



ESPUMAS CERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DA PIRÓLISE DE POLISSILOXANO E CARGA ATIVA DE Al E Si

R.M. da Rocha, E. A. B. Moura *, J.C. Bressiani, A. H. A. Bressiani
Av.Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária/SP 05508-900 rmrocha@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais- CCTM
* Centro de Tecnologia das Radiações- CTR

RESUMO

Espumas cerâmicas possuem propriedades únicas que as qualificam tanto para aplicações estruturais como funcionais. Estas propriedades são influenciadas pela densidade relativa e morfologia. Cerâmicas porosas de células abertas no sistema Si-Al-O-C-N, apresentando diferentes densidades e morfologias, foram obtidas a partir da pirólise de misturas de polimetilssiloxano (PMS) e carga ativa de alumínio e silício. Quatro composições foram preparadas com a concentração em volume de PMS variando de 100 a 60% e a de Al e Si fixada numa razão de 1:1. Os pós foram misturados e prensados em forma de pastilhas, que foram submetidas a irradiação com feixe de elétrons com dose de 5 MGy. A pirólise foi realizada em atmosfera de N₂ a 1500°C/1h. As espumas produzidas apresentam boa estabilidade dimensional, contendo fase amorfa de oxycarbeto de silício (Si-O-C) e fases cristalinas como SiC e SiAlON, conforme análise por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Palavras chave: espuma cerâmica, precursor polimérico, irradiação, pirólise, feixe de elétrons.

INTRODUÇÃO

Espumas cerâmicas são uma classe específica de material poroso formada por grandes vazios (células), com dimensões lineares variando aproximadamente de poucos micrômetros até poucos milímetros e possuem uma geometria que, sendo isotrópica, pode ser aproximada àquela de um tetradodecaedro⁽¹⁾. Estas espumas apresentam um conjunto único de propriedades (baixa densidade, baixa condutividade térmica e baixa constante dielétrica, alta área específica, alta permeabilidade, alta resistência à corrosão química), que as tornam boas candidatas para aplicações tanto estrutural como funcional (isoladores térmicos, filtração, suporte de catalisador, implantes biológicos, estruturas de peso leve)^{(2),(3)}. As



propriedades necessárias para cada aplicação variam em termos de natureza, composição química e estrutural da cerâmica e da forma e tamanho dos poros.

Cerâmicas porosas de oxycarbeto de silício (SiOC), em particular as estruturas celulares e compactas, podem ser produzidas a partir de precursores poliméricos (polímeros ou géis) por meio do fornecimento de energia térmica para a conversão polímero- cerâmica (forno convencional, microondas ou pirólise a laser)⁽⁴⁾. Dados publicados mostram que vidros de SiOC possuem melhores propriedades (resistência a oxidação, resistência à fluência, estabilidade microestrutural) comparada com as muitas cerâmicas convencionais a base de silicatos^{(5),(6),(7)}. Desta forma o desenvolvimento das espumas de SiOC é de grande utilidade em várias aplicações, incluindo aquelas em dispositivos que operam em uma temperatura intermediária (400 ° a 800°C) ou alta (> 800°C) temperatura, como adsorvedores de gás regenerável (para CO₂ ou hidrocarbonetos, módulos limpadores de gás para aplicação na indústria química e sistema de transporte, e dispositivos capazes de liberar e armazenar seletivamente os constituintes de um ambiente agressivo ou soluções contaminadas⁽⁸⁾.

As cerâmicas derivadas de polímeros, após tratamento térmico a 1000°-1200°C são sólidos covalentes amorfos com a possível presença de carbono livre e/ou hidrogênio residual⁽⁹⁾. Com o aumento da temperatura de pirólise acima de 1200 °C, ocorre uma decomposição local devido ao escape de espécies gasosas (SiO e/ou CO) que é sempre acompanhada da formação de cristalitos de SiC de tamanho nanométricos^{(10),(11)}.

A conversão polímero -cerâmica geralmente ocorre com grande retração, perda de massa e formação de produtos gasosos. Estas características têm até o presente momento, limitado a utilização destes materiais à preparação de produtos de pequenas dimensões (fibras e recobrimentos), devido à dificuldade de obtenção de corpos densos e livres de trincas. Uma maneira de contornar estes problemas é a introdução de cargas reativas ou inertes que além de garantir propriedades específicas, compensam a retração dos corpos poliméricos pela expansão adquirida da reação dos produtos sólidos e gasosos decorrentes da decomposição do polímero com a carga utilizada⁽¹²⁾.

Neste trabalho, espumas amorfas à base de SiOC e fases cristalinas covalentes no sistema Si-Al-O-N são obtidas da pirólise de polimetilssiloxano (PMS) e de misturas formadas de PMS mais carga ativa de alumínio (Al) e silício (Si), expandidos. Na expansão do PMS e nas misturas com carga ativa de a Al e Si empregou-se um novo método, que consiste da interação destes materiais com radiação de alta energia por feixe de elétrons. O polimetilssiloxano, quando exposto a radiação ionizante sofre processos radioquímicos, dentre eles a formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas (reticulação) e geração de gases como hidrogênio, metano e etano, que ao serem liberados fazem com que o polímero se



expanda, formando pequenas bolhas, deixando o material com aspecto esponjoso⁽¹³⁾. Dessa maneira, as reações radioquímicas atuam no sentido de causar o crosslinking, que neste polímero ocorre por condensação, promovendo a expansão do material. Trabalhos anteriores utilizando este processo com dose de radiação de 7MGy, apresentaram resultados bem interessantes quanto as características da espuma cerâmica final⁽¹⁴⁾. O que se propõe especificamente neste trabalho é uma melhor investigação quanto o efeito de diferentes doses de irradiação encontrando uma dose ótima a ser utilizada e a avaliação da modificação na espuma obtida em função da concentração de PMS e carga ativa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como precursor polimérico foi utilizado o polimetilssiloxano, PMS, (Mk, Wacker AG, Brurghausen, Alemanha) com fórmula geral de $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ com $n=130-150$. Esta resina é um pó sólido a temperatura ambiente, com temperatura de amolecimento de 42 °C. A massa molecular média é de 9400 g/mol e densidade de 1,1 g/cm³. A quantidade de grupos ativos de reticulação, hidroxílico (Si-OH) e etoxi (Si-OC₂H₅), é de 4% em mol. A cura em temperaturas de 150 – 250 °C, resulta na liberação de água e etanol.

Como carga ativa, foram utilizados os pós metálicos de alumínio (Al) e silício (Si), com diâmetro médio de partícula de 39,0 e 13,2 µm respectivamente,.

Foram preparadas 4 composições variando a concentração de PMS em 100, 90, 80 e 60 % em volume e a razão de Al e Si fixada em 1:1. Adotou-se na nomenclatura das composições o valor da % em volume de polimetilssiloxano e de Al e Si. Assim, a amostra de denominação 80MS 10Al10Si, contém 80 % em volume de PMS e 10 % em volume de Al e Si.

Para as composições com carga, os pós foram pesados nas devidas proporções e misturados a seco, inicialmente em misturador tipo turbula e posteriormente em almofariz de ágata. As misturas foram prensadas uniaxialmente com pressão de 50 MPa em discos de 25 mm e espessura aproximada de 2,5 mm. A espessura das amostras foi definida em função da penetração do feixe de elétrons, que é função da densidade do material, e o diâmetro máximo de 25 mm, para estar dentro da faixa de maior intensidade do feixe de elétrons.

As pastilhas prensadas foram colocadas em porta amostra retangular de aço de 28 mm de largura e 100 cm de comprimento. O porta amostra é fechado com lâmina fina de alumínio para permitir a maior passagem do feixe de elétrons e para isolar as amostras, não permitindo que algum material liberado ou desprendido da amostra contamine os roletes do acelerador. O acelerador de elétrons utilizado é uma acelerador industrial com energia de 1,5 MeV, corrente de 25 mA e potência de 37,5 kW, modelo Dynamitron II, da Radiation Dynamics Inc..



Para a definição da dose de irradiação a ser utilizada no trabalho, foi realizado inicialmente um estudo do efeito da radiação em amostras com 100% de PMS. As amostras foram submetidas a doses de radiação variando de 1 a 9 MGy. As espumas formadas durante o processo de irradiação com as doses de 1; 3,5; 7 e 9 MGy, foram caracterizadas quanto a porcentagem de reticulação, estrutura das espumas a perda de massa e formação do material cerâmico que vai se formando durante pirólise. As três análises são descritas a seguir.

Para análise da estrutura molecular das espumas utilizou-se espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). Os espectros das espumas de polissiloxano foram obtidos usando espectrômetro Nicolet Nexus. Para a determinação da porcentagem de reticulação foi utilizado extrator Soxhlet de 150mL de capacidade. A extração foi mantida por 24 horas, utilizando-se tolueno de grau analítico como solvente. As amostras foram pesadas antes da extração e após a extração. Foi utilizada amostra sem irradiar como controle do ensaio. A avaliação da perda de massa e determinação do material cerâmico após pirólise foi realizada análise termogravimétrica (TG) em amostras de composição 100MS sem irradiar e irradiadas com doses de 1 a 9 MGy. A análise foi realizada até a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de ar sintético e fluxo de 50ml/min (Shimadzu TGA-50 e Perkin Elmer TGA-7).

Após a etapa de avaliação da dose de irradiação, foi definida a dose a ser utilizada em todas as demais amostras que continham carga de Al e Si, não sendo levada em conta a influência da carga no processo de reticulação do polímero durante a interação do feixe de elétrons com a amostra.

As pastilhas prensadas foram submetidas à mesma dose de radiação, tornando-se espumas de polissiloxano mais carga ativa, que foram convertidas a espuma cerâmica pelo processo de pirólise. Esta pirólise foi realizada em tubo de alumina com fluxo de nitrogênio industrial (99,9%) e temperatura de patamar de 1400 °C. A taxa de aquecimento foi de 3 °C/min com patamar de 1h e taxa de resfriamento de 10 °C/min.

As espumas pirolisadas foram caracterizadas difração de raios X (DRX) para determinação das fases cristalinas (Bruker-AXS: D8 Advance); microscopia eletrônica de varredura (MEV- Philips XL 30), para observação da morfologia dos poros e das paredes das células, distribuição e homogeneidade da porosidade; microscopia eletrônica de transmissão (MET- JEOL:JEM 200C) dos pós das espumas trituradas, para observação e identificação de microcristais formados.

Foi determinada a densidade aparente das amostras utilizando-se método geométrico. A densidade das amostras foi determinada nas várias etapas do processo (amostra prensada, após a irradiação e após a pirólise). Também determinou-se a perda de massa proveniente do processo de irradiação e pirólise.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos em duas partes, a primeira compreendendo os dados das análises que levaram à escolha da dose de radiação adotada em todas as composições e a segunda com os resultados das espumas com carga, pirolisadas a 1400 °C/1h.

Determinação da dose de irradiação para obtenção das espumas.

As pastilhas de PMS foram irradiadas em doses diferentes, de 1 a 9 MGy, sendo que as pastilhas irradiadas a 1MGy apresentaram pouca expansão. Nas demais doses, ocorreu a formação das espumas de forma similar. Com estas espumas foram determinadas as porcentagens de reticulação, avaliada a modificação estrutural e perda de massa durante a conversão polímero- cerâmica.

Como a irradiação promove alterações estruturais no PMS, foram obtidos espectros de IV-TF para observar possíveis alterações de grupos funcionais, oxidação e alteração estrutural. A Tabela I fornece os números de onda para vibrações de interesse para análise de IV de polissiloxanos ^{(15),(16),(17)}.

Tabela I: Números de onda característicos de Infra-vermelho (IV-FT) do polissiloxano; frequências vibratórias para grupos siloxano ^{(15), (16), (17)}.

Grupo		Número de Onda (cm ⁻¹)
O-Si-O	estiramento assimétrico	1130 - 1000
Si-O	estiramento	1100 - 830
Si-O	deformação axial	900 - 600
Si-CH ₃	deformação simétrica (tesoura)	1280 - 1240
Si-CH ₃	deformação assimétrica	1460 - 1375
Si-CH ₃	rock assimétrico Si-C estiramento	870 - 750
Si- C	deformação axial	850 - 650
O-H	devido a H ₂ O (livre)	3650 - 3580
O-H	devido a H ₂ O (H ligado)	3550 - 3200
Si-OH	estiramento	3700 - 3200

A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho das amostras irradiadas nas várias doses e do PMS sem irradiação. De uma maneira geral, não foi evidenciada nenhuma diferença muito significativa nos espectros de IV das amostras tratadas nas diferentes doses de irradiação avaliadas aqui. Todas as amostras indicam a presença dos grupos O-Si-O e CH₃.

Observa-se que os polissiloxanos irradiados apresentam espectros bem similares, nos quais pode-se identificar as seguintes bandas características: é apresentada deformação axial característica de C-H no grupo metílico observado em

2976 e 2894 cm^{-1} . Bandas adicionais em 1406 e 1275 cm^{-1} são características dos modos de flexão assimétrico e simétrico respectivamente, do CH_3 ligado ao silício. Todos os espectros apresentam a banda O-Si-O com deformação axial assimétrico de 1200 a 1000 cm^{-1} .

A banda de comprimento de onda 690 cm^{-1} relativa à deformação axial Si-C diminui de intensidade com o aumento da dose de irradiação, quase não sendo identificada no espectro da amostra irradiada a 9 MGy.

Uma alteração esperada é a oxidação radiolítica do PMS. Quando polímeros orgânicos são irradiados ao ar, normalmente, sofrem oxidação. Esta oxidação geralmente leva a formação de grupos carbonila, cuja presença pode ser observada por IV-FT na região próxima de 1700 cm^{-1} . Apesar do PMS possuir grupos metila na sua estrutura, não foi observada esta banda que correspondente à vibração de deformação axial da ligação C=O.

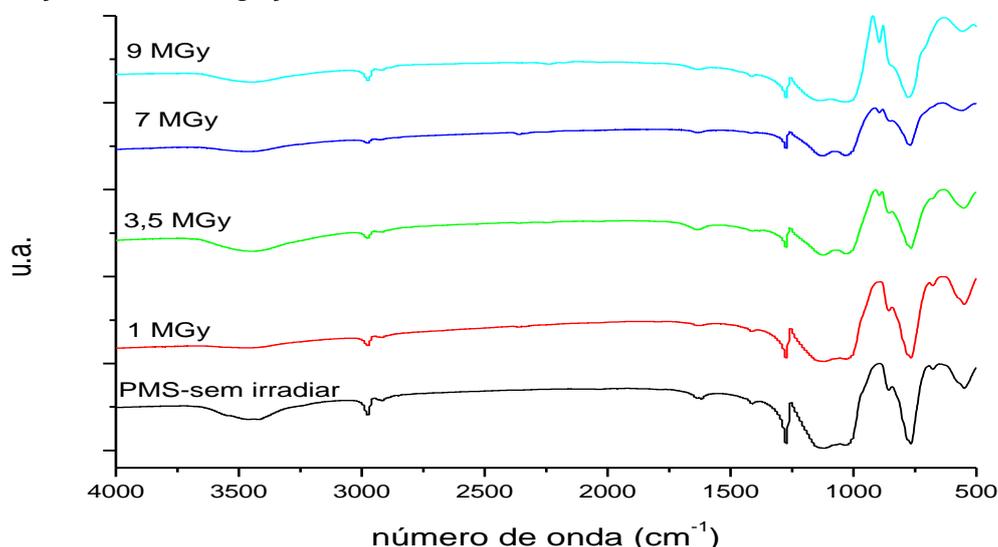


Figura 1- Espectros de infra vermelho (IV) de amostras de polimetilssiloxano submetidas a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons.

No intervalo de número de onda de 1000 a 830 cm^{-1} , correspondente a frequência de vibração Si-O por estiramento, observa-se nos espectros a formação de uma banda $\approx 895 \text{ cm}^{-1}$ que se torna mais intensa no espectro da amostra irradiada a 9 MGy. O pico 857, ao contrário, tende a diminuir de intensidade com o aumento da dose de irradiação. De acordo com os trabalhos de Delman et. al. ⁽¹⁸⁾, a banda 860 cm^{-1} corresponde à ligação Si- CH_3 , foi reposta pela banda 895 cm^{-1} correspondente a ligação Si-OH. Assim, a aparição desta banda deve estar associada à oxidação dos grupos metila, levando à formação de grupos hidroxila.

A reticulação de polímeros por radiação é um dos principais campos de pesquisa da Química das Radiações. Quando polímeros são sujeitos a radiação ionizante, a reticulação e a cisão das cadeias principais estão entre os efeitos químicos observados. No caso da reticulação predominar sobre a cisão, os



processos causam a formação de um gel insolúvel. Um número de experimentos^{(19),(20)} tem verificado que o efeito dominante, reticulação ou cisão dependem da estrutura do polímero, exceto por variações do processo como atmosfera e ambiente. Em geral, quanto mais flexível a cadeia polimérica, mais facilmente ocorrem as reações de reticulação e quanto mais rígida mais facilmente as reações de cisão. Como o PMS é um polímero com a cadeia principal com alta flexibilidade, pode-se dizer que o efeito de reticulação, ligação entre as cadeias, deve superar o de cisão⁽²⁰⁾.

Para determinar a porcentagem de reticulação obtida em cada dose de radiação, utilizou-se o método de extração por solventes. A Tabela II apresenta os resultados obtidos em amostras submetidas as diferentes doses de radiação. Somente a dose de 1 MGy não provoca nenhuma reticulação, sendo as amostras solubilizadas completamente durante o ensaio, assim como as amostras não irradiadas, que foram utilizadas como padrão de controle em cada dose analisada. Com o aumento da dose para 3,5 MGy a porcentagem de reticulação aumentou significativamente para 95,2 %, indicando que neste intervalo de dose (1>dose>3,5) ocorre a maior parte dos fenômenos de interação da radiação ionizante com o polímero. Esta interação promove a reticulação quase que total do polimetilssiloxano, e a expansão do material, devido a liberação dos gases formados no processo de reticulação por condensação.

Tabela II- Porcentagem de reticulação para as espumas irradiadas em diferentes doses.

Dose de irradiação (MGy)	% de Reticulação
1,0	0
3,5	95,2 ± 0,9
7,0	98,5 ± 0,6
9,0	99,1 ± 0,3

Acima de 7 MGy a espuma está praticamente toda reticulada (98,5%). No entanto o aumento na dose de radiação aumenta também a concentração de moléculas rompidas por cisão. Este processo, que ocorre simultaneamente ao de reticulação, degrada o polímero como pode ser observada nas amostras irradiadas a 9 MGy. Estas amostras apresentam uma tonalidade mais amarelada gerada da degradação do polímero por cisão.

A conversão do polissiloxano em material cerâmico e o efeito da dose de irradiação neste processo, foi analisada por TG, ao ar. A perda de massa, devido a decomposição térmica do polímero, em função da temperatura pode ser avaliada de acordo com as curvas de TG apresentadas na Figura 2.

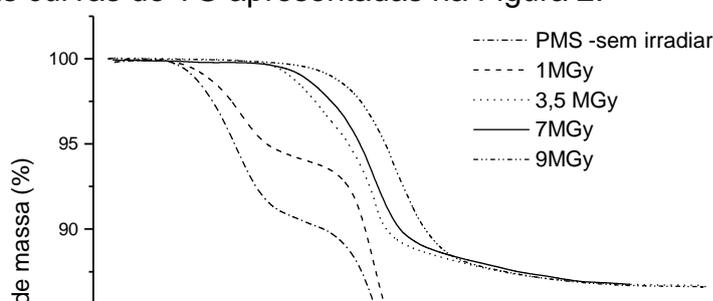




Figura 2 - Curvas de análise termogravimétrica (TG) realizadas em PMS submetido a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons (aquec. - 10 °C/min, ao ar).

O processo de irradiação, responsável pela reticulação das cadeias, altera a estrutura do polímero, afetando o comportamento deste durante o processo de pirólise. O aumento na dose de irradiação, faz com que o início da perda de massa ocorra em temperaturas mais elevadas, variando de aproximadamente 150 °C, para o polímero sem irradiar, para 400 °C, para a espuma irradiada com dose de 9 MGy.

Houve um acréscimo em torno de 10% do resíduo cerâmico em relação ao material sem irradiar e irradiado com doses superiores a 3,5 MGy. A espuma irradiada com 1 MGy apresenta curva com comportamento intermediário à amostra sem irradiar e irradiado com doses maiores. As curvas das amostras irradiadas acima de 3,5 MGy apresentam comportamento semelhante e o mesmo resíduo final, 87,5 %.

A partir destes resultados pode-se dizer que na amostra irradiada a 1 MGy, por apresentar um aumento no resíduo cerâmico e comportamento intermediário na curva, teve início o processo de reticulação, porém, a dose não foi suficiente para formar uma rede tridimensional de cadeias reticuladas que não permitisse a sua solubilização completa (Tabela I). As amostras que apresentam elevada reticulação, acima de 95 %, apresentam a mesma perda de massa, independentemente da dose de irradiação, com modificação na curva de TG apenas quanto à temperatura de início de perda de massa.

A partir destas caracterizações iniciais, de uma análise de custos de radiação por feixe de elétrons e da possibilidade de aplicação de processo contínuo para formação da espuma, foi estipulada a dose de 5 MGy, como dose padrão a ser utilizada nas demais amostras, com e sem carga. Estas amostras após serem submetidas à mesma dose, foram pirolisadas em atmosfera de N₂, na temperatura de 1400 °C/1h.

Caracterização das espumas irradiadas a 5 MGy e pirolisadas a 1400 °C/1h.

O material formado após pirólise da espuma de PMS pirolisada a 5MGy foi caracterizado usando DRX e comparado com o mesmo material sem pirólise (Figura 3). O material à base de SiOC, obtido após 1400 °C/1h, apresenta padrão de difração tipicamente amorfo, com alos alargados. Os alos associados a β -SiC estão presentes na espuma pirolisada e permitem uma associação precisa com a formação de nanocristais de β -SiC. Nesta temperatura os nanocristais estão presentes em uma matriz amorfa formada por sílica e oxycarbeto de silício ⁽²¹⁾.

A Tabela III apresenta os resultados de densidade aparente das amostras prensadas e das espumas após irradiação, ainda como polímero mais carga ativa e após pirólise já convertidas em espumas cerâmicas. A expansão promovida pelas reações de reticulação promoveu um aumento de volume em torno de duas vezes, para amostras com 60% de PMS, a seis vezes, para amostras com 100%. Estes valores indicam que o processo é bem eficiente na formação de espumas, promovendo elevada expansão, com porosidade interconectada.

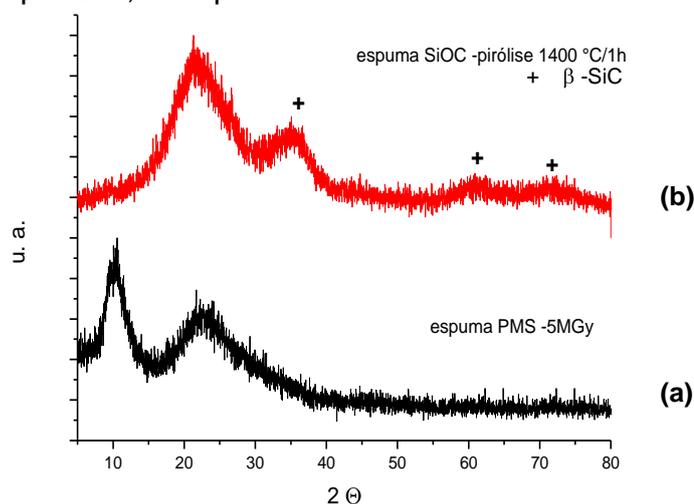


Figura 3 – Padrões de difração de Raios X do PMS após irradiação a 5 MGy (a) e após pirólise a 1400 °C/1h (b).

As espumas aumentaram de densidade após pirólise, devido à retração do material e ao aumento de massa causado pela reação do Al e Si com a atmosfera de N₂. A retração relativa variou de \approx 31%, para a amostra 100MS, a 7%, para amostra 60MS 20Al20Si. A presença da carga ativa de Al e Si diminui a retração da espuma e garante um aumento de massa, Tabela III.

A perda de massa após irradiação é causada pela liberação das fases voláteis, de H₂O e C₂H₅OH, durante o processo de reticulação. Os valores de perda de massa para as amostras com carga estão de acordo com o obtido para amostra 100MS, em proporções relativas de polissiloxano. Dessa maneira, pode se admitir que a presença da carga, nas suas várias concentrações, não altera a quantidade de gases liberados durante a reação radiolítica.

Tabela III: Resultados de densidade e perda de massa nas várias etapas do processo.

amostra	ρ_{prensada} 1ton (g/cm ³)	$\rho_{\text{irradiada}}$ 5MGy (g/cm ³)	$\rho_{\text{pirolisada}}$ 1400 °C/1h (g/cm ³)	%perda massa após irradiação 5MGy(%)	perda massa após pirólise 1400 °C/1h(%)
100MS	1,18	0,18	0,26	(-) 2,6	(-) 13,2
90MS	1,30	0,23	0,27	(-) 2,2	(-) 9,6
80MS	1,43	0,28	0,30	(-) 1,5	(+) 1,0
60MS	1,53	0,74	0,80	(-) 1,1	(+) 12,2

A Figura 4 apresenta micrografias de MEV das espumas pirolisadas. Observa-se uma modificação gradual na microestrutura com o aumento da concentração de carga. A figura da espuma 100MS apresenta células interconectadas com presença de canais e junções (*struts*) bem densas formada por fase amorfa de SiOC/SiO₂. Com a presença de carga a morfologia dos poros se torna gradativamente menos regular, na amostra 60MS 20Al20Si, a microestrutura não é mais típica de uma espuma, mas sim um material com canais alongados separados pelo material pirolisado.

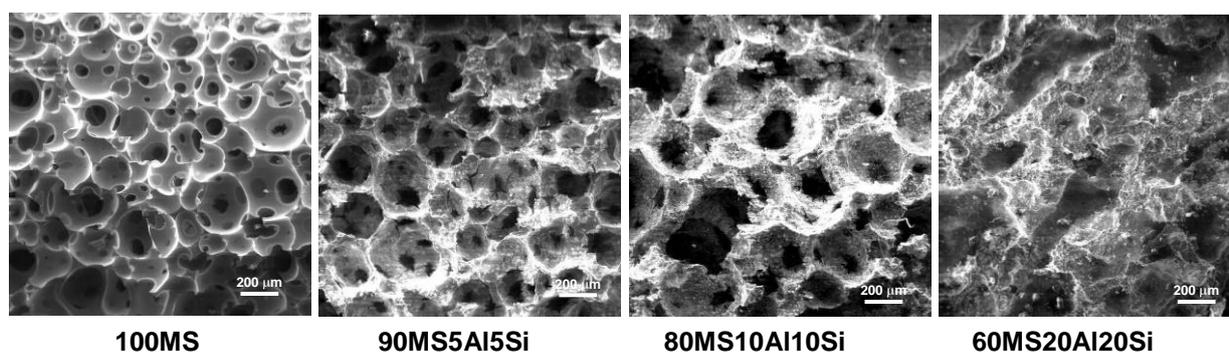


Figura 4 – Micrografias de microscópio eletrônico de varredura (MEV) das espumas pirolisadas.

De acordo com a análise dos espectros de difração de raios X das amostras pirolisadas (Figura 6), a presença de apenas 10% em volume de carga já é suficiente para promover a reação desta com a matriz polimérica e com atmosfera de N₂, favorecendo a formação de fases cerâmicas cristalinas. Conforme a carga é aumentada, o alo amorfo referente a matriz amorfa de SiOC/SiO₂ se torna menos perceptível. As fases cristalinas identificadas são β -SiC, Al₂O₃, SiAlON, AlN e Si, que não reagiu nem com a atmosfera de N₂, nem com os produtos de decomposição do polímero.

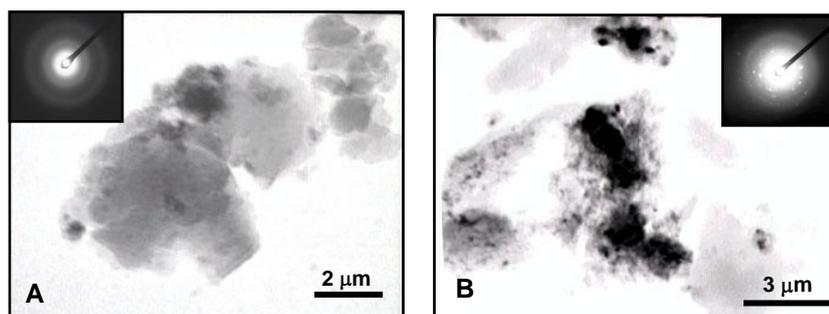
A microscopia eletrônica de transmissão confirma a presença de micro-regiões amorfas (Figura 6A) formada por SiOC e SiO₂ de acordo com os alos presentes no padrão de difração de raios X em $2\theta \approx 22$.

Nesta micro-região, analisada por difração eletrônica de área selecionada (DAS), o padrão eletrônico de difração consiste de alos concêntricos difusos, típico de fase amorfa. Em outras regiões foram identificados padrões de difração, nos quais aos alos difusos se sobrepõem pontos coerentes de difração formados pela interação do feixe de elétrons com fases cristalinas (Figura 6b). Pode se dizer que



nesta região há a presença de nanocristais de β -SiC, também em acordo com a difração de raios X com alos presentes em $2\theta \approx 22^\circ, 35^\circ, 60^\circ, \text{ e } 72^\circ$.

Figura 5 – Espectros de difração de Raios X das espumas pirolisadas a 1400 °C/1h,



com concentração em volume de PMS variando de 100 a 60%.

Figura 6 – Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão (MET) de partículas da espuma pirolisada de composição 100MS.

A amostra 80MS 10Al10Si também foi analisada por MET e regiões totalmente cristalinas foram facilmente encontradas. A Figura 7 apresenta uma micrografia de campo claro com o padrão de difração associado e sua identificação por programa de indexação de padrões de difração eletrônico (DIFPAT), sendo indexado eixo zonal $\mathbf{B} = [1\ 1\ -2\ 0]$ da fase cristalina α - Si_3N_4 .

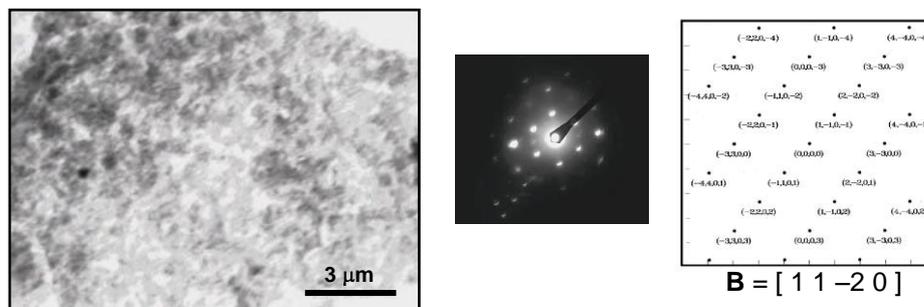


Figura 7 - Micrografia eletrônica de transmissão (MET) de partícula cristalina identificada por DIFPAT da amostra pirolisada de composição 80MS 10Al10Si.



CONCLUSÕES

Materiais cerâmicos multifuncionais de estrutura leve foram produzidos utilizando a expansão de polímeros pré-cerâmicos devido a interação com radiação ionizante (feixe de elétrons de alta energia). Estudos preliminares levaram a definição de uma dose otimizada de 5 MGy, como energia necessária para promover a expansão do material e formação de espuma, com reticulação superior a 96% e material cerâmico, após tratamento térmico a 1000 °C, em torno de 87,5% ao ar e 91,5 % em nitrogênio. As espumas pirolisadas apresentam estrutura de células abertas bem definidas para as amostras sem carga, sofrendo alteração na morfologia e distribuição dos poros e com o aumento concentração de carga. Estas espumas são constituídas de fase amorfa de SiOC/SiO₂, e nanocristais de β-SiC gerados da cristalização do polissiloxano. As amostras com carga de Al e Si apresentam fases cristalinas SiAlON, Al₂O₃, AlN, Si e β-SiC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.C. E. Scott, W. P. Minnear, Am. Ceram. Soc. Bull. 71, 11 (1992) p.1674-82.
2. I. Nettleship, Key Eng. Mater., 122-124, (1996) p. 305-24.
3. P. Sepulveda, Am. Ceram. Soc. Bull., 76, 10 (1997) 61-65.
4. R. Riedel, Advanced Ceramics from Inorganic Polymers in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, v. 17B, Processing of Ceramics, PartII, Edited by R. J. Brook. VCH, Würzburg, Germany, (1996) , p.1-50.
5. H. Zang and C. G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc. 73 [4] (1990) p. 958-63
6. G. D. Soraru, G. D'Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, and G. Mariotto, J. Am. Ceram. Soc., 78 [2] (1995) p.379-87 .
7. G. D. Soraru, E. Dallapiccola, and G. D'Andrea, J. Am. Ceram. Soc., 79 [8] (1996) p.2074-80).
8. Schmidt, H.; D. Koch, G. Grathwohl, J. Am. Ceram. Soc. 84 [10] (2001) p. 2252-55.
9. C. G. Pântano, A K. Singh, and H. Zhang, Silicon Carbide Glasses, J. Sol-Gel Sci. Technol., 14, 7-25 (1999).
10. C. Turquat, H. J. Kleebe, G. Gregori, S. Walter, G. D. Sorar, 84 [10] (2001) p.2189-96.
11. E. Brevi, M. Hammond, and C. G. Panrtano, J. Am. Ceram. Soc., 77 [11] (1994) p.3012-18.
12. P. Greil, Key Eng. Mater. , 159-160, (1999) p.339-46.
13. A. Miller, J. Chem. Soc. 82, (1960) p.3519-30.
14. R. M. Rocha, E. A. B. Moura, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, 15º CBECIMAT, Natal, (2002).
15. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, New York: Wiley, 1991.
16. A. L. Smith, Analysis of Silicones. New York Wiley, 1974.
17. R. M. Silverstein, G. C. Bassier, T. C. Morrill , 3ª edição, Granabara Dois, 1979.
18. A. D. Delman, M. Landy, B. B. Simms, J. Polym. Sci., part A-1, v. 7 (1969) p. 3375-3386.
19. C. G. Delides, I. W. Shepherd, Radat. Phys Chem, v. 10, (1977), p. 379-385.
20. Z. Lihua, X. Maotng, C, Donglin, Radiat. Phys. Chem. V. 44[3] (1994), p.303-308.



21. G. D. Soraru, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, C. Pântano, J. Am. Ceram. Soc. 85 [6] (2002) p.1526-36.

CERAMIC FOAMS FROM POLYSSILOXANE AND Al AND Si FILLERS PYROLYSIS

ABSTRACT

Ceramic foams possess a unique set of properties which make them good candidates for both structural and functional applications. The properties are influenced by their relative density and morphology. Open-cell porous ceramics in the Si-Al-O-C-N system were obtained from the pyrolysis of a polymethylsiloxane, aluminium and silicon mixture. Four compositions were prepared varying the polymer amount from 60 to 100 %vol and the rate of Al and Si fixed in 1:1. Powders were mixed, pressed in pellets and put to react under ionising radiation of an electron beam with a dose of 5 MGy. The pyrolysis was carried out at 1400 °C/1h in a nitrogen atmosphere. The obtained foams show good dimensional stability, containing silicon oxycarbide (SiOC) amorphous phase and crystalline phases such as SiC and SiAlON, according to X ray diffraction and transmission electron microscopy investigations.

Key words - ceramic foam, pyrolysis, precursor polymer, electron beam, irradiation.