de que fibras de carbono pirolisadas a altas temperaturas são mais resistentes à oxidação que as pirolisadas a temperaturas menores. Ou seja, as primeiras são mais puras¹⁴⁷.

A análise das propriedades mecânicas do compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C foi realizada através de ensaio de flexão por 3 pontos, da mesma maneira que efetuada nas amostras anteriores. A resistência à flexão obtida no ensaio foi de 78,4±14 MPa, enquanto que o valor do módulo de flexão foi de 71,2±17 GPa para uma deformação máxima na ruptura de 0,32 mm. A Tabela 12 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de todos os compósitos C-C analisados. É possível concluir que as alterações nas propriedades mecânicas causadas pela produção *in situ* das matrizes cerâmicas no compósito C-C foram similares para todos os compósitos, levando-se em consideração os desvios das medidas. Como já era esperado, a inserção de uma matriz rígida junto às fibras de carbono fez com que diminuíssem os valores de deformação na ruptura, causando assim uma diminuição na resistência à flexão. Isto também resultou em um aumento do valor do módulo de flexão, já que este é inversamente proporcional à deformação do corpo de prova na ruptura. Destaca-se neste caso o valor do módulo de flexão

obtido para o compósito C-C/SiC_xO_y 1350°C, o qual foi 56% maior que o do C-C. Isto sugere que no primeiro a formação da cobertura de SiC, observada nas fibras de carbono, levou a uma maior adesão na interface fibra-cerâmica.

Tabela 12 - Resultado dos ensaios mecânicos de flexão para os diferentes compósitos.

Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (GPa)	Deformação na ruptura (mm)
C-C	92,0±24	45,5±5	0,66
C-C/SiC	75,3±16	53,4±4	0,38
C-C/SiC _x O _y 1000°C	77,8±14	55,0±5	0,37
C-C/SiC _x O _y 1350°C	78,4±14	71,2±17	0,32

IV.3.3 - Compósitos C/SiC_xO_y

Um dos fatores que determina a produção de um determinado compósito está diretamente ligado às características químicas, físicas ou de processamento desejáveis da matriz. Neste caso, o reforço serve para impor outras propriedades úteis nesses materiais, como a resistência à tensão, à deformação, ou para melhorar a sua processabilidade⁵.

O interesse crescente na utilização do oxicarbeto de silício está em grande parte ligado à preparação de materiais refratários, devido à resistência química desta cerâmica a temperaturas de até 1200°C, e também aos diferentes tipos de precursores que podem ser utilizados na sua produção. Apesar disto, ainda resta

uma grande dificuldade inerente a todos os materiais cerâmicos preparados a partir de precursores poliméricos, que é o encolhimento do corpo pirolisado causado pelo aumento da densidade do material e pela perda de massa durante a pirólise. Isto dificulta a preparação de peças monolíticas, que via de regra apresentam muitas trincas e alta porosidade e, portanto, propriedades mecânicas pouco atraentes.

Desta maneira, a preparação de compósitos C/SiC_xO_y privilegia o estudo, a caracterização e o aperfeiçoamento da matriz de oxicarbeto de silício através da adição da fase carbono, ao contrário dos compósitos C-C/cerâmica preparados, onde se buscou melhorar as propriedades termo-oxidativas das fibras de carbono.

Como alternativa inicial de preparação de compósitos C/SiC_xO_y foi utilizado um feltro de fibras de carbono, o qual foi infiltrado com a mistura polimérica P1, sendo em seguida curado em presença de catalisador de Pt⁺² e pirolisado conforme o procedimento de aquecimento 3. No entanto, este procedimento resultou em compósitos C/SiC_xO_y onde a fase cerâmica possuía muitas trincas. Este feltro foi então substituído por um feltro de fibras de PAN, como precursor de fibras de carbono no compósito.

Os métodos de pirólise atualmente utilizados na produção de fibras de carbono, a partir da PAN, incluem uma pré-oxidação das fibras do polímero a temperaturas entre 200 e 300°C em ar, o que propicia a cura e a estabilização dimensional, previamente à etapa de pirólise em atmosfera inerte. Desta maneira, fibras com características químicas, físicas e mecânicas superiores às produzidas sem a etapa de pré-oxidação podem ser alcançadas¹⁴⁸. No entanto, na preparação dos compósitos C/SiC_xO_y, outro fator tornou-se mais importante que a pré-oxidação da PAN. Este fator foi a contração volumétrica sofrida pelas fibras na pirólise a 1000°C, em atmosfera de argônio. Como descrito na Tabela 13, a porcentagem de redução de volume das fibras é de 60%, valor este superior ao observado para o precursor P1 puro (56%), após pirólise a 1000°C. Além disso, a temperaturas relativamente baixas, na faixa de 280 a 400°C, observa-se o principal

processo de perda de massa e redução de volume das fibras de PAN, enquanto que o principal processo de conversão P1-cerâmica ocorre a temperaturas superiores a 600°C, como apresentado nas curvas obtidas de análise térmica diferencial (DTA), Figura 54, para as amostras P1, feltro de fibras de PAN e mistura F2 (feltro + P1). Nesta análise pode-se visualizar o processo exotérmico de cura das fibras de PAN entre as temperaturas de 280 e 400°C (#), bem como os processos exotérmicos provavelmente associados à cura (*), ao rearranjo de Kumada (X), a reações de redistribuição (Y), e a mineralização total do precursor P1 (&)^{5,60-62,102,104}.

A diferença observada nas faixas de temperatura em que ocorrem os processos de perda de massa e de redução de volume das fibras e do precursor polissiloxano, bem como a diferença no grau de contração volumétrica entre eles, cria um espaço vazio na interface fibra-matriz. As micrografias apresentadas na Figura 55 ilustram a superfície de um corte efetuado em F2, após ter sido aquecido a 200°C (F2-200) e a 400°C (F2-400). Pode-se notar que a 200°C a fibra está perfeitamente envolvida pela matriz de sílica, enquanto que a 400°C a contração da fibra cria um espaço vazio entre os materiais. Estes espaços se tornam importantes no processo de conversão do polissiloxano ao oxicarbeto de silício, possibilitando que haja uma minimização das tensões criadas nos processos de eliminação de voláteis, que ocorrem concomitantes à contração da matriz, evitando assim que haja a formação de trincas no material. Como consequência, ocorrem melhoras nas propriedades mecânicas dos compósitos. Vale a pena ressaltar que não é possível a moldagem de corpos de oxicarbeto de silício puro, proveniente da pirólise de polímero, enquanto que os compósitos C/SiC_xO_y são auto-sustentáveis e mais resistentes à ruptura.

Ainda na Tabela 13, é possível notar que o rendimento cerâmico do produto foi inversamente proporcional à quantidade de fibras dos precursores. Entretanto, a contração de volume em todos os compósitos permaneceu praticamente constante. Além disso, o rendimento da conversão de fibras de PAN para fibras de

carbono nos compósitos, mostrou-se superior ao observado para fibras puras. Isto pode estar relacionado ao confinamento destas na matriz de sílica, que controla a evolução de voláteis durante a pirólise, aumentando assim o rendimento de conversão.

Tabela 13 - Características dos diferentes precursores e compósitos C/SiC_xO_y.

Mistura precursora feltro/P1	fibra pura	P1 puro	F1	F2	F3	F4
% em massa do feltro de PAN no precursor	-	-	11,3	20,6	38,1	50,2
Compósito obtido por pirólise a 1000°C	-	-	C/SiC _x O _y F1	C/SiC _x O _y F2	C/SiC _x O _y F3	C/SiC _x O _y F4
Rendimento cerâmico após pirólise a 1000°C (%)	50	88	81	73	69	63
% em massa de fibras de C no C/SiC _x O _y	-	-	6,0	12,3	25,5	32,2
% de contração de volume na conversão polímero-cerâmica (ou fibra).	60	56	52	54	54	53

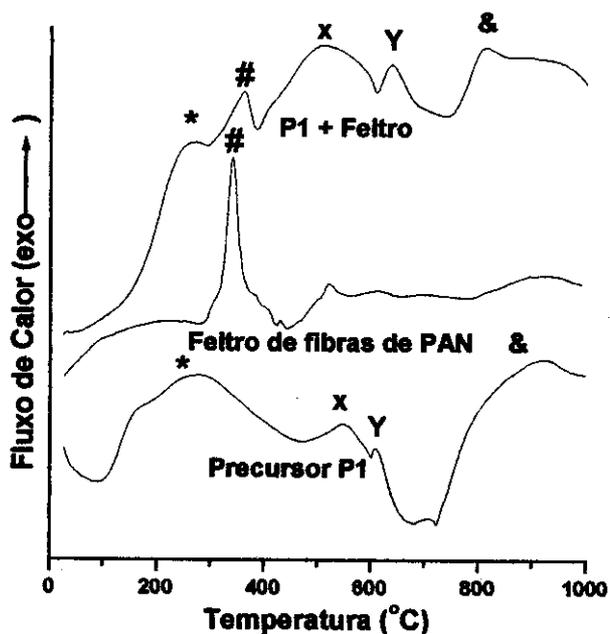


Figura 54 - Curvas obtidas por análise térmica diferencial das amostras P1 puro, feltro de fibras de PAN e mistura F2 (P1 e feltro de PAN).

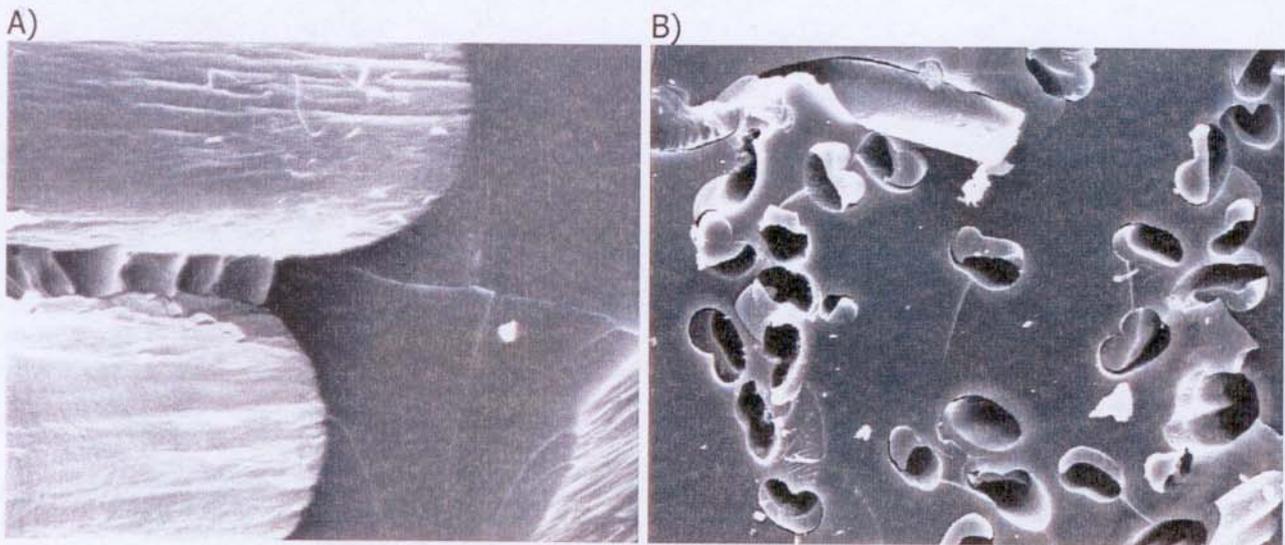


Figura 55 - Micrografias eletrônicas de varredura do precursor F2. Amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: A) 200°C (aumento de 4000X) e B) 400°C (aumento de 1000x).

A hipótese de que o vazio gerado entre as fibras de PAN e a matriz do precursor cerâmico serviu para diminuir as tensões durante o processo de pirólise é bastante plausível. No entanto, também é importante determinar o efeito da presença destes poros nas propriedades mecânicas dos compósitos. Desta maneira, foi avaliado o percentual de poros presentes nos quatro compósitos produzidos, aplicando-se a regra das misturas para a densidade dos materiais finais, conforme equação a seguir¹⁴⁹:

$$V_v = 1 - \left\{ \rho_c \left[\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_m}{\rho_m} \right] \right\}$$

Onde: V_v é a fração percentual de volume vazio no compósito;

ρ_c é a densidade do compósito (g/cm^3);

M_f é a fração percentual de massa de fibra no compósito;

ρ_f é a densidade da fibra pura (g/cm^3);

M_m é a fração percentual de massa da matriz no compósito e

ρ_m é a densidade da matriz pura (g/cm³).

A Tabela 14 apresenta os valores de densidades do SiC_xO_y puro obtido da pirólise P1; do feltro de fibras de carbono obtido da pirólise da PAN; e dos quatro compósitos C/SiC_xO_y. Apresenta também os valores das frações percentuais calculada de volume de vazios nos compósitos.

Tabela 14 - Densidade e volume de vazios nos quatro compósitos C/SiC_xO_y.

	SiC _x O _y	Fibras de C	C/SiC _x O _y F1	C/SiC _x O _y F2	C/SiC _x O _y F3	C/SiC _x O _y F4
ρ (g/cm ³)	2,16	1,83	2,12	2,05	1,97	1,91
V_v (%)	-	-	1,1	3,3	4,7	6,8

A Figura 56, ilustra a variação da porcentagem de volume de vazios em função das porcentagens de fibras de carbono nos quatro compósitos. Observou-se uma relação direta entre a quantidade de espaços vazios com a porcentagem, em massa, de fibras de carbono.

Normalmente, a presença de poros contribui para a deterioração de suas propriedades mecânicas¹⁵⁰⁻¹⁵¹. Os resultados dos ensaios de flexão de 3 pontos para os compósitos C/SiC_xO_yF1, C/SiC_xO_yF2, C/SiC_xO_yF3 e C/SiC_xO_yF4 encontram-se na Tabela 15. Devido à dificuldade em se obter corpos de prova de SiC_xO_y puro, não foi possível efetuar ensaios mecânicos neste material.

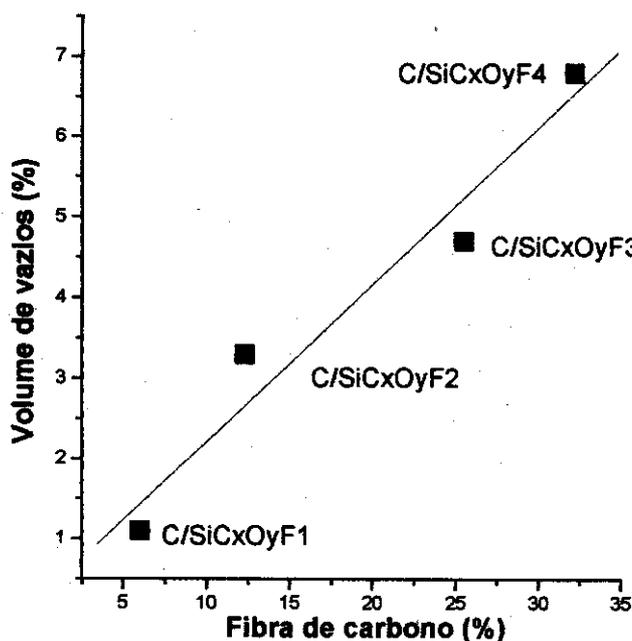


Figura 56 - Gráfico da porcentagem de volume de vazios em função quantidade de fibras de carbono nos compósitos C/SiC_xO_yF1, C/SiC_xO_yF2, C/SiC_xO_yF3 e C/SiC_xO_yF4.

Tabela 15- Resultados dos ensaios de flexão para os compósitos C/SiC_xO_y.

Compósito	Deformação na ruptura (mm)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de flexão (GPa)	Módulo de Weibull
C/SiC _x O _y F1	0,05±0,02	10,5±7,8	29,4±12,4	1,5
C/SiC _x O _y F2	0,21±0,02	29,1±2,5	42,0±4,1	11,6
C/SiC _x O _y F3	0,24±0,03	26,3±3,9	31,6±6,1	6,8
C/SiC _x O _y F4	0,43±0,09	20,1±2,9	14,1±4,0	6,6

Comparando-se os compósitos C/SiC_xO_yF2, C/SiC_xO_yF3 e C/SiC_xO_yF4, observou-se uma tendência de diminuição da resistência e do módulo de flexão com o aumento da porcentagem de espaços vazios no material. Esta tendência não foi observada para C/SiC_xO_yF1, devido, provavelmente, à presença de defeitos

na matriz de SiC_xO_y, diferentes daqueles causados pela presença dos espaços vazios entre as fibras de carbono e a matriz cerâmica. Este fato pode estar relacionado à quantidade de fibras de PAN utilizada no precursor F1, que não deve ter sido suficiente para gerar os espaços necessários para atenuar as pressões causadas pelo encolhimento e pela perda de massa durante a pirólise da matriz precursora de SiC_xO_y. As microscopias das superfícies das fraturas obtidas nos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão de 3 pontos, dos compósitos C/SiC_xO_yF1 e C/SiC_xO_yF2, confirmam esta afirmação, como pode ser observado na Figura 57. Enquanto a matriz do compósito C/SiC_xO_yF2 apresenta-se livre de trincas, estas podem ser observadas na matriz do compósito C/SiC_xO_yF1.

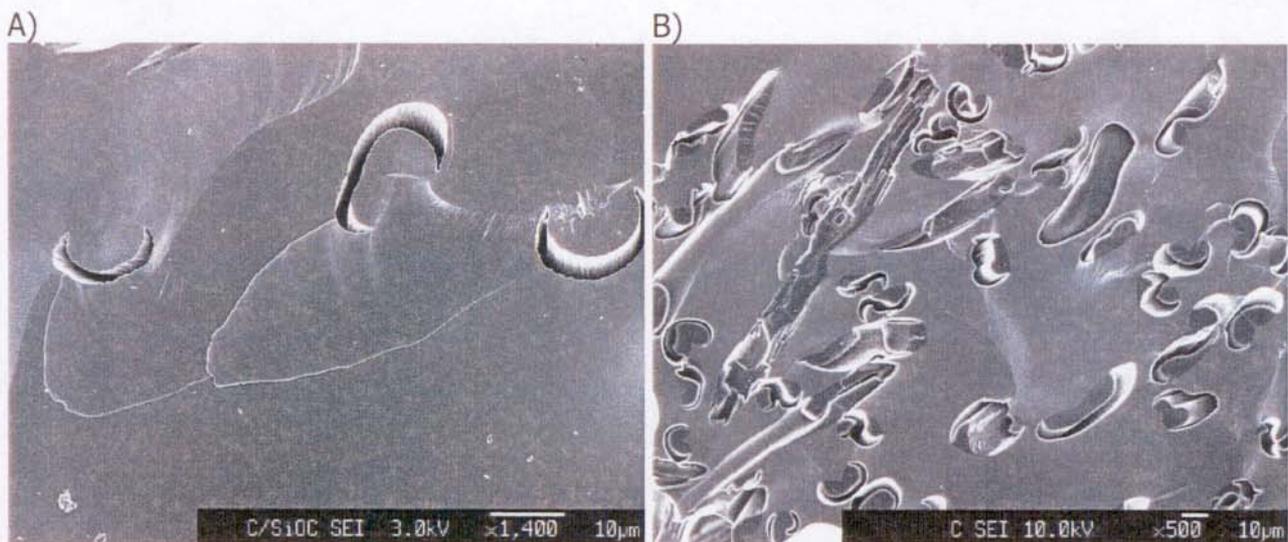


Figura 57 - Microscopias eletrônicas de varredura das fraturas dos compósitos submetidos ao ensaio de flexão por 3 pontos: A) C/SiC_xO_yF1 e B) C/SiC_xO_yF2.

Na preparação de compósitos estruturais, além da avaliação das propriedades mecânicas do material, é recomendável aplicar métodos estatísticos adequados para a análise dos resultados dos ensaios, com o objetivo de se evitar falha estrutural, ou mesmo um projeto inadequado de desenvolvimento de um

componente¹⁵². A utilização da estatística de Weibull permite avaliar e orientar a escolha de materiais para uma aplicação específica, estabelecer um parâmetro de controle de qualidade de recebimento de material ou mesmo para avaliar a qualidade do material produzido, como por exemplo, de fibras de carbono¹⁵³. A distribuição de Weibull¹⁵² é, dentre as ferramentas estatísticas, uma das mais utilizadas para a caracterização de materiais não convencionais, principalmente aqueles que apresentam um comportamento frágil. O modelo de Weibull, baseado na analogia da existência de um elo mais fraco numa corrente, como ilustrado na Figura 58, assume que há uma resistência local em cada unidade de volume ou de superfície dentro do corpo e que cada uma dessas unidades seria o elo que poderia conter uma falha. O elo mais fraco é equivalente à região com a maior falha ou com a falha "crítica". Desta forma, o risco de ruptura para cada elemento pode ser integrado para todo o corpo de prova, resultando na probabilidade de fratura acumulada P, a qual está diretamente associada à fração de amostras que falham no ensaio mecânico quando submetidas à determinada tensão σ , e é expressa pela seguinte equação:

$$P = 1 - \exp[-V/V_0(\sigma/\sigma_0)^m]$$

onde: "m" é o módulo de Weibull que descreve a distribuição de defeitos e, conseqüentemente, a distribuição dos valores de resistência mecânica; V é o volume ensaiado do material; V₀ é o volume elementar; σ é a tensão de ruptura e σ_0 é uma constante.

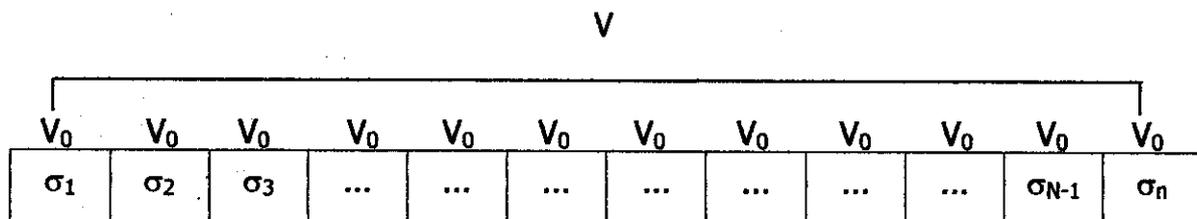


Figura 58 - Representação dos elementos de volume em um corpo de prova, onde σ_n é a tensão de ruptura de cada elemento de volume V₀.

O procedimento de cálculo do módulo de Weibull foi esquematizado na Figura 59, e envolve uma modificação da equação anterior, de forma a transformá-la na equação de uma reta como descrito a seguir¹⁵²:

$$\ln \ln[1/(1-P)] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0$$

Desta maneira, os parâmetros m e σ_0 podem ser obtidos por regressão linear da reta $\ln \ln[1/(1-P)]$ em função de $\ln \sigma$. Os valores de resistência obtidos são dispostos em ordem crescente, sendo possível então derivar valores para $P(i)$ por meio da probabilidade da posição média correspondente à i -ésima observação ($P_i = i/(N+1)$), onde i corresponde ao número da amostra em questão, em ordem crescente de σ , e N o total de amostras ensaiadas.

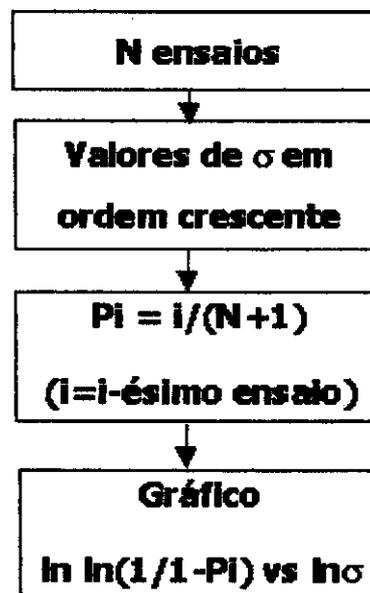


Figura 59 - Procedimento de cálculo para o módulo de Weibull (m).

O parâmetro m pode ser tomado como um fator de distribuição da frequência de defeitos. Em situações com altos valores de m , há muitos defeitos

regularmente distribuídos no material, resultando em uma baixa distribuição de valores da resistência individual de cada amostra, sendo que a resistência média é praticamente independente do comprimento. Em baixos valores de m os defeitos são poucos e distribuídos aleatoriamente, causando uma alta distribuição de valores de resistência de cada amostra.

A Figura 60 apresenta o gráfico de obtenção do módulo de Weibull para o compósito C/SiC_xO_yF2, o qual apresentou o maior valor de m , igual a 11,6, conforme já apresentado na Tabela 15. Além do valor de m , este gráfico também fornece a probabilidade de ocorrer a falha do material em determinado valor de tensão. Por exemplo, no valor de resistência média à flexão deste compósito, ou seja, 29,1 MPa, a probabilidade de falha do material é de 50%, como esperado.

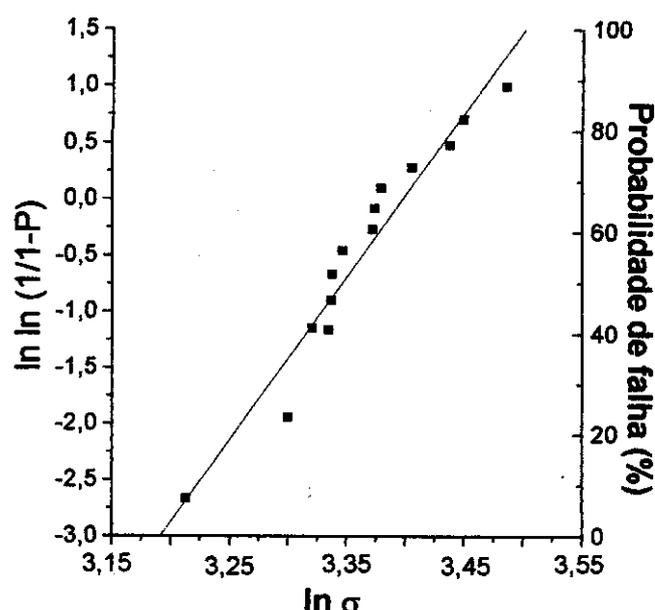


Figura 60 - Distribuição de Weibull para o compósito C/SiC_xO_yF2.

Em relação aos compósitos analisados, pode-se observar que existem três comportamentos distintos nos ensaios mecânicos, revelados pela estatística de Weibull. Para o compósito C/SiC_xO_yF1, que possui baixo valor de m (1,5), as falhas nos ensaios mecânicos nos corpos de prova foram associadas à presença de trincas na matriz cerâmica decorrente do processo de pirólise. No compósito

C/SiC_xO_yF₂, de maior valor de m (11,6), pode-se dizer que as falhas encontram-se homoganeamente distribuídas, e se devem aos espaços formados entre as fibras de carbono e a matriz cerâmica. Os compósitos C/SiC_xO_yF₃ e C/SiC_xO_yF₄ apresentaram valores de módulo de Weibull menores que C/SiC_xO_yF₂ e próximos entre si, e isto pode estar associado ao aumento na quantidade de defeitos na matriz, devido ao aumento da quantidade de espaços vazios na interface fibra-matriz. Na micrografia SEM obtida do compósito C/SiC_xO_yF₃, Figura 61, pode-se observar um defeito na matriz de SiC_xO_y gerado pela junção de dois espaços criados pela contração das fibras durante o processo de pirólise, o que reforça a análise acima efetuada.



Figura 61 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito C/SiC_xO_yF₃ (aumento de 1000X).

Além do estudo das propriedades mecânicas dos compósitos C/SiC_xO_y produzidos por pirólise a 1000°C, os compósitos C/SiC_xO_yF₁, C/SiC_xO_yF₂ e C/SiC_xO_yF₃ foram submetidos à pirólise a temperaturas entre 1000 e 1600°C, utilizando-se o procedimento de aquecimento 2, sendo monitorada as variações estruturais a partir das técnicas de FTIR e difração de raios-X, além de observação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Os espectros FTIR do

compósito C/SiC_xO_yF₂, apresentados na Figura 62, evidenciaram que a matriz cerâmica apresentou modificações mais acentuadas a partir de 1200°C. Observando-se uma fibra de carbono na matriz de oxicarbeto de silício nos compósitos C/SiC_xO_yF₂-1000 e C/SiC_xO_yF₂-1200, Figura 63, constatou-se uma alteração na textura da superfície da fibra. No entanto, os difratogramas de raios-X destes compósitos, apresentados na Figura 64, não permitiu associar estas alterações com a formação de fases cristalinas.

A partir de 1400°C, aconteceram transformações mais drásticas nos compósitos. No espectro de absorção FTIR ocorreu uma inversão nas intensidades relativas dos estiramentos Si-O-Si (1105 cm⁻¹) e Si-C (830 cm⁻¹), o que caracteriza o enriquecimento do material em SiC. Este resultado é concordante com os difratogramas de raios-X, que revelaram a formação de β-SiC, através da análise dos picos de difração centralizados a 35,6° (111), 60,2° (220), e 71,8° (311) (2θ)¹⁴².

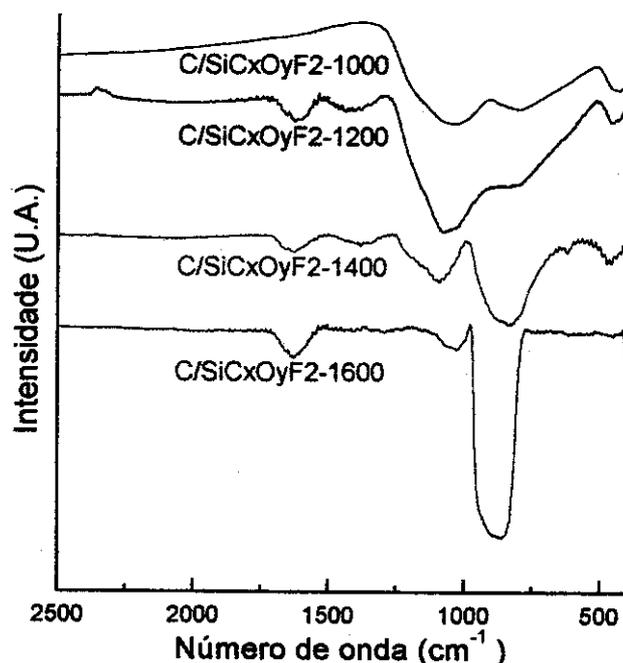


Figura 62 - Espectros FTIR de compósitos C/SiC_xO_yF₂ pirolisado a 1000, 1200, 1400 e 1600°C.

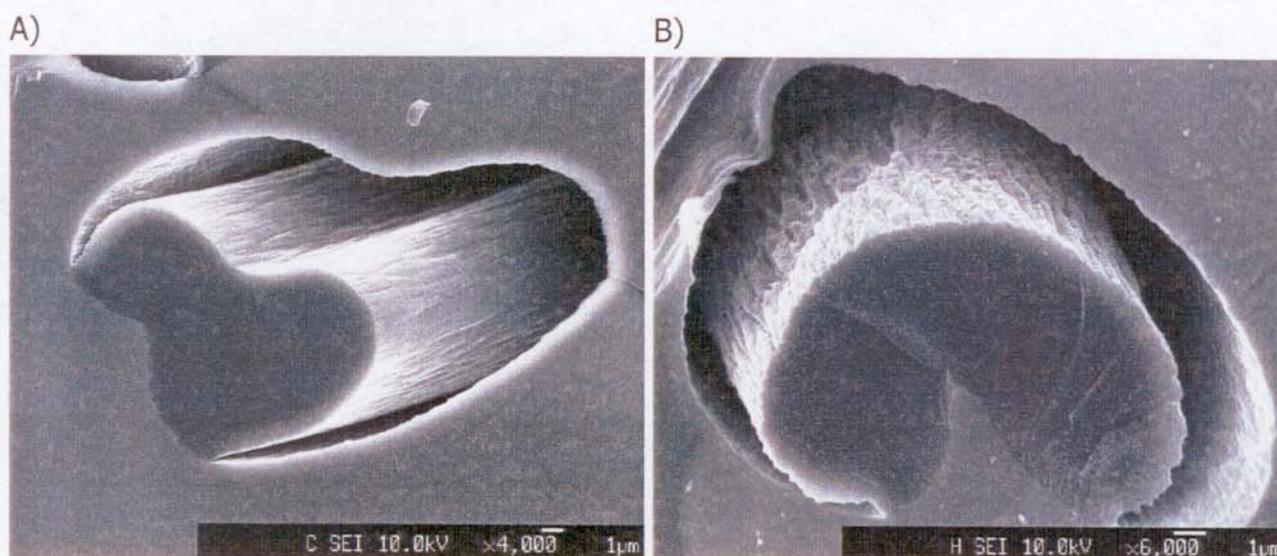


Figura 63 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: A) C/SiC_xO_yF2-1000 (aumento de 4000X) e B) C/SiC_xO_yF2-1200 (aumento de 6000X).

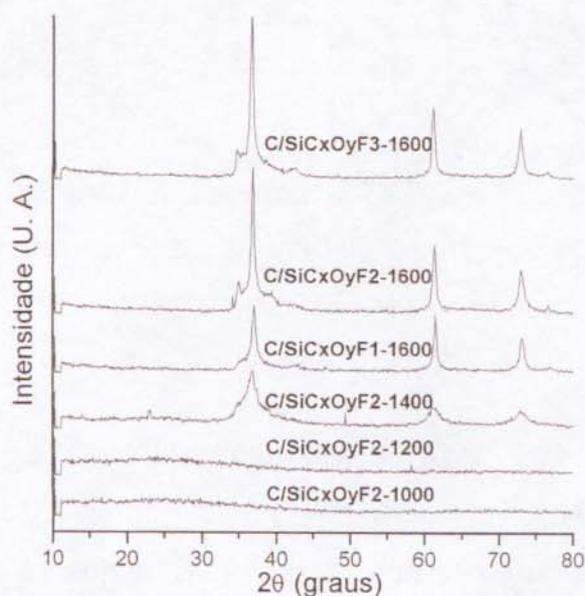


Figura 64 - Difração de raios-X de compósitos C/SiC_xO_y pirolisados a diferentes temperaturas entre 1000 e 1600°C.

As micrografias obtidas por SEM das superfícies de fratura deste compósito, Figura 65, também permitiu a observação da nucleação de cristais na superfície das fibras de carbono. O material depositado na interface é gerado,

provavelmente, a partir da reação de carborredução de sítios contendo SiO₂ do SiC_xO_y com o C da fibra, sendo portanto rico em SiC. Este processo leva praticamente ao consumo total das fibras no compósito C/SiC_xO_yF1-1600, Figura 66, enquanto que no compósito C/SiC_xO_yF2-1600 pode-se visualizar pequenas porções da fibra envolta pelo SiC devido ao fato do precursor ser mais rico em fibras de PAN.

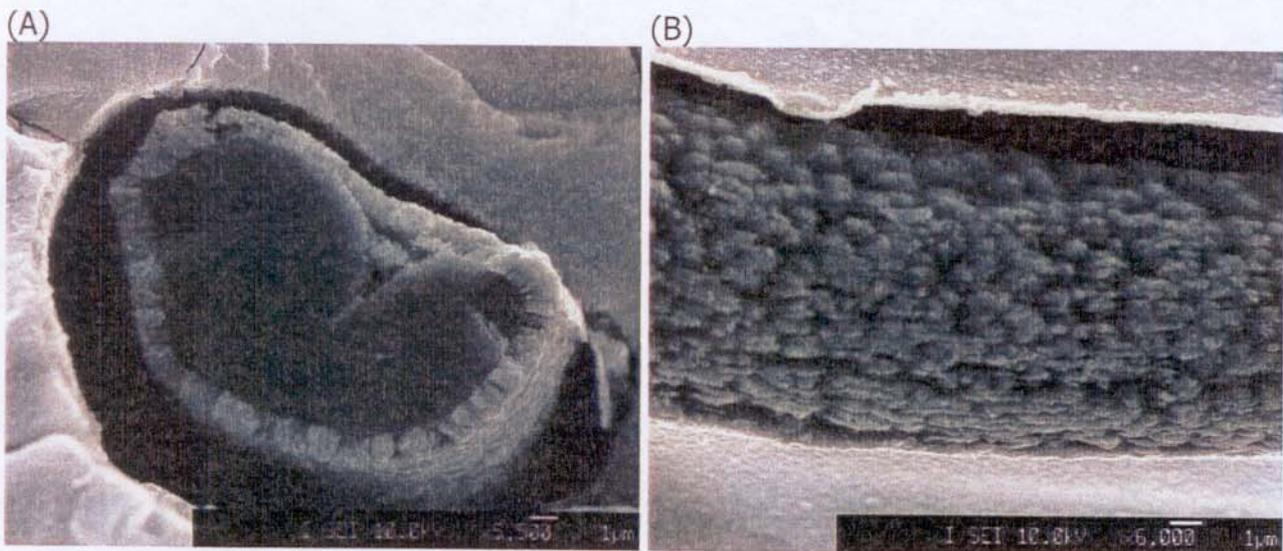


Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura do compósito C/SiC_xO_yF2-1400, em aumentos de: (A) 5500X e (B) 6000X.

O espectro FTIR de C/SiC_xO_yF2-1600 apresentou um pico a 860 cm⁻¹ típico de SiC. Como pode ser visto na Figura 67A, a matriz de SiC_xO_y apresenta-se menos compactada, com grãos ou cristais menores de SiC, enquanto que a superfície da fibra de carbono (Figura 67B) apresenta-se com grãos ou cristais maiores de SiC. A análise do compósito C/SiC_xO_yF2-1600 pela técnica de RMN MAS de ²⁹Si mostrou somente a presença de um pico fino, característico do β-SiC a 18,3 ppm (Figura 68). Os difratogramas de raios-X das amostras C/SiC_xO_yF1-1600, C/SiC_xO_yF2-1600 e C/SiC_xO_yF3-1600 evidenciaram que o tamanho dos cristais de β-SiC formados foi proporcional à quantidade de fibras de carbono no compósito, conforme descrito na

Tabela 16. Além disso, o tamanho de cristais de β -SiC obtidos na pirólise destes compósitos a 1600°C é muito superior aos obtidos pela pirólise do SiC_xO_y puro, nesta mesma temperatura.

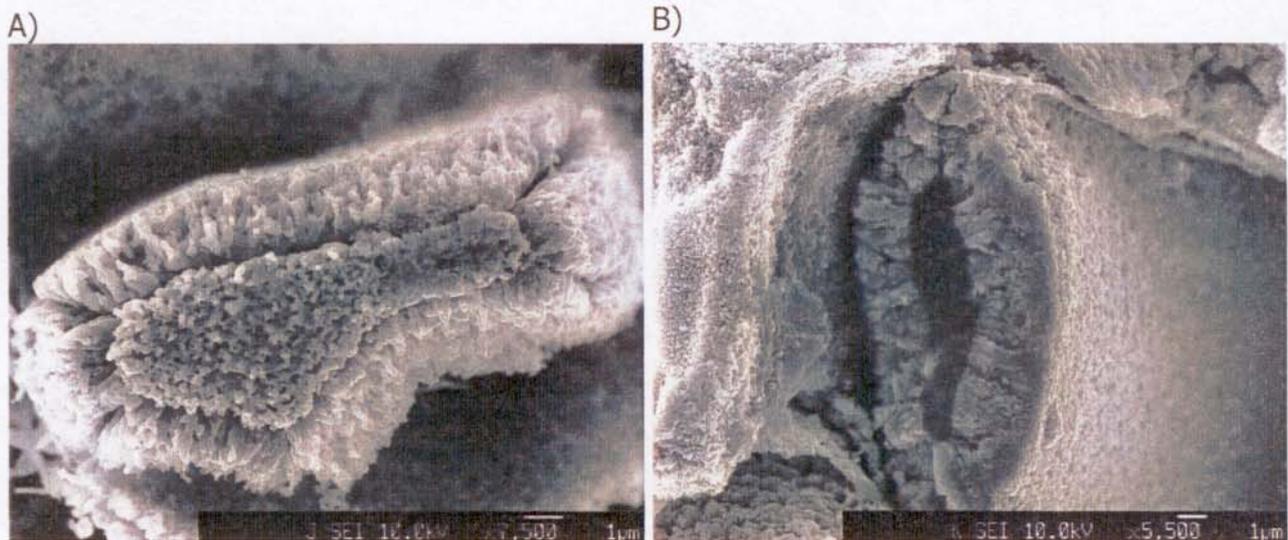


Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: A) C/SiC_xO_yF1-1600 (aumento de 7500X) e B) C/SiC_xO_yF2-1600 (aumento de 5500X).

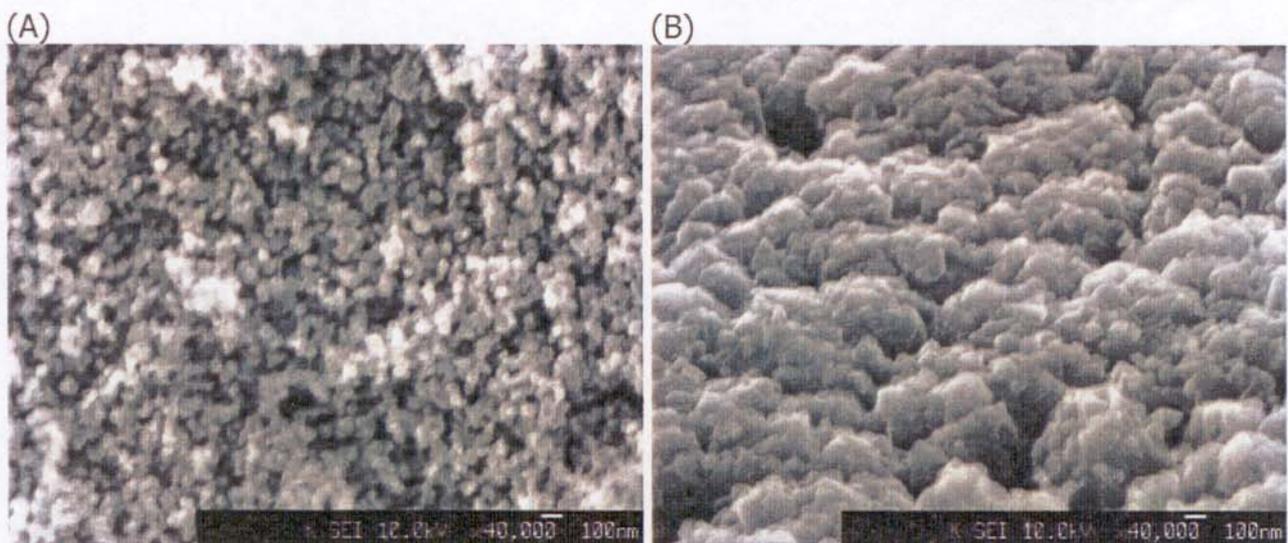


Figura 67 - Micrografias de superfícies de fratura do compósito C/SiC_xO_yF2-1600 (A) observação da matriz; (B) observação da superfície de uma fibra de carbono (aumentos de 40000X).

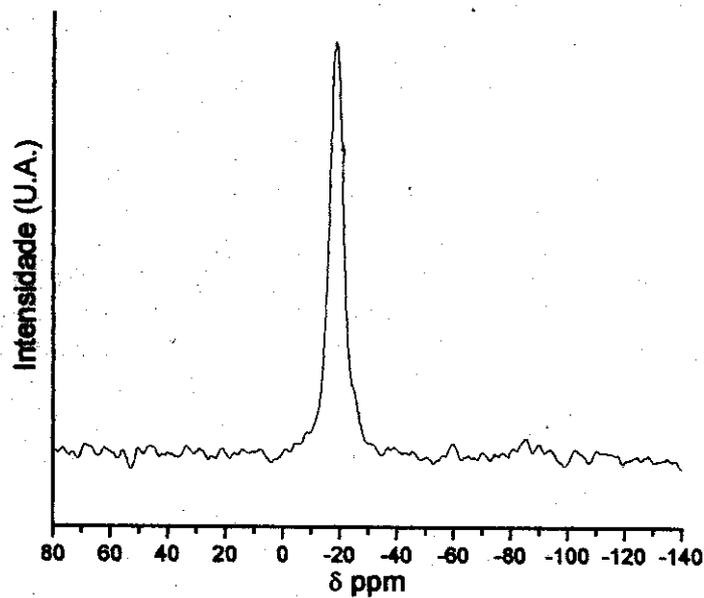


Figura 68 - Espectro de RMN MAS de ²⁹Si do compósito C/Si_xO_yF₂-1600.

Tabela 16 - Diâmetros médios dos cristais de β-SiC na cerâmica SiC_xO_yP1 e nos diferentes compósitos C/SiC_xO_y, pirolisados a 1600°C, calculados pela equação de Scherrer¹⁴⁴.

Amostra	SiC _x O _y P1-1600	C/SiC _x O _y F1-1600	C/SiC _x O _y F2-1600	C/SiC _x O _y F3-1600
diâmetro médio (nm)	5,6	25,3	36,5	37,2

Conclusões

V - CONCLUSÕES

- ◆ No estudo do sistema polimérico baseado em PMS/PMVS, como precursor cerâmico, pode-se destacar:
a formação de uma rede polimérica entre PMS e PMVS, através da reação de hidrossililação induzida termicamente, foi uma etapa fundamental no processo de conversão de polímero a material cerâmico, otimizando o rendimento cerâmico do processo, independente da composição da mistura polimérica. Foi possível obter SiC em 98% de pureza, a partir da mistura de PMS:PMVS=1,0:0,21 (em massa), mistura M5. Na evolução desta mistura polimérica à cerâmica, observou-se três etapas distintas, além da reação de hidrossililação: a primeira entre 200°C e 400°C, onde ocorrem rearranjos inter e intracadeias, levando o polissilano a policarbonossilano; a segunda entre 400°C e 800°C onde acontece a mineralização do material e o início da nucleação estrutural do SiC; e a última entre 800°C e 1000°C, onde ocorre o início do estágio de organização do SiC amorfo.
- ◆ A rede polimérica gerada a partir de PMHS e D₄Vi, também por reação de hidrossililação catalisada por Pt⁺², se constituiu num excelente precursor de SiC_xO_y, com alto rendimento cerâmico em todas as composições estudadas. Na conversão desta rede polimérica a SiC_xO_y foram observados dois processos: o primeiro a temperaturas maiores que 400°C, com predominância de reações radiculares nas cadeias laterais do polímero, levando à ceramização do material; e o segundo envolvendo reações de redistribuição das ligações Si-O e Si-C, produzindo uma distribuição aleatória de sítios M, D, T, Q e C no produto final.

- ◆ A inserção da fase cerâmica no laminado bidirecional de C-C, através de diversos ciclos de infiltração/pirólise de misturas poliméricas neste laminado, permitiu a obtenção dos compósitos C-C/SiC, C-C/SiC_xO_y 1000°C e C-C/SiC_xO_y 1350°C. Estes compósitos apresentaram resistências termo-oxidativas superiores à do C-C. Os ensaios de resistência mecânica dos mesmos evidenciaram valores menores de resistência à flexão e maiores de módulo de flexão que os correspondentes do laminado de carbono, e fraturas frágeis. Entre os compósitos acima, o C-C/SiC_xO_y 1350°C foi o que apresentou melhores desempenhos termo-oxidativo e mecânico, devido ao SiC formado na interface entre fibra de carbono e SiC_xO_y.
- ◆ A utilização de um feltro de fibras de PAN, como precursor de fibras de C, permitiu que compósitos C/SiC_xO_y pudessem ser obtidos numa só etapa de conversão. A pirólise a 1600°C destes compósitos levou à formação de SiC. O compósito C/SiC_xO_y F2 foi o de melhor desempenho mecânico, apresentando resistência à flexão de 29,1 MPa, módulo de flexão de 42,0 GPa e módulo de Weibull de 11,6. O alto valor deste último foi associado à distribuição uniforme de espaços vazios entre as fibras de C e a matriz cerâmica (SiC_xO_y).

Referências
Referências
Bibliográficas

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ T. Edison, U.S Patent n° 223.898, 1880.
- ² Carbon-Carbon Composites, G. Savage, Chapman e Hall, 1ª Ed., London, 1993.
- ³ Handbook of Reinforcements for Plastics, editores: J. V. Milanski e H. Katz, Van Nostrand Reinhold, Amsterdam.
- ⁴ D'Abate, G. D., Diefendorf, R. J., Proc. 17th Biennial Conf. on Carbon, Am. Carbon Soc., 390, 1985.
- ⁵ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Willey e Sons, Vol. 2, 2ª Ed., NY, 1985.
- ⁶ M. K. Jain, A. S. Abhiraman, J. Mater. Sci., 22:278, 1987.
- ⁷ Johnson, W., Proc. Third Conf. Ind. Carbons and Graphites, Soc. Chem. Ind., London, 447, 1971.
- ⁸ Proc. 15th Biennial Conf. on Carbon, J. A. Griffiths e H. Marsh, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA, 1981.
- ⁹ C. E. Ford e C. V. Mitchell, U.S Patent n° 3.107.152, 1963.
- ¹⁰ S. Otani, Carbon, 3:213, 1965.
- ¹¹ Proceedings of The First International Conference on Carbon Fibers, H. Hawthorne, Plastics Industry, pg. 81, 1971.µ
- ¹² T. Morimoto, Y. Ogura, M. Kondo, T. Ueda, Carbon, 33:351, 1995.
- ¹³ T. L. Dhami, O. P. Bahl, B. R. Awasthy, Carbon, 33:479, 1995.
- ¹⁴ Composite Materials: Engineering and Science, F. L. Matthews e R. D. Rawlings, Chapman e Hall, 1ª Ed., 1996.
- ¹⁵ Encyclopedia of Composite Materials and Components, John Wiley e Sons, p. 367, N. Y., 1983.
- ¹⁶ J. C. Lewis, B. Redfern, F. C. Cowlard, Solid State Electronics, 6:251, 1963.
- ¹⁷ F. C. Cowlard, Design Eng., 3:49, 1970.
- ¹⁸ O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki, Carbon, 33:359, 1995.

- ¹⁹ P. Bock, J. R. Glandus, J. Jarrige, J. P. Lecompte, J. Mexmain, Ceram. Int., 8:34, 1982.
- ²⁰ V. A. Laurenko, A.F. Alexeev, Ceram. Int., 9:80, 1983.
- ²¹ T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix, Carbon, 33:455, 1995.
- ²² H. W. Huggins, C. H. Pitt, Ceram. Bull., 46:266, 1967.
- ²³ E. Fitzer, D. Kehr, Thin Solids Films, 39:55, 1976.
- ²⁴ Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, editado por L. L. Hench e D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, N. Y., 1984.
- ²⁵ S. Saito, Fine Ceramics, editado por S. Saito, Elsevier, N. Y., USA, 1988.
- ²⁶ Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, p. 234 e 520, N.Y, 1979.
- ²⁷ J. A. Edmond, H. S. Kong, C. H. Carter Jr., Phys. B, 185:453, 1993.
- ²⁸ T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamki, T. Futagi, H. Mimura, Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett., 64:226, 1994.
- ²⁹ P. H. Singer, Semicond. Intern., 4:48, 1992.
- ³⁰ Ultrastructure Processing Ceramics, Glasses and Composites, R. West, Editado por L. L. Hench e D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, cap. 21, N.Y., 1984.
- ³¹ J. V. Milewski, Polymer Composites, 13:223, 1992.
- ³² C. Recault, E. Senra, P. Fenici, J. Nucl. Mater., 233:1262, 1996.
- ³³ F. S. Forcey, A. Perujo, F. Reiter, P. L. Lolli-Ceroni, J. Nucl. Mater., 200:417, 1993.
- ³⁴ Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. Pascal, Ed. Maison at C^{te}, Paris, vol. VIII, p. 570, 1975.
- ³⁵ Design of New Materials, D. L. Cocke e A. Clearfield, Plenum Press, New York e London, p. 80, 1987.
- ³⁶ E. G. Acheson, J. Franklin Inst., 136:279, 1893, citado por G. Savage, Carbon-Carbon Composites, Chapman e Hall, 1^a Ed., London, 1993.
- ³⁷ E. G. Acheson, U.S. Pat. 492.767 Feb. 28, 1893 (para a Cia. Carborundum), citado por G. Savage, Carbon-Carbon Composites, Chapman e Hall, 1^a Ed., London, 1993.
- ³⁸ V. D. Krstic, J. am. Ceram. Soc., 75:170, 1992.

- ³⁹ J. N. Pring, W. Fielding, J. Chem. Soc., 95:1497, 1909.
- ⁴⁰ Y. Avigal, M. Schieber, J. Cryst. Growth, 24-25:148, 1974.
- ⁴¹ W. Von Muench, E. Pettenpaul, J. Electrochem. Soc., 125:294, 1978.
- ⁴² J. Schlichting, Powder Metall. Int., 12:141, 1980.
- ⁴³ J. Schlichting, Powder Metall. Int., 12:196, 1980
- ⁴⁴ A. Parreta, A. Camanzi, G. Giunta, A. Mazzarano, J. Mater. Sci., 26:6057, 1991.
- ⁴⁵ S. Motojima, H. Yagi, N. Iwamori, J. Mater. Sci. Lett., 5:13, 1986.
- ⁴⁶ D. J. Cheng, W. J. Shyy, D. H. Kuo, M. H. Hon, J. Electrochem. Soc., 134:3145, 1987.
- ⁴⁷ F. J. Buchanan, J. A. Little, Surf. Coat. Technol., 46:217, 1991.
- ⁴⁸ E. Fitzer, W. Remmele, G. Schoch, in Proc. 7th European Conf. On CVD, Journal de Physique, C5:209, 1989.
- ⁴⁹ R. Moene, H. Th. Boon, J. Schoonman, M. Makkee, J. A. Moulijn, Carbon, 34:567, 1996.
- ⁵⁰ Special Ceramics, F. W. Ainger e J. M. Herbert, editado por P. Popper, Academic Press, N. Y., p. 168, 1960.
- ⁵¹ Special Ceramics, P. G. Chantrell e P. Popper, editado por P. Popper, Academic Press, N. Y., p. 67, 1965.
- ⁵² W. Verbeek, Ger. Pat. N° 2218960, (Bayer AG), 1973, (US. Pat. N° 3853567).
- ⁵³ W. Verbeek, G. Winter, Ger. Pat. N° 2236078, (Bayer AG), 1974.
- ⁵⁴ G. Winter, W. Verbeek, M. Mausmann, Ger. Pat. N° 2243527, 1974, (US. Pat. N° 3892583).
- ⁵⁵ S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Chem. Lett., 931, 1975.
- ⁵⁶ S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, C-F. Liaw, Chem. Lett., 551, 1976.
- ⁵⁷ S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, Nature, 264:237, 1976.
- ⁵⁸ S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, US Patent N° 4.052.430, 1978.
- ⁵⁹ R. M. Laine, F. Babonneau, Chem. Mater., 5:260, 1993.
- ⁶⁰ K. Shiina, M. Kumada, J. Org. Chem., 23:139, 1958.

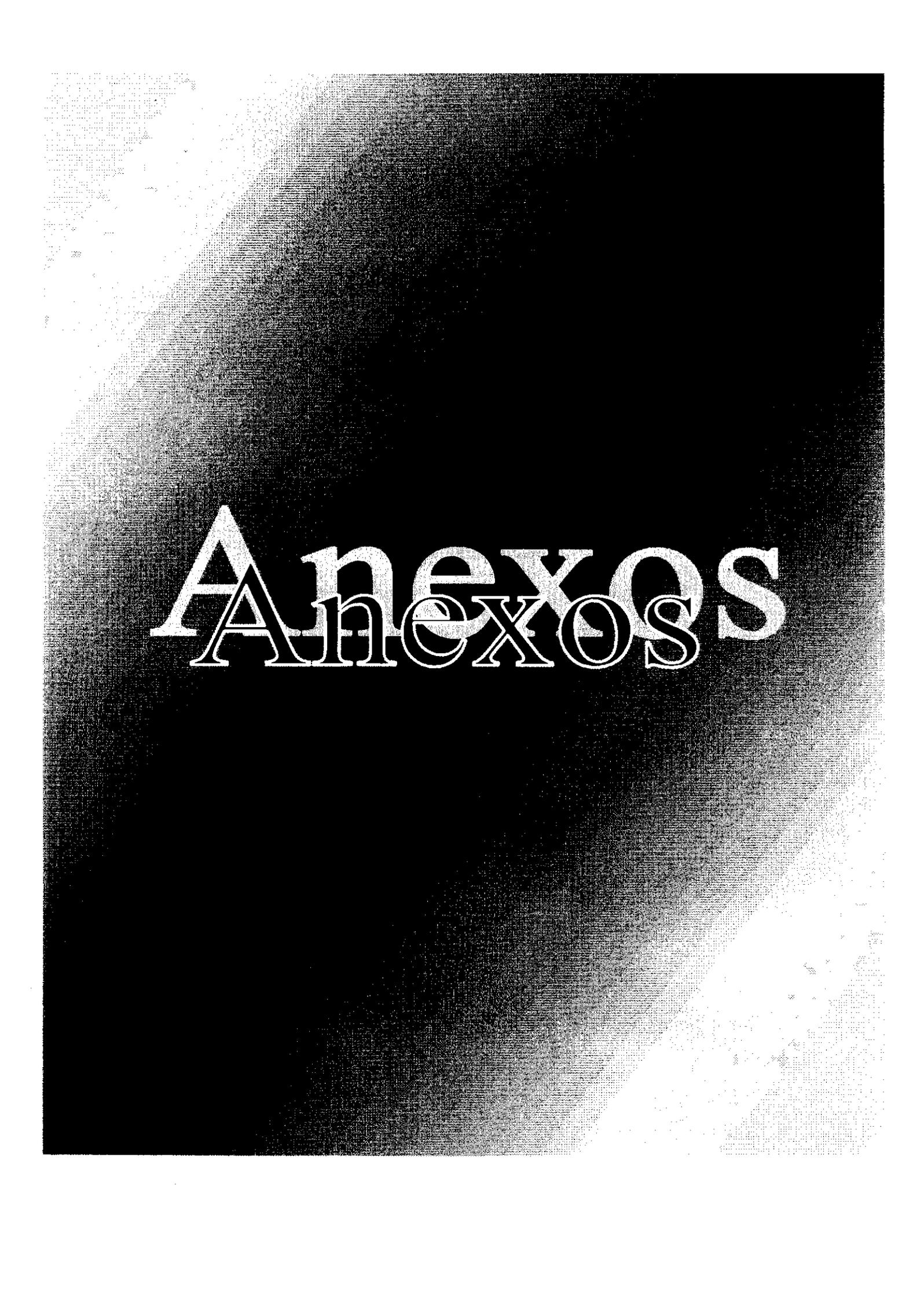
- ⁶¹ H. Sakurai, R. Kohi, A. Hosomi, M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39:2000, 1966.
- ⁶² H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, Chem. Commun., 930, 1968.
- ⁶³ Handbook of Composites, S. Yajima, editado por W. Watt e B. V. Perov, Elsevier, Vol. 1, N. Y., 1985.
- ⁶⁴ S. Yajima, Am. Ceram. Soc. Bull., 62:893, 1983.
- ⁶⁵ R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, R. Sinclair, Am. Ceram. Soc. Bull., 62:825, 1983.
- ⁶⁶ D. Seyferth, T. G. Wood, H. J. Tracy, J. L. Robins, J. Am. Ceram. Soc., 75:1300, 1992.
- ⁶⁷ Z. Zhang, F. Babonneau, R. M. Laine, Y. Mu, J. F. Harrod, J. A. Rahn, J. Am. Ceram. Soc., 74:670, 1991.
- ⁶⁸ M. F. Gozzi, I. V. P. Yoshida, Macromolecules, 29:7235, 1996.
- ⁶⁹ M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves, I. V. P. Yoshida, J. Mater. Sci., 34:155, 1999.
- ⁷⁰ M. Scarlete, S. Brienne, I. S. Butler, J. F. Harrod, Chem. Mater., 6:977, 1994.
- ⁷¹ P. Czubarow, T. Sugimoto, D. Seyferth, Macromolecules, 31:229, 1998.
- ⁷² F. I. Hurwitz, T. A. Kacik, X-Y. Bu, J. Masnovi, P. J. Heimann, K. Beyene, J. Mater. Sci., 30:3130, 1995.
- ⁷³ W. R. Schmidt, L. V. Interrante, R. H. Doremus, T. K. Trout, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, Chem. Mater., 3:257, 1991.
- ⁷⁴ M. F. Gozzi, I. V. P. Yoshida, Eur. Polym. J., 33:1301, 1996.
- ⁷⁵ R. J. P. Corriu, D. Ledercq, P. H. Mutin, J-M Planeix, A. Vioux, Organometallics, 12:454, 1993.
- ⁷⁶ C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, Organometallics, 10:1336, 1991.
- ⁷⁷ G. D. Soraru, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., 25:3886, 1990.
- ⁷⁸ K. Taki, M. Inui, K. Okamura, M. Sato, J. Mater. Sci Lett., 8:918, 1989.
- ⁷⁹ A. T. Hemida, J. P. Pillot, M. Birot, J. Dunogues, R. Paillet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2337, 1994.
- ⁸⁰ D. Seyferth, M. Tasi, H-G. Woo, Chem. Mater., 7:237, 1995.

- ⁸¹ A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, M. Itoh, High Temperature Ceramic Matrix Composites III, 164:39, 1999.
- ⁸² S. Matthews, M. J. Edirisinghe, M. J. Folkes, Ceram. Int., 25:49, 1999.
- ⁸³ L. V. Interrante, I. Rushkin, Q. Shen, Appl. Organomet. Chem., 12:695, 1998.
- ⁸⁴ F. Babonneau, K. Thorne, J. D. Mackenzie, Chem. Mater., 1:554, 1989.
- ⁸⁵ H. Zhang, C. G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc., 73:958, 1990.
- ⁸⁶ K. Kamiya, M. Ohya, T. Yoko, J. Non-Cryst. Solids, 83:208, 1986.
- ⁸⁷ M. Pauthe, J. Phalippou, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, J. Non-Cryst. Solids, 113:21, 1989.
- ⁸⁸ G. M. Renlund, S. Prochazka, R. H. Doremus, J. Mater. Res., 6:2716 e 2723, 1991.
- ⁸⁹ E. Bouillon, D. Mocaer, J. F. Villeneuve, R. Paillet, R. Naslain, M. Monthieux, A. Oberlin, C. Guimon, G. Pfister, J. Mater. Sci., 26:1517, 1991.
- ⁹⁰ E. Bouillon, R. Paillet, R. Naslain, E. Bacque, J-P. Pillot, M. Birrot, J. Dunogues, P. V. Huong, Chem. Mater., 3:356, 1991.
- ⁹¹ F. Babonneau, G. D. Soraru, J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., 25:3664, 1990.
- ⁹² J. Lipowitz, Ceram. Bull., 70:1888, 1990.
- ⁹³ L. Porte e a. Sartre, J. Mater. Sci., 22:271, 1989.
- ⁹⁴ A. K. Singh, C. G. Pantano, J. Am. Cera. Soc., 79:2696, 1996.
- ⁹⁵ L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin, D. Bahloul, Chem. Mater., 6:796, 1994.
- ⁹⁶ G. D. Soraru, R. Camprostrini, S. Maurina, J. Am. Ceram. Soc., 80:999, 1997.
- ⁹⁷ V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, J. Polymer Sci. A, 30:613, 1992.
- ⁹⁸ E. Breval, M. Hammond, C. G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc., 77:3012, 1994.
- ⁹⁹ V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, J. Non-Cryst. Solids, 147&148:52, 1992.
- ¹⁰⁰ V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, J. Non-Cryst. Solids,

- 176:33, 1994.
- ¹⁰¹ K. J. Wynne, R. W. Rice, Ann. Rev. Mater. Sci., 14:297, 1984.
- ¹⁰² F. Babonneau, L. Bois, C-Y. Yang, L. V. Interrante, Chem. Mater., 6:51, 1994.
- ¹⁰³ R. Campostrini, G. D'Andrea, G. Carturam, R. Ceccato, G. D. Soraru, J. Mater. Chem., 6:585, 1996.
- ¹⁰⁴ E. Radovanovic, M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves, I. V. P. Yoshida, J. Non-Cryst. Solids, 248:37, 1999.
- ¹⁰⁵ G. D. Soraru, E. Dallapiccola, G. D'Andrea, J. Am. Ceram. Soc., 79:2074, 1996.
- ¹⁰⁶ T. Emy, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 76:207, 1994.
- ¹⁰⁷ F. I. Hurwitz, S. C. Farmer, F. M. Terepka, T. A. Leonhardt, J. Mater. Sci., 26:1247, 1991.
- ¹⁰⁸ A. K. Singh, C. G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc., 79:2696, 1996.
- ¹⁰⁹ T. M. Chaudhry, H. Ho, L. t. Drzal, M. Harris, R. M. Laine, Mater. Sci. Eng. A, 195:223, 1995.
- ¹¹⁰ T. M. Chaudhry, H. Ho, L. t. Drzal, M. Harris, R. M. Laine, Mater. Sci. Eng. A, 195:237, 1995.
- ¹¹¹ Purification of Laboratory Chemical, Perin, D. D., Armarego, N. L. F., Pergamon Press, 3ª Edição, New York, 1968.
- ¹¹² H. Qiu, Z. Du, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 27:2849, 1989.
- ¹¹³ Radovanovic, Pardini, L. C. e Yoshida, I. V. P., Patente INPI n° PI9901922-1, 1999.
- ¹¹⁴ Radovanovic, E., Gonçalves M. C., Yoshida, I. V. P., Acta Microscopica, 7: 179, 1998.
- ¹¹⁵ P. P. Borda, P. Ledzidins, Anal. Chem., 52:1777, 1980.
- ¹¹⁶ P. P. C. Sartoratto, I. V. P. Yoshida, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 30:2333, 1992.
- ¹¹⁷ P. P. C. Sartoratto, C. U. Davanzo, I. V. P. Yoshida, Eur. Polym. J., 33:81, 1997.
- ¹¹⁸ S. Nespurek, C. Zech. J. Phys., 49:859, 1999.
- ¹¹⁹ A. J. Wiseman, S. J. Holder, M.J. Went, R. G. Jones, Polym. Int., 48:157, 1999.
- ¹²⁰ U. Herzog, R. West, Macromolecules, 32:2210, 1999.

- ¹²¹ V. Herden, S. Klaumunzer, W. Schnabe, Nucl. Instrum Meth B, 146:491, 1998.
- ¹²² The Chemistry of Organic Silicon Compounds, R. West, , Editado por Patai, S. e Rappoport, Z., John Wiley & Sons, pg. 1207, 1989.
- ¹²³ J. M. Zeigler, Polym. Prepr., 27:109, 1986.
- ¹²⁴ The Infrared of the Complex Molecules, L. J. Bellamy, John Wiley & Sons, New York, cap. 20, 1966.
- ¹²⁵ Silicon-based Polymer Science, H. Ishikawa, F. Machino, H. Teranishi, T. Ishikawa, Editado por J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, American Chemical Society, Washington DC, pg. 619, 1990.
- ¹²⁶ M. Scarlete, S. Brienne, I. S. Butler, J. F. Harrod, Chem. Mater., 6:977, 1994.
- ¹²⁷ J. Bullo, M. P. Schimidt, Phys. Stat. Solidi (B), 143:345, 1987.
- ¹²⁸ J. P. Pillot, M. Birot, E. Bacqué, J. Dunoguès, C. Biran, P. Lapouyade, O. Babot, Appl. Organomet. Chem., 10:23, 1996.
- ¹²⁹ The Chemistry of Organic Silicon Compounds, E. A. Williams, Editado por Patai, S. e Rappoport, Z., John Wiley & Sons, pg. 511, 1989.
- ¹³⁰ W. Schimidt, L. V. Unterrante, R. H. Doremus, T. K. Trout, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, Chem. Mater., 3:257, 1991.
- ¹³¹ L. H. Sommer, E. W. Pitruska, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69:188, 1947.
- ¹³² Homogeneous Catalysis by Metal Complexes A. E. Martell, M. M. Taquikhan, Academic Press, N.Y., v.2, cap. 4, 1974.
- ¹³³ Organometallic Reaction Mechanisms, D. L. Matteson, Academic Press, N.Y., 1974.
- ¹³⁴ Organometallics in Organic Synthesis, E. Negishi, John Wiley & Sons, N. Y., v.1, cap.2, 1980.
- ¹³⁵ G. W. Wagner, B-K. Na, M. A. Vannice, J. Phys. Chem., 93:5061, 1989.
- ¹³⁶ Gmelin Handbook of Inorgânica Chemistry, Suppl vol B2 1984, e B3 1986.
- ¹³⁷ A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc., 87:16, 1965.
- ¹³⁸ J. Lipowitz, G. L. Turner, Polym. Prep., 29:1, 1988.

- ¹³⁹ R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, J. Mater. Sci., 30:2313, 1995.
- ¹⁴⁰ V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, J. Polymer Sci. Lett., 9:1052, 1990.
- ¹⁴¹ G. D. Sorarù, J. Sol-Gel Sci. Tech. 2:843, 1994.
- ¹⁴² K. R. Carduner, S. S. Shinozaki, M. J. Rokosz, C. R. Peters, T. J. Whalen, J. Am. Ceram. Soc., 73:2281, 1990.
- ¹⁴³ B. Laurence, M. Jocelyne, F. Babonneau, Chem. Mater., 7:975, 1995.
- ¹⁴⁴ Elements of X-Ray Crystallography, L. V. Azároff, McGraw-Hill Book Company, New York, p.552, 1968.
- ¹⁴⁵ P. L. Walker, F. Rusinko e L. G. Austin, Adv. in Catalysis, 11:164, 1959.
- ¹⁴⁶ K. S. Goto, K. H. Han e G. R. St Pierre, Trans. Iron Steel Inst. Jap., 26:597, 1986.
- ¹⁴⁷ H. W. Chang, S. K. Rhee, Carbon, 16:17, 1978.
- ¹⁴⁸ M. K. Jain e A. S. Abhiraman, J. Mater. Sci., 22:278, 1987.
- ¹⁴⁹ Composite Materials-Science and Engineering, K.K. Chawla, Springer-Verlag, N.Y., pg. 178, 1987.
- ¹⁵⁰ P. Greil, J. A. Ceram. Soc., 78:835, 1995.
- ¹⁵¹ Introducción to Carbon Science, J. W. Patrick e D. E. Clarke, Editado por Harry Marsh, Butterworths, London, pg. 248, 1989.
- ¹⁵² S. van der Zwaag, Journal of Testing and Evaluation, 5:292, 1989.
- ¹⁵³ Chemistry and Physics of Carbon, D. J. Johnson, editado P. A. Thower, vol. 20, pg. 1-58, 1987.



AneXoS

AneXoS

