

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Graduação em Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

Síntese, caracterização e Aplicações de Alumina

Marciel Gaier

Pelotas, 2015

Marciel Gaier

Síntese, caracterização e Aplicações de Alumina

Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2015

Marciel Gaier

Síntese, caracterização e Aplicações de Alumina

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 16 de outubro de 2015.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava - Centro de Desenvolvimento Tecnológico/UFPel

Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratman- Centro de Desenvolvimento Tecnológico /UFPel

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim- Instituto de Física e Matemática /UFPel

RESUMO

Os pós cerâmicos em nanofase possuem características que se diferenciam dos mesmo em tamanho comercial ($>1\mu\text{m}$) obtidos por metodologias convencionais. Assim as nanopartículas de Alumina (Al_2O_3) se incluem em um campo tecnológico promissor, com utilização em tecnologias avançadas como em foguetes aeroespaciais. A alumina, por ser um material extremamente abundante atrai atenção para aplicação industrial. Porém, nos últimos anos têm surgido processos de produção de nanopartículas extremamente complexo e visando aplicações altamente tecnológicas com alto valor agregado. Também várias propriedades da Alumina são usadas amplamente em produtos ou peças devido as propriedades como elevado ponto de fusão, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, resistência a alta temperatura e rigidez dielétrica. As fases e tamanhos de partícula da alumina, relacionados com os diferentes métodos de obtenção estão intimamente ligados com suas propriedades. É esperado que esta nanopartícula possui mais de 15 diferentes tipos de fases cristalográficas, dentre elas (β , γ , δ , θ , α) - Al_2O_3 , sendo que a estrutura mais estável é a córindon (α - Al_2O_3). Foram sintetizados nanopartículas de Alumina pelo método de precipitação de fases, liofilização e Pechini no que consiste em fazer uma rede precursora polimérica aprisionando os íons de metálicos na resina, fazendo com que se crie uma rede e impeça o crescimento de partícula no tratamento térmico.

Os pós obtidos pela metodologia acima foram então calcinados a diferentes temperaturas (700 °C, 800 °C, 900 °C, 1050 °C, 1100 °C e 1200 °C) para fazer um estudo de tamanho de cristalito, tamanho de partícula, transição de fases e propriedades físico química das partículas.

Este trabalho avaliou também a condutividade térmica de corpos de alumina compactos sinterizados utilizando um forno elétrico e forno microondas. O método de análise de XRD mostra a presença de γ - Al_2O_3 nas amostras calcinadas a 700°C, a 900°C, além disso, identificou-se a presença de α - Al_2O_3 e corindon Al_2O_3 . Foram caracterizadas as propriedades microscópicas de porosidade pelo método de microscópio eletrônico de varredura. Nos resultados de microscopia eletrônica de transmissão comparado com análise de raio-x é possível calcular o tamanho de cristalito e ver a morfologia das nanopartículas. A análise DTA mostra os passos de decomposição durante a síntese, que foi associada com as propriedades térmicas dos discos sinterizados amostras obtidas pela análise laser flash. A condutividade térmica foram determinados para as amostras abaixo de 39% de porosidade como $K = 1,31 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, em comparação com alumina comercial mostrando 15 a 40 $\text{K Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A contração foi de 10 a 14%. Os resultados indicam que os discos de Al_2O_3 tem potenciais

aplicações como material refratário. Foi avaliado a resistência máxima a tração do material, utilizando o "brasilian test", demonstrando que as propriedades mecânicas apresentaram valores significativos levando em conta a alta porosidade em comparação com a literatura.

Palavras-chave: síntese química, liofilização, coprecipitação, Al_2O_3 , propriedades físicas

ABSTRACT

The nanoceramics powders have characteristics that are different when compared with micropowders obtained by conventional methodologies. Thus, the Alumina Nanopowders (Al_2O_3) include a promising technological field to be used widely in advanced technologies. Alumina is an extremely abundant material that had been attracting attention to industrial applications. However, in recent years it has emerged extremely complex nanoparticle production processes and highly technological applications aimed at high value. Also, a variety of Alumina properties are used in products or parts because of properties such as high melting point, higher thermal conductivity than most ceramic oxides, high temperature strength and dielectric strength. The phases and alumina particle size, related to different obtaining methods are closely linked to their properties. It is expected that this nanoparticle has more than 15 different types of crystallographic phases, among them (β , γ , δ , θ , α) - Al_2O_3 , since the more stable one is the "corundum" (α - Al_2O_3). The nanoparticles were synthesized by phase precipitation method, lyophilization and the Pechini which consists of a polymeric precursor network entrapping metal ions on the resin, causing it to create a network and slowing down the particle growth in the calcination process.

The powder resulted from the process above were heat treated at the following temperatures (700 °C, 800 °C, 900 °C, 1050 °C, 1100 °C e 1200 °C) in order to study the crystallite size, phase transitions and thermo-physics properties.

This study also evaluated the thermal conductivity of sintered compact alumina bodies using an electric oven and microwave. The XRD analysis method shows the presence of γ - Al_2O_3 at the samples heat treated at 700°C, a 900°C, in addition to that, was identified the presence of α - Al_2O_3 and "corundum" Al_2O_3 . There were characterized the porosity properties with an electron microscope scanning method (TEM). The results of transmission electron microscopy (TEM) compared to x-ray analysis show that it is possible to calculate the crystallite size and see the morphology of the nanoparticles. The DTA analysis shows the decomposition steps during synthesis, which has been associated with the thermal properties of the obtained sintered sample disks by laser flash analysis. The thermal conductivity was determined for our samples with 39% porosity as $K = 1,31 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, if we compare to 15 a $40 \text{ K Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at the alumina in the market. A shrink was from 10 to 14%. The contraction was from 10 to 14%. The results indicate that the Al_2O_3 disks has great potential application as a refractory material. The mechanical properties were evaluated using the "Brazilian test", showing that the mechanical properties were significantly correlated with regard to high porosity

in comparison with the literature.

Key-words: chemical synthesis, freeze drying, coprecipitation, Al_2O_3 , physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalográfica da alpha-alumina(α -Al ₂ O ₃).....	14
Figura 2 - Temperatura de transição de fases da Alumina.....	15
Figura 3 - Esquema das reações envolvidas no processo de Pechini. Reação de complexação do metal com ácido cítrico e Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol.	20
Figura 4 - Exemplo de como foi posicionada a pastilha e modelo de fratura do ensaio.....	24
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas por Calcinação pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini à 700°C.....	26
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas por sinterização pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini (Microondas e Forno Elétrico) à 700°	27
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas por sinterização pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini (Microondas e Forno Elétrico) à 1100°	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Analise de condutividade térmica baseado no método de Laser Flash nas pastilhas de cerâmica de Alumina e porosidade. Condutividade K em (W/m.K) e porosidade em %.....	36
Tabela 2 - Resistência Máxima à Tração calculada pelo Método "Brazilian Test".	37

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difratoograma de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Coprecipitação.	31
Gráfico 2 - Difratoograma de Difração de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Liofilização	32
Gráfico 3 - Gráfico de Difração de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Pechini...	32
Gráfico 4 - Curvas Dilatométricas das Pastilhas Calcinadas à 700°C	33

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

D - diâmetro da amostra

DL - Dilatometria

DRX - Difração de Raio X

Dhkl - diâmetro médio de partícula

F - força máxima aplicada no momento da ruptura

H - altura da amostra

K - constante de forma de partícula

kV - Quilo Volts

L₀ - Comprimento inicial

MPa - Mega Pascal

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

PA - Pureza

TG - Termogravimetria

λ = comprimento de onda de radiação electromagnética

θ = ângulo de difracção

β = largura do pico

σ - resistência à tração

LISTA DE SIMBOLOS

Å - Angstrom

γ - Gamma

δ - Delta

θ - Tetha

α - Alpha

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO	19
3.2 Método de Pechini.....	19
3.2 Método de Coprecipitação.....	21
3.3 Método de Liofilização	21
3.4 Processo de Calcinação	21
3.5 Prensa dos Pós.....	21
3.6 Processo de Sinterização	22
3.7 Caracterização	22
3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	22
3.7.2 Difração de Raios – X.....	22
3.7.3 Dilatometria	23
3.7.4 Porosidade.....	23
3.7.5 Análise termogravimétrica.....	23
3.7.6 Propriedades Termofísicas.....	23
3.7.7 Propriedades Mecânicas	24
4. RESULTADOS.....	26
4.1 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	29
4.2 Análises de Raio - X.....	31
4.5 Análise de Dilatometria.....	33
4.6 Análise Termogravimétrica.....	35
4.6 Propriedades Termofísicas e Porosidade.....	36
4.7 Resistência Máxima à Tração.....	37
5. CONCLUSÕES	38
6. REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

A alumina (Al_2O_3) vem sendo um dos óxidos mais utilizados mundialmente em aplicações cerâmicas, devido a alguns fatores como o baixo custo de obtenção e ao conjunto de propriedades que apresenta, como o elevado ponto de fusão e baixa condutividade térmica [SHACKELFORD, 2000]. Várias pesquisas já foram realizadas para compreender e caracterizar as diversas fases da alumina e estabelecer a termodinâmica e a cinética relacionadas com a transformação entre essas fases [SHACKELFORD, 2000 e CAVA, 2004]. Acredita-se que existam mais de 15 fases cristalográficas de alumina, que podem sofrer uma variedade de transições até chegar a uma das fases mais estáveis, alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [CAVA, 2007], fase esta que tem como principais características a estrutura cristalina hexagonal e alta inércia química.

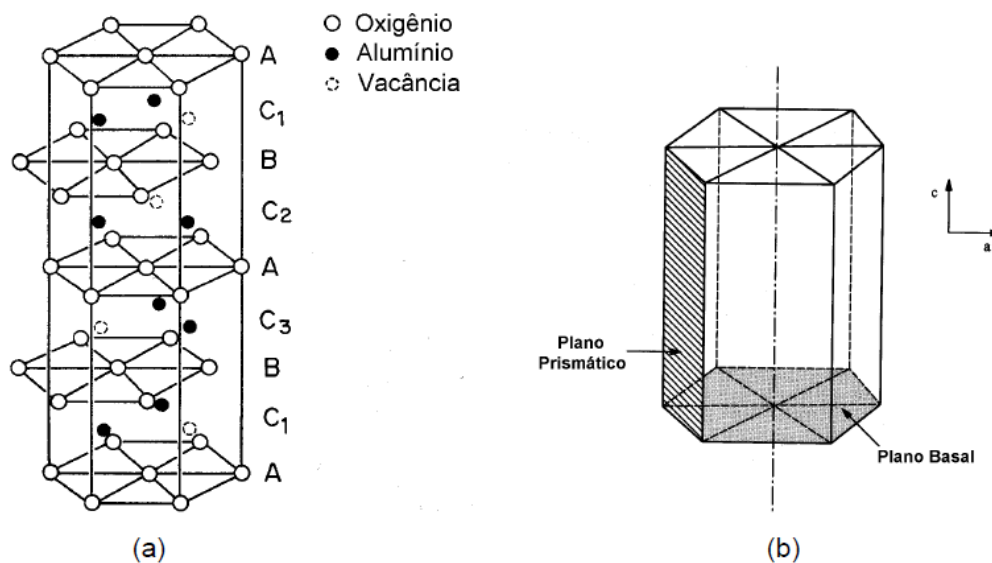


Figura 1 - Estrutura cristalográfica da alpha-alumina($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

As nanopartículas cerâmicas possuem propriedades que se diferenciam das obtidas por métodos convencionais[SHACKELFORD, 2000]. Os métodos de síntese e as fases da alumina (boemita $\rightarrow\gamma\rightarrow\delta\rightarrow\theta\rightarrow\alpha$) influenciam intensamente nas propriedades físicas e químicas destes materiais.

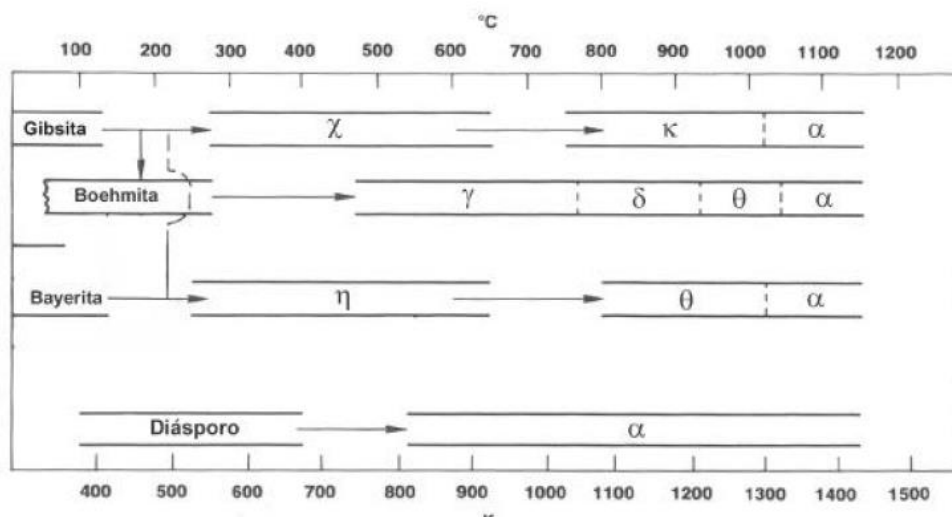


Figura 2 - Temperatura de transição de fases da Alumina.

Entre os métodos que se destacam para a síntese química dos pós são pelo método dos precursores poliméricos [CAVA, 2004]. Novas metodologias também estão sendo propostas como a síntese química utilizando precursores orgânicos em autoclave e pelo método de decomposição de fases[DAVIS, 2010].

Por essas peculiaridades existem diversos trabalhos que analisam e caracterizam as fases e tamanhos de partícula da alumina, relacionam os diferentes métodos de obtenção com as suas qualidades para possíveis aplicações. As diferentes metodologias utilizadas influenciam no diâmetro das partículas e na transição de fases da alumina[FAHLMAN, 2011].

A alumina sintetizada tem sido estudada pela sua resistência mecânica, mas nunca como neste trabalho com o objetivo de unir propriedades mecânicas e propriedades refratárias para aplicações isolantes de calor[SUN, 2012].

O estudo e a pesquisa na área da nanotecnologia têm crescido e se destaca por seu potencial comercial e aplicação industrial. Este campo está revolucionando as técnicas de obtenção de materiais e produtos [SHACKELFORD, 2000].

Várias propriedades da Alumina são usadas em extensão na indústria como elevado ponto de fusão, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, resistência a alta temperatura e rigidez dielétrica elevada [KINGERY, 1960].

Entre os métodos que se destacam para a síntese química dos pós são pelo método dos precursores poliméricos, criado por Pechini [XU, 2014]. Novas metodologias também estão sendo propostas como a síntese química utilizando precursores orgânicos em autoclave e pelo

método de decomposição de fases[CUSHING, 2004].

A alumina se destaca para diversas aplicações, dentre elas como material isolante como os geradores de microondas para aquecimento ou de substratos para circuitos. Outra aplicação desse material é em função de suas propriedades mecânicas que possibilitam o uso para ferramentas abrasivas e de corte. Esta propriedade também permite que ela seja utilizada contra corrosão e riscos em cerâmicos tradicionais. A inércia química deste material somada a sua elevada resistência ao desgaste a torna útil para utilização como biomaterial. Por exemplo, sua utilização na substituição de articulações [JAYASEELAN, 2004].

Os três métodos de síntese, Pechini, e precipitação e liofilização têm sido utilizados para a síntese de partículas de alumina extensivamente em projetos. Existem essencialmente diferenças entre os métodos para a obtenção de partículas. O método Pechini utilizar uma resina polimérica com ions de alumínio dissolvidos na estrutura. O método de coprecipitação usar diferentes valores de pH para precipitar o hidróxido de alumínio. O método de liofilização ou "secagem por congelamento" usa a temperatura e pressão baixa para remover toda a água e deixar como soluto o hidróxido de alumínio[SHACKELFORD, 2000].

A alumina têm sido utilizado como isolante térmico com agentes formadores de poros. Estes materiais possuem elevada resistência à corrosão devido a estabilidade e menor permeabilidade. A gama-alumina é amplamente utilizado em muitas aplicações de alta temperatura, devido a sua grande estabilidade. Como é conhecido, a resistência ao choque térmico, uma elevada estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, expansão térmica e estabilidade à corrosão são propriedades importantes para os materiais com aplicações de baixa condutividade térmica. A estabilidade térmica da alumina porosa mostra muito interesse em aplicações para para turbinas a gás, caldeiras, motores a jato[SHACKELFORD, 2000 e GUZMÁN-CASTILLO, 2001].

As vantagens da utilização de aplicações cerâmicas porosas são geralmente elevado ponto de fusão, porém são adquiridas propriedades eletrônicas através da substituição do material sólido por vacâncias no componente. Tais características incluem uma baixa massa térmica, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, área superficial elevada, baixa densidade, alta resistência específica e constante dielétrica baixa. Estas propriedades podem ser modificadas para cada aplicação específica, com controle do processo de síntese, composição e da microestrutura[SHACKELFORD, 2000 e KINGERY, 1960].

Este trabalho de conclusão de curso apresenta métodos de baixa complexidade e versáteis para a síntese de partículas de alumina e corpos compactos cerâmicos. Estas partículas foram sintetizados

por métodos químicos conhecidos na literatura como: Pechini, liofilização e foi inovado com um novo método aonde mistura características de coprecipitação e liofilização. Depois disso, o pó obtido foi prensado e tratado termicamente pela metodologia de sinterização por forno elétrico comercial e forno Microondas. O objetivo deste trabalho é a obtenção de corpos compactos cerâmicos com elevada porosidade, propriedades mecânicas adequadas e baixa condutividade térmica, sob diferentes estruturas de Al_2O_3 .

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo fazer a síntese de partículas de alumina e pastilhas sinterizadas para explicar propriedades físico-químicas do óxido de alumínio, assim como metodologias de síntese de micro e nanopartículas e corpos sinterizados. Propriedades mecânicas, correlações com microestrutura e condutividade são abordados para a Alumina. Para comprovação das teorias, foram realizados experimentos em laboratórios da Engenharia de Materiais e caracterizações para os estudos de propriedades.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Fazer a síntese de partículas de Alumina;
- II. Fazer a síntese de corpos compactos cerâmicos sinterizados;
- III. Analisar qualitativamente a Alumina;
- IV. Explicar temperaturas de obtenção e mudança de fase na Alumina;
- V. Explicar processo de sinterização, calcinação e processos de síntese química;
- VI. Caracterizar a Alumina e explicar resultados de condutividade térmica e propriedades mecânicas de acordo com microestruturas e fases;
- VII. Dar exemplos de diferentes aplicação para o material.

3. METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

Foram sintetizadas nanopartículas de alumina pelo método Pechini, coprecipitação e um método que envolve coprecipitação e liofilização. As metodologias envolvem rotas químicas que se diferenciam basicamente pelas reações e reagentes utilizados bem como pelos tratamentos térmicos. O diagrama a seguir mostra todos os métodos de síntese e caracterizações realizadas na alumina.

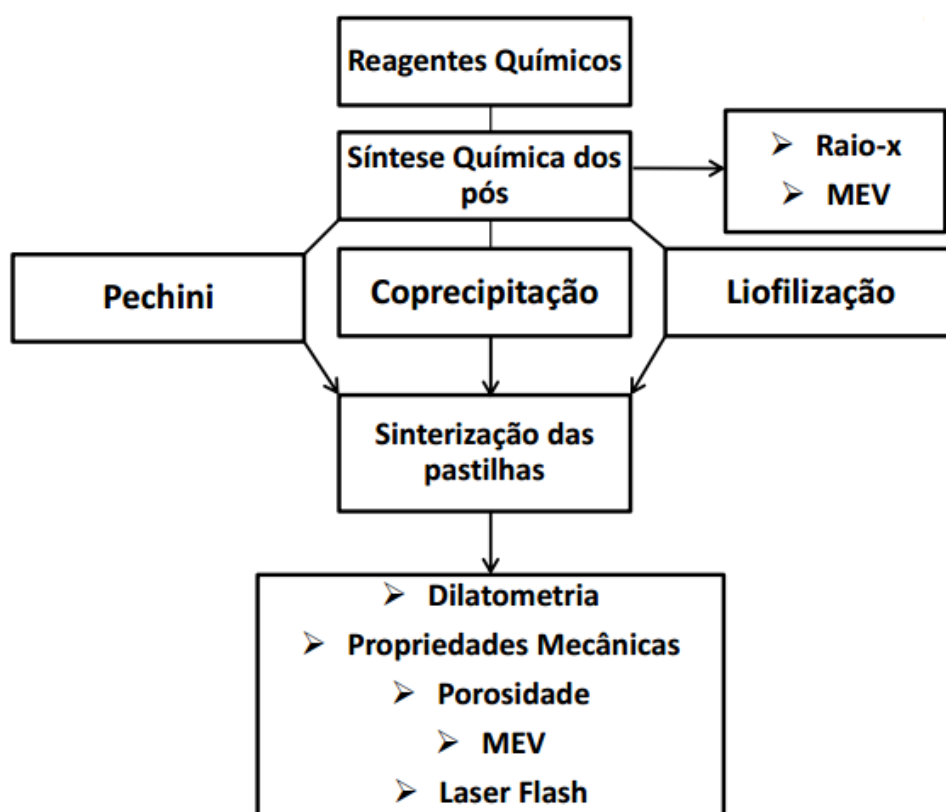


Diagrama 1 - Diagrama das metodologias e síntese, tratamentos térmicos e caracterizações utilizadas no trabalho.

3.2 Método de Pechini

O método de Pechini consiste em fazer uma rede precursora polimérica aprisionando os íons de metálicos afim de evitar o crescimento de partícula. A seguir podemos ver um fluxograma da reação de complexação do polímero[PECHINI, 1967].

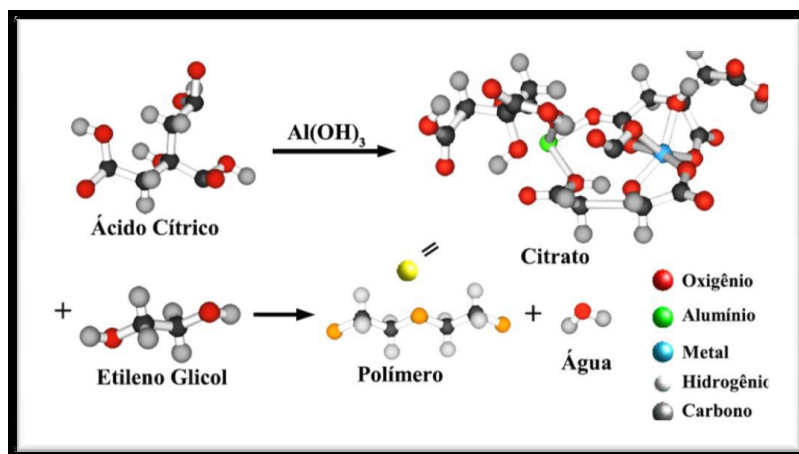


Figura 3 - Esquema das reações envolvidas no processo de Pechini. Reação de complexação do metal com ácido cítrico e Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol.

Para metodologia Pechini foram utilizados nitratos, ácidos e soluções poliméricas. Os reagentes foram misturados e deixados em uma chapa de aquecimento para fazer uma resina tipo polímero.

Na preparação das nanopartículas pelo método de precursores poliméricos utiliza-se nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 98,0% P.A. (Synth), ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 99,5% PA (Synth) e etileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 99,7% PA (Synth). É utilizada uma proporção de 3 mols de ácido cítrico anídrico para 1 mol de nitrato de alumínio, onde são totalmente dissolvidos em 50 mL de água destilada a uma temperatura de aproximadamente 100 °C.

Assim é adicionado etilenoglicol para que ocorra uma reação de esterificação. Então se mantém a solução nesta temperatura e em agitação durante um tempo de 5 horas para que se forme uma resina do tipo poliéster com aparência escura e bem viscosa. Após estar pronta, a resina é levada a mufla para pré-calcinar a uma temperatura de 300 °C por 2 horas, resultando assim em um polímero pirolisado.

Então o material obtido é desaglomerado e posteriormente calcinado para a completa oxidação do cátion metálico e eliminação da matéria orgânica, resultando assim em nanopartículas de alumina com diferentes tamanhos de partícula e fases.

3.2 Método de Coprecipitação

O método consiste em formar um precipitado e por diferença de pH formar o hidróxido de alumínio pela reação abaixo:



Para a síntese do hidróxido de alumínio pelo método de coprecipitação foi usado o nitrato de alumínio que inicialmente foi diluído em água. Em seguida a solução foi aquecida em uma chapa de aquecimento a 80°C e após a completa diluição foi adicionado hidróxido de amônio até atingir o pH=9, mantendo uma relação em 1:6. Em seguida foram adicionados ácido cítrico anidro até atingir o pH=1, mantendo uma relação ácido cítrico em 3:1 ocasionando a precipitação de nitrato de alumínio em hidróxido de alumínio[DELBRÜCKE, 2013].

O precipitado foi filtrado, em seguida, foi prensado e pronto para o tratamento térmico. O sólido filtrado é referido como o "precursor".

3.3 Método de Liofilização

O método que possui a etapa de Liofilização consiste em passar a solução da reação acima por alto vácuo e baixas temperaturas para obter o hidróxido de alumínio. Este método é a união do método de coprecipitação e liofilização. A solução com o precipitado proveniente da coprecipitação é secada durante a liofilização. Para isso, o material é trazido para uma temperatura de cerca de -20°C e mantida a um alto vácuo para a sublimação de água, deixando o hidróxido de alumínio como soluto. O sólido resultante do processo é referido como o "precursor". Este método é referido como o método de *freeze drying* em inglês[MELLOR, 1968].

3.4 Processo de Calcinação

O material obtido pelas diferentes metodologias é calcinado nas temperaturas entre 600 °C e 1200 °C para a completa oxidação do cátion metálico e eliminação da matéria orgânica. A temperatura de 600 °C foi escolhida porque é a formação inicial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O pó é então compactado em pequenos discos para o tratamento térmico.

3.5 Prensa dos Pós

Os pós de alumina foram então prensados utilizando uma prensa hidráulica com uma

tensão de 300 MPa para se obter uma pastilha com uma boa densificação antes da sinterização.

3.6 Processo de Sinterização

Posteriormente o material foi sinterizado através de um forno Zircão elétrico convencional e forno Microondas utilizando uma rota de sinterização 10°C por minuto até 600°C, 1°C por minuto até 1200°C e 5°C/minuto até a temperatura final de 1600°C no forno Zircão e 1400°C no forno Microondas. O passo de 1°C minuto foi utilizado para se atingir uma propriedade mecânica através do crescimento de grãos e densificação [SHACKELFORD, 2000 e KINGERY, 1960].

3.7 Caracterização

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi avaliada a morfologia e as estruturas dos poros formada pela matriz dos óxidos metálicos. A morfologia, a estrutura de grãos e poros são avaliados por microscopia eletrônica de varredura em um modelo de SSX-550 microscópio da Shimadzu. A morfologia das partículas são avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão em um modelo JEM 3000F microscópio, operando a 300 kV com uma resolução de 1,7 ponto Å.

3.7.2 Difração de Raios – X

A determinação da fase cristalina foi obtida através da Difração de Raios-X, utilizando um Difractômetro de Raios-X, modelo DRX-6000 da Shimadzu, com radiação de Cu a 40 kV e 40 mA a uma taxa de varredura de 4°/min, de 10 a 80°, em temperatura ambiente. O tamanho médio dos cristalitos das cerâmicas porosas foi estimado através da Equação de Scherrer. Para caracterizar as nanopartículas obtidas foi utilizado o difração de raios X para identificação das fases e determinação do tamanho dos domínios cristalográficos utilizando-se a equação de Scherrer. O comprimento médio coerência cristal foi estimada pela equação de Scherrer, mostra em 2, em que: D_{hkl} = diâmetro médio de partícula nos planos cristalográficos hkl, K = constante de forma de partícula, λ = comprimento de onda de radiação electromagnética, θ = ângulo de difracção e β = largura do pico a meia altura de difracção. Segue a equação de Sherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_c - \beta_s)\cos\theta}$$

3.7.3 Dilatometria

Foram realizados ensaios de DL(dilatometria) aonde os corpos de prova foram obtidos através da prensagem em uma prensa hidráulica, na forma de cilindros com diâmetro de 10 mm e altura de 2 mm, segundo especificações do equipamento com uma carga de 250 MPa. As curvas dilatométricas foram obtidas em função das variações do comprimento do corpo-de-prova (D_L/L_0) e da taxa de temperatura requerida. Através dos resultados podemos obter o coeficiente de retração do material e as variações dimensionais.

Os testes foram realizados em um dilatômetro Nietzsche (402E) a uma taxa de aquecimento constante de 1°C/min até 1400°C em atmosfera de ar. O ensaio foi realizado a partir de amostras do pó calcinado a 700°C.

3.7.4 Porosidade

A porosidade dos discos foi calculada utilizando a equação a seguir , em que: P = porosidade, ρ = densidade verdadeira e ρ teorical = densidade teorica.

$$P = 1 - \frac{\rho_{true}}{\rho_{teorical}}$$

3.7.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas a partir dos precursores de alumina em um analisador térmico Shimadzu aquecimento a uma taxa de 5°C/min até 950°C a fim de obter a porcentagem de massa resultante de material. Esta análise pode medir a degradação de matéria orgânica, voláteis e ajudar a compreender o processo de calcinação.

3.7.6 Propriedades Termofísicas

A determinação propriedades termofísicas foi realizada pelo método de *laser flash*, que determinar a difusividade térmica das amostras, usada para calcular a condutividade térmica do material. A energia foi fornecida por um laser que tem uma potência máxima de 90 Watts. O tempo de irradiação foi utilizado 10 ms, feitas à temperatura ambiente e em atmosfera de ar.

A difusividade térmica é calculada a partir da espessura da amostra e o tempo necessário para que a temperatura da face oposta demora para atingir uma dada percentagem da temperatura máxima.

A condutividade térmica é a calculada pelo produto da difusividade térmica, calor específico e densidade, de acordo com a Equação á seguir onde K = condutividade térmica, α = difusividade térmica, ρ = densidade e C_p = calor específico (utilizado para alumina sinterizada a 1400°C).

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

3.7.7 Propriedades Mecânicas

Brasilian Test - é um teste de laboratório para medida indireta da resistência à tração. Devido à sua simplicidade e eficiência , é um dos testes mais comumente usados em investigação de rochas, porém usado também para medir propriedades mecânicas em materiais cerâmicos.

No brasilian test, uma amostra em forma de disco é submetida mecânicamente a duas cargas em sentidos opostos na lateral do disco. A carga é continuamente aumentada a uma taxa constante até que ocorra uma falha da amostra, aonde se mede a resistência máxima à tração .

A taxa de carga , foi aplicada em relação à deformação do material, sendo de 1 mm/Min, o que resultou numa força de deformação média de 118.25 N/mm.



Figura 4 - Exemplo de como foi posicionada a pastilha e modelo de fratura do ensaio.

$$\sigma_t = \frac{2}{\pi} \frac{F}{d h}$$

σ - resistência à tração

F - força máxima aplicada no momento da ruptura;

D - diâmetro da amostra;

h - altura da amostra

A equação acima utiliza a teoria de elasticidade, de acordo com a ASTM Standard Test Method D3967-81 para corpos com geometria cilíndrica e planos e dá a tensão de tração perpendicular ao diâmetro da carga no centro do disco no momento da falha.

4. RESULTADOS

Micrografias das Partículas

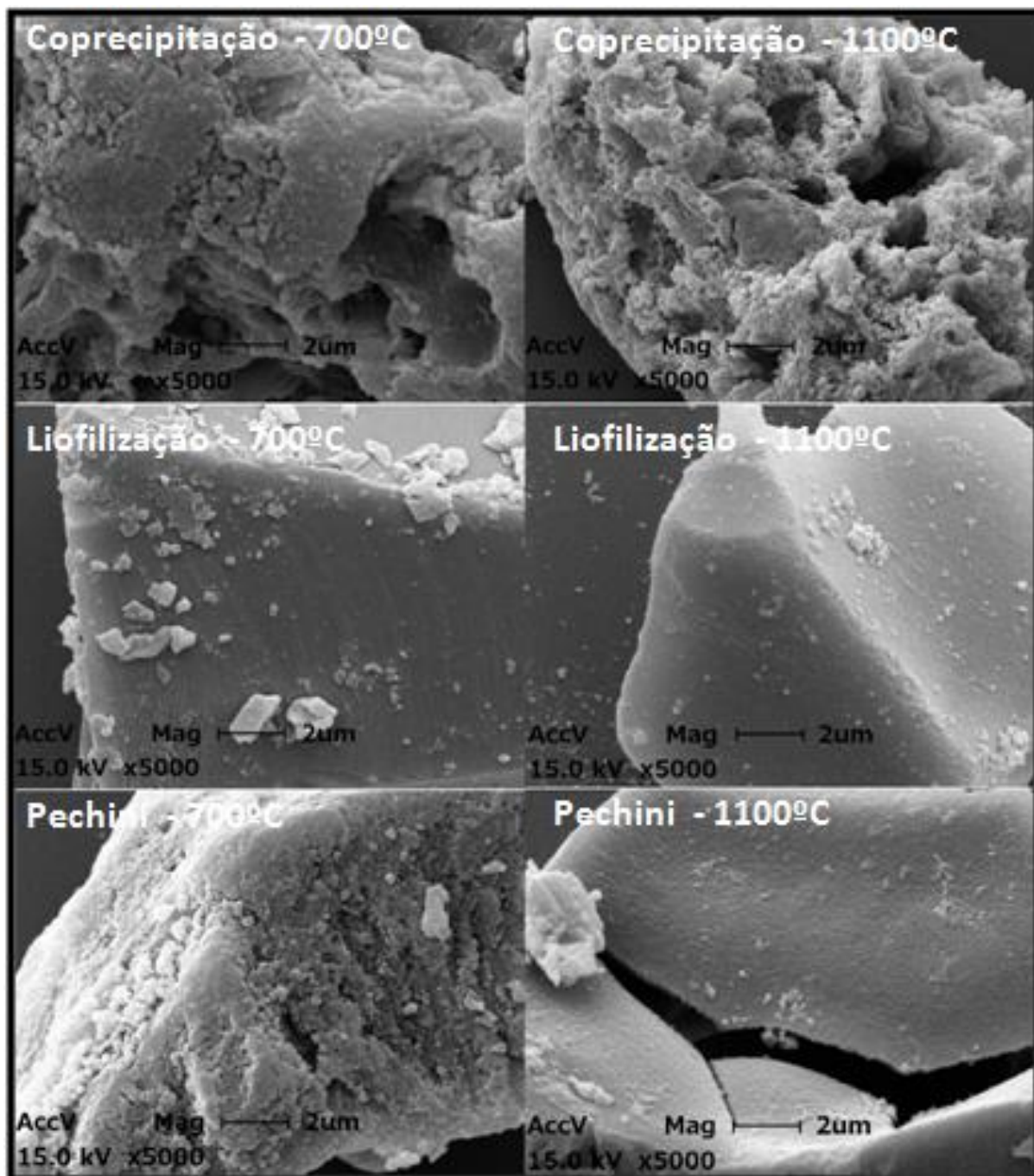


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas por Calcinação pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini à 700°C e 1100°C respectivamente.

Micrografias das pastilhas sinterizadas com partículas calcinadas à 700°C

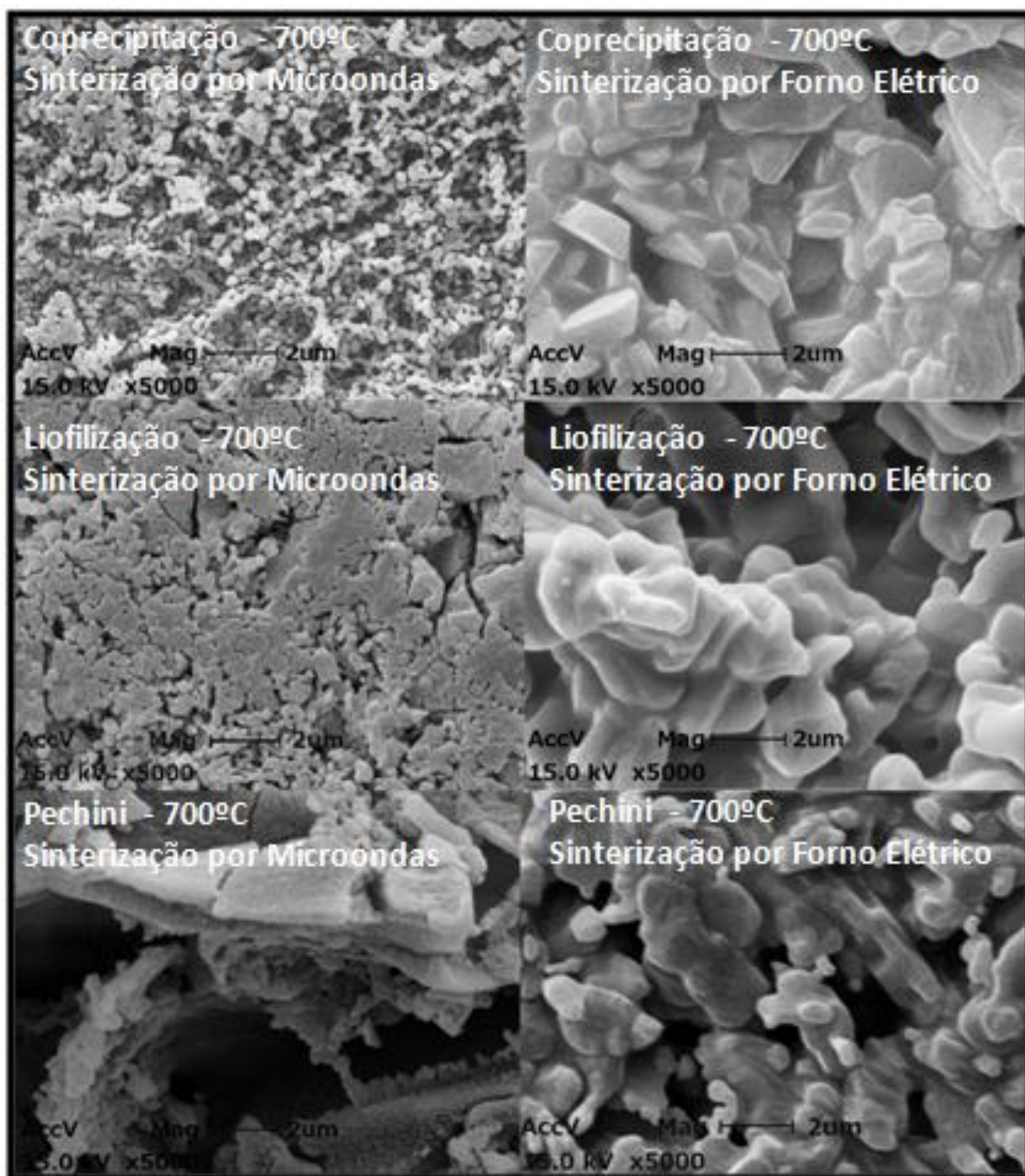


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das pastilhas obtidas por sinterização pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini (Microondas e Forno Elétrico) à 700° graus Celcius.

Micrografias das Pastilhas com partículas Calcinadas à 1100°C



Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura das pastilhas obtidas por sinterização pelos métodos de Coprecipitação, Liofilização e Pechini (Microondas e Forno Elétrico) à 1100° graus Celcius.

4.1 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

4.1.1 Análise das partículas calcinadas

Através da análise da figura 5 podemos analisar e comparar as mesmas matrizes de óxidos cerâmicos obtidas pelas diferentes metodologias utilizadas, diferentes temperaturas de calcinação e em uma mesma ampliação de 5000X.

Nas imagens da metodologia de síntese de Coprecipitação podemos perceber uma maior semelhança entre as partículas calcinadas a diferentes temperaturas. Ambas possuem um formato mais esponjoso ou poroso, com a imagem 700 °C apresentando uma partícula com um formato menor, e com uma maior presença de grãos.

Nas partículas obtidas por liofilização, percebemos diferentes morfologias de partículas, enquanto na imagem do método calcinado à 700°C percebemos uma partícula com um formato mais acicular e menor, em comparação com as partículas tratadas termicamente à temperatura de 1100°C aonde é percebido um formato poligonal. As micrografias dos pós obtidos através do método de Pechini à 700°C demonstra uma morfologia formada por pequenos e inúmeros grãos com defeitos de contornos de macla que podem ser vistos nas micrografias devido a formação de uma face plane de grãos, enquanto o pó calcinado à 1100°C mostra uma partícula homogênea, resultado vindo do processo de tratamento térmico a uma temperatura mais elevada.

4.1.2 Análise das pastilhas sinterizadas

De acordo com a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das pastilhas sinterizadas e as análises de porosidade e das curvas dilatométricas podemos inferir de que a densificação e o crescimento de grão são propriedades inversamente proporcionais durante o processo de sinterização. A elevada porosidade e baixa densificação mostrada nas imagens de Microscopia eletrônica de transmissão dos corpos porosos de Al_2O_3 está relacionada com a taxa de aquecimento de 2°C/min usada durante o processo de sinterização [ZHOU, 2004]. É interessante notar que as partículas observada nas imagens de MEV são, na verdade, um aglomerado de nanopartículas como foram observadas nas Micrografias de Transmissão(MET) anteriormente publicadas em outro trabalho deste mesmo autor, intitulado "*Sintering process of porous ceramic-based Al_2O_3 to thermal insulator*". Este comportamento pode ser obtida por todos os métodos de síntese.

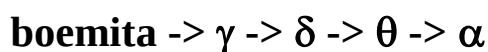
Nas pastilhas sinterizadas a partir de forno Microondas podemos notar uma tendência a uma

sinterização mais homogênea e sem a presença de defeitos, enquanto, nas pastilhas em que ocorreu a sinterização por meio de forno elétrico podemos observar a presença de uma maior porosidade e defeitos de microestrutura. Esse fenômeno pode ser explicado devido ao maior gradiente de temperatura entre a parte exterior e a parte interior das pastilhas de Alumina resultante do processo de sinterização por meio de forno elétrico[XHENG, 2009].

Podemos observar também uma maior porosidade das pastilhas sintetizadas com partículas obtidas pela metodologia de calcinação à 1100°C do que a 700°C, devido a um tamanho maior de partícula quando subimos a temperatura de calcinação, assim como uma maior presença de uniformidades nas partículas.

4.2 Análises de Raio - X

As aluminas calcinadas seguem a mesma sequência de transição de fases conhecida na literatura, decorrente da desidratação térmica dos precursores de hidróxidos de alumínio na sequência a seguir:



As temperaturas de transição de fase (300-1200±C) variam de acordo com condições atmosféricas, temperaturas, taxas de aquecimento e o processo químico de síntese utilizado. Foi notado que para todas as metodologias, na temperatura de 700°C, o material permanece amorfo[CAVA, 2007].

4.2.1 Coprecipitação

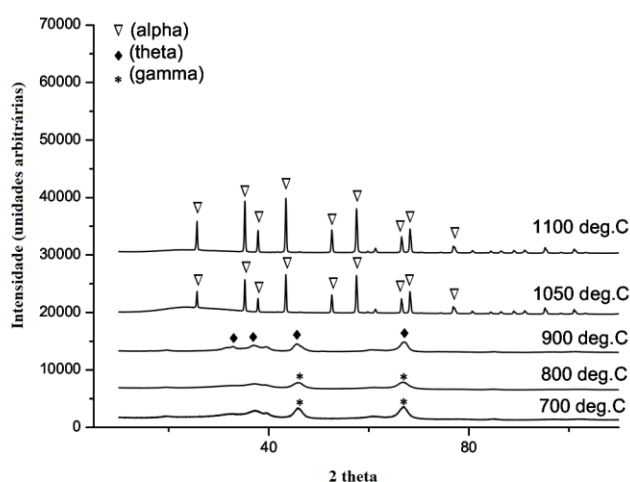


Gráfico 1 - Difratoograma de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Coprecipitação. Ref JPCDS - 040880, JPCDS - 461212, JPCDS - 500741

Para as partículas sintetizadas quimicamente pela metodologia de coprecipitação, foram encontradas as fases alpha, theta e gamma.

4.2.2 Liofilização

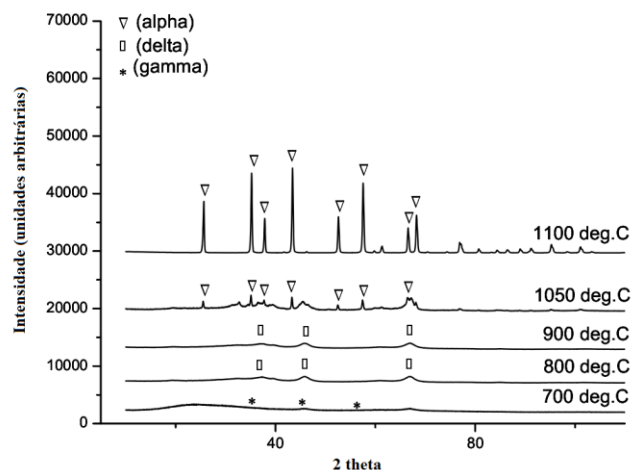


Gráfico 2 - Difratoograma de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Liofilização. Ref JPCDS - 040880, JPCDS - 461212, JPCDS - 500741

Para as partículas sintetizadas quimicamente pela metodologia de Liofilização, foram encontradas as fases alpha, delta e gamma, porém não foi encontrado picos de partículas tetha.

4.2.3 Pechini

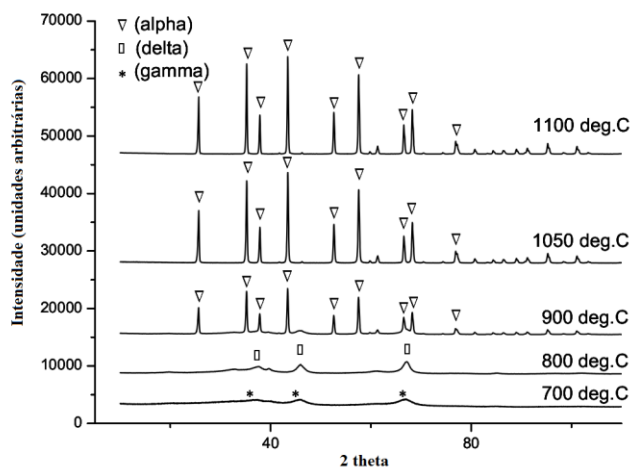


Gráfico 3 - Gráfico de Difração de Raio-X das partículas sintetizadas pela metodologia de Pechini. Ref JPCDS - 040880, JPCDS - 461212, JPCDS - 500741

A metodologia de Pequini, por apresentar tamanho de partícula menor, de acordo com os resultados de microscopia, apresentam uma transição de fase para *alpha* alumina a uma temperatura menor que os métodos. Ainda se pode observar um grande crescimento dos cristais a temperaturas acima de 900°C. Para as partículas sintetizadas quimicamente pela metodologia de Pechini, foram encontradas as fases alpha, delta e gamma.

4.5 Análise de Dilatometria

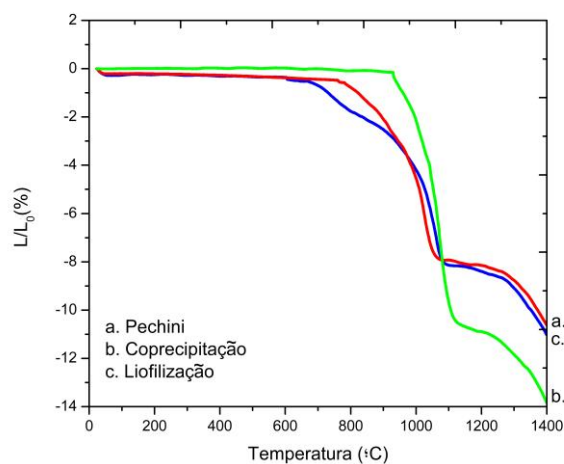


Gráfico 4 - Curvas de Dilatometria das Pastilhas Calcinadas à 700°C

Através do ensaio de dilatometria nos pós calcinados na temperatura de 700°C, notamos que a metodologia de liofilização começa o processo de densificação, seguido da metodologia de Pechini e finalmente pela metodologia de Coprecipitação à temperatura de 900°C. Isso é explicado por uma quantidade maior de energia de estado sólido do que as outras metodologias. O primeiro declive no gráfico é resultante de um processo de densificação resultante da alta área superficial (material altamente poroso) e alta energia superficial[PABST, 2007].

O segundo declive é resultante da eliminação das interfaces porosas, ou seja das interfaces vapor-sólido e pela transição de fases da alumina (que resulta em uma retração).

4.6 Análise Termogravimétrica

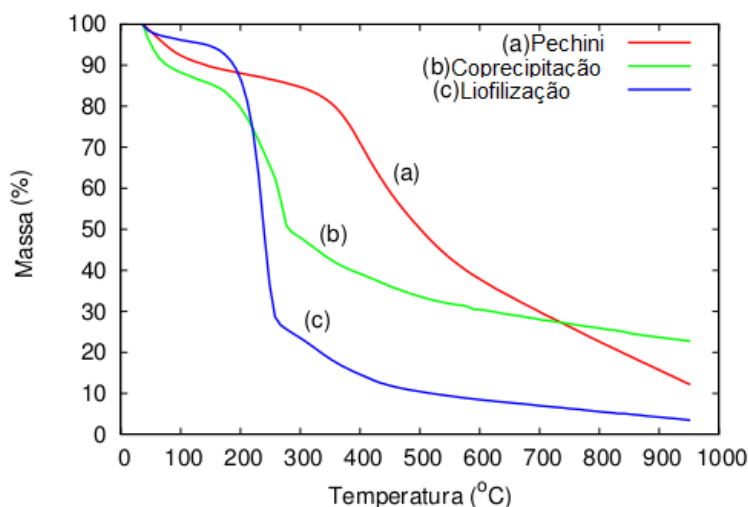


Gráfico 5 - Curvas de Termogravimetria dos pós Calcinados à 700°C

A análise termogravimétrica dos pós à verde (antes de tratados termicamente) provenientes da síntese química demonstram duas regiões bem definidas de perda de massa. O primeiro declive está relacionado com a perda de água proveniente do processo de síntese. O segundo declive é proveniente da decomposição de reagentes orgânicos utilizados na síntese e completa oxidação do Alumínio.

As metodologias de Pechini e Coprecipitação demonstram 10% e 8% de perda de massa devido à água proveniente da síntese, porém o processo de Liofilização apresenta apenas 2% de perda de massa devido à água (a liofilização remove a água por meio da sublimação).

O segundo declive à 250°C do método de Liofilização é explicado devido a grande quantidade de Nitrato de Amônio utilizado na síntese. Na temperatura de 300°C observamos uma perda de massa abrupta para a metodologia de Coprecipitação, devido a perda de Nitratos (NO , NO_x).

A metodologia de Coprecipitação apresenta uma quantidade menor de Nitrato de Amônio, devido ao processo de congelamento que inibe a volatilização do componente a temperatura ambiente e favorece a sublimação a altas temperaturas. A metodologia de Pechini apresenta um segundo declive a 350°C característico de materiais sintetizados a partir de Etileno Glicol.

4.6 Propriedades Termofísicas e Porosidade

Tabela 1 - Análise de condutividade térmica baseado no método de Laser Flash nas pastilhas de cerâmica de Alumina e porosidade. Condutividade K em (W/m.K) e porosidade em %.

Método - Temperatura	α ($10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$)	ρ (Kg/m^3)	K (W/m.K)	Porosidade %
Sinterização Por Microondas				
Liofilização	0.21	1603	0.4398	37
Pechini	0.55	1610	1.1597	32
Coprecipitação	0.35	1884	0.8768	25
Sinterização Por forno elétrico				
Liofilização	0.25	2004	0.6479	23
Pechini	0.14	2337	0.4280	39
Coprecipitação	0.47	2122	1.3135	17

Muitos estudos tem sido realizados relacionando a porosidade de certos materiais com a redução da condutividade térmica e acústica, especialmente em óxidos cerâmicos. Muitos outros fatores influenciam a condutividade térmica, como por exemplo tamanho de grão, conectividades e formato de poros. Normalmente, nos trabalhos acadêmicos são usados vários geradores de porosidade como grãos ou materiais orgânicos.

De acordo com a literatura, a alumina apresenta uma condutividade térmica na ordem de $33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com um tamanho de grão de $\sim 1 \mu$ à temperatura ambiente.

As amostras sinterizadas com forno elétrico apresentaram melhores propriedades de condutividade térmica, em especial a amostra obtida pelo método de Pechini apresenta uma condutividade térmica de $0.4280 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com porosidade de 39%. Os outros métodos apresentaram uma condutividade térmica que variou entre $0.4280 - 1.3135 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com uma porosidade que variou de 17 - 39%. Correlacionando estes valores e os métodos com os dados da literatura, conclumos que boas propriedades isolantes da Alumina são obtidas por meio de uma combinação de fatores, tais

como método de síntese de partículas, temperatura de sinterização das pastilhas e a porosidade[SMITH, 2003 e TAYLOR 1993].

4. 7 Resistência Máxima à Tração

Método de Sinterização	Microondas						Forno elétrico					
Método de Síntese Química	Pechini		Coprecipitação		Liofilização		Pechini		Coprecipitação		Liofilização	
Temperatura de Calcinação	700°	1100°C	700°	1100°C	700°	1100°C	700°	1100°C	700°	1100°C	700°	1100°C
Resistência Máxima à Tração	148N	534N	769N	230N	72N	266N	529N	2350N	675N	890N	489	843N

Tabela 2 - Resistência Máxima à Tração calculada pelo Método "Brazilian Test".

De acordo com a literatura, a Alumina sinterizada sem porosidade apresenta uma resistência máxima a tração de 267 MPa quando sinterizada à 500°C, vai reduzindo significativamente com o aumento da temperatura de sinterização. A nanoalumina utilizada inverteu o comportamento do material, fazendo a sinterização ocorra mais efetivamente à 1100°C como é demonstrado nos resultados de microscópio eletrônico de varredura e no resultado de dilatométrica [PABST ,2007]. A maior resistência a tração obtida pelo forno elétrico pode ser explicada por uma maior distribuição volumétrica de poros e defeitos, que podem ser vistos nas micrografias das pastilhas sinterizadas por forno elétrico quando comparadas com a sinterização por Microondas [SHACKELFORD, 2000 e KINGERY, 1960].

5. CONCLUSÕES

Os pós de Alumina Al_2O_3 foram calcinados por Pechini, coprecipitação e pelo método de liofilização, e então sinterizadas por forno elétrico e forno convencional para formação das pastilhas refratárias. Os métodos de síntese química, calcinação e sinterização se mostraram efetivos na obtenção de Alumina (Al_2O_3). A temperatura de calcinação e sinterização, combinado com um baixo aquecimento taxa mostrou grande efeito na superfície, área superficial e distribuição de tamanho de poro, e na sinterização das pastilhas. As partículas calcinadas à temperaturas de 700 °C demonstraram um grande potencial de gerar microporosidade dentro das pastilhas na hora da sinterização, resultando numa alta porosidade devido a variação dimensional na hora da transição de fase.

A condutividade térmica, quando comparadas com dados da literatura, demonstram um resultado excelente, mostrando a influência da escolha das partículas utilizadas para os resultados de sinterização. Os resultados mostram que as pastilhas de alumina Al_2O_3 são eficientes para ser utilizado como isolamento térmico, ter aplicação em refratário materiais.

Os resultados de TG e dilatmetro explicam os fenômenos ocorridos nos tratamentos térmicos passo a passo, à partir da decomposição de compostos orgânicos utilizados na síntese e subsequente calcinação até sinterização.

O resultado de resistência mecânica mostra que o material tem grande potencial para ser usado em aplicações de alta temperatura, alto desgaste, ambientes corrosivos, isolamentos elétricos. As amostras sinterizadas pelo método de Microondas demonstraram uma melhor sinterização devido a maior uniforme temperatura, gerando uma microestrutura com uma propriedades mecânica superior.

Podemos afirmar também que podemos utilizar a metodologia de Pechini com partículas calcinadas à 1100°C e sinterizadas com forno elétrico quando temos o âmbito de ter um material com alta resistência mecânica e ao mesmo tempo uma baixa condutividade térmica, para aplicações na indústria aeroespacial e de turbinas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] J. F. Shackelford, *Materials science for engineers*, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
- [2] M. Pechini (1967).
- [3] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem. Rev.* 104 (9) (2004) 3893–3946.
- [4] S. Cava, S. Tebcherani, I. Souza, S. Pianaro, C. Paskocimas, E. Longo, J. Varela, Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2-3) (2007) 394–399.
- [5] J. D. Mellor, et al., *Fundamentals of freeze-drying*, Academic Press Inc.(London) Ltd., 1978.
- [6] Y. Xu, S. Sang, Y. Li, B. Ren, L. Zhao, Y. Li, S. Li, Pore structure, permeability, and alkali attack resistance of Al_2O_3 -c refractories, *Metall. Mater. Trans. A* 45 (6) (2014) 2885–2893.
- [7] X. Y. Gu, P. Li, W. X. Dong, T. Luo, In situ formation of mullite- Al_2O_3 refractory ceramic from Al -matrix mixtures, *Key Eng. Mat.* 602 (2014) 628–631.
- [8] D. D. Jayaseelan, S. Ueno, T. Ohji, S. Kanzaki, Thermo-mechanical stability of porous alumina: effect of sintering parameters, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 5 (4) (2004) 387–392.
- [9] K. Davis, Material review: Alumina (Al_2O_3), School Doct. Stud. Eur. Union J. (2).
- [10] B. D. Fahlman, Solid-state chemistry, in: *Materials Chemistry*, Springer, 2011, pp. 13–156.
- [11] Q. Dong, H. Su, J. Xu, D. Zhang, R. Wang, Synthesis of biomorphic ZnO interwoven microfibers using eggshell membrane as the biotemplate, *Mater. Lett.* 61 (13) (2007) 2714–2717.
- [12] W. D.-D. W. G. SUN, X.-F. L. Y.-P. DING, S.-Q. L. Hong-Xia, Fabrication of nanoporous mullite ceramics, *Chin. J. Inorg. Chem.* 3 (2012) 009.
- [13] S. Cava, S. Tebcherani, S. Pianaro, C. Paskocimas, E. Longo, J. Varela, Structural and spectroscopic analysis of Al_2O_3 to Al_2O_3 - CoAl_2O_4

phase transition, *Mater. Chem. Phys.* 97 (1) (2006) 102–108.

- [14] C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors, *Chem. Rev.* 93 (3) (1993) 1205–1241.
- [15] P. S. Santos, H. S. Santos, S. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Mater. Res.* 3 (4) (2000) 104–114.
- [16] V. Melnick, S. Pianaro, S. Cava, S. Tebcherani, Application of oil shale mining by-products as raw materials in the determination of the vitrification curve of red porcelain stoneware tiles by dilatometric method, *Appl. Clay Sci.* 50 (3) (2010) 311–314.
- [17] B. Cullity, S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Vol. 170, Prentice Hall, 1972.
- [18] C. Schacht, *Refractories handbook*, Vol. 178, CRC, 2004.
- [19] D. Gouveia, R. Rosenhaim, M. De Maurera, S. Lima, C. Paskocimas, E. Longo, A. Souza, I. Santos, Thermal study of $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel obtained by pechini method using different alcohols, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (2) (2004) 453–460.
- [20] W. D. Kingery, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, 1960.
- [21] M. Guzmán-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio, J. Salmones-Blásquez, F. Hernández-Beltrán, Effect of boehmite crystallite size and steaming on alumina properties, *J. Phys. Chem. B* 105 (11) (2001) 2099–2106.
- [22] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (12) (2004) 3465–3470.
- [23] P.-L. Chang, Y.-C. Wu, S.-J. Lai, F.-S. Yen, Size effects on χ -to α - Al_2O_3 phase transformation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (16) (2009) 3341–3348.
- [24] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D. Smith, Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics: Comparison between experimental results,

analytical calculations and numerical simulations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2-3) (2007) 1345–1350.

[25] Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. Smith, A. Michot, C. Poulhier, Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (3) (2009) 347–353.

[26] T. Delbrücke, R. A. Gouvêa, M. L. Moreira, C. W. Raubach, J. A. Varela,

E. Longo, M. R. Gonçalves, S. Cava, Sintering of porous alumina obtained by biotemplate fibers for low thermal conductivity applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*

[27] W. Pabst, E. Gregorová, *New Developments in Materials Science Research*, 2007, Ch. Effective Thermal and Thermoelastic Properties of Alumina, Zirconia and Alumina-Zirconia Composite Ceramics, pp. 77–137.

[28] D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (1) (2003) 105–111.

[29] D. S. Smith, S. Grandjean, J. Absi, S. Kadiebu, S. Fayette, Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides: alumina, tin oxide, and magnesia, *High Temp.- High Press.* 35 (1) (2003) 93–100.

[30] R. Taylor, W. DOS SANTOS, Effect of porosity on the thermal conductivity of alumina, *High Temp.- High Press.* 25 (1993) 89–98.