

ANNAIS

UNIVERSITÄTS- UND
HANNOVER
TECHNISCHE
INFORMATIONSBIBLIOTHEK

ergänzt, da grammatikalisch
sonst falsch!

VU neu erl.

[Congresso] III
IBEROAMERICANO
DE CERAMICA,
VIDRIOS Y REFRACTARIOS

26 a 29 de maio de 1991
BELO HORIZONTE MG

XXXV
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERAMICA

TOC

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MULLITA PELO PROCESSO SOL-GEL

D. F. Bozano, C. Bonardi, J. M. Ito e M. A. Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC

Universidade de São Paulo

Caixa Postal : 369

13 560 São Carlos SP Brasil

Resumo

Um novo método de preparação denominado "método da hidrólise lenta" para preparação de géis de mullita pelo processo sol-gel a partir de uma mistura alcóxido-alcóxido é apresentado. Os géis obtidos apresentam uma estrutura polimérica onde uma alta homogeneidade é obtida. A cristalização do material ocorre a temperaturas tão baixas quanto 980°C e a moagem dos géis fornecem pós com grãos pequenos da ordem de 0,3 µm. Os pós obtidos são mais adequados para utilização como agentes nucleantes do que para preparação de corpos sinterizados densos.

CHARACTERIZATION OF MULLITE PREPARED BY THE SOL-GEL PROCESS

Abstract

We present a new sol-gel method to prepare gels of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) using as precursors a mixture of Si and Al alkoxides and a slow hydrolysis process. The gels have a polymeric structure with a high chemical homogeneity and crystallize at low temperature (980°C). X ray diffraction data indicate, at this temperature, the presence of a mixture of mullite and Al-Si spinel phases. The Al-Si spinel phase disappears at 1180°C and pure, well organized orthorhombic mullite is obtained at 1450°C. Ceramics prepared under uniaxial or isostatic pressing and sintered at 1550°C present, however, poor mechanical properties with apparent densities of the order of 70 to 80% of the theoretical density (3.17 g cm^{-3}).

I - Introdução

A mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem atraído um crescente interesse tanto para aplicações eletrônicas (por exemplo, substratos) como para aplicações estruturais de alta temperatura. Este interesse é um resultado de inúmeras propriedades desejáveis, tais como, baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, alta resistência à deformação, alta resistência mecânica, alta capacidade refratária, alta estabilidade térmica e química. Portanto, esforços consideráveis tem sido feitos para o processamento e controle microestrutural da mulita.

O processo sol-gel tem se destacado entre outras técnicas de preparação de materiais avançados por possibilitar, principalmente, o uso de baixas temperaturas de processamento, controle da homogeneidade em sistemas multicomponentes e a utilização de vários materiais precursores⁽¹⁾.

Uma grande variedade de precursores e métodos tem sido utilizada na obtenção de mulita pelo processo sol-gel. As temperaturas de processamento e o nível de homogeneidade do sistema são funções dos métodos de preparação e/ou precursores escolhidos; portanto, as características físicas dos materiais obtidos também dependem da escolha destes parâmetros. Os diversos géis obtidos a partir da manipulação dos métodos de preparação e/ou precursores podem ser classificados em géis coloidais e poliméricos. Entre as características mais importantes para estas duas classes de géis estão a alta taxa de densificação dos géis coloidais e a baixa temperatura de cristalização dos géis poliméricos.

Apesar do grande número de pesquisas já desenvolvidas ainda se faz necessário o aperfeiçoamento de um método que reduza a temperatura de cristalização do material obtido.

II - Método de Preparação

O método consiste na preparação⁽²⁾ de uma solução contendo isopropanol P.A. (solvente, Merk), alcóxido de silício, ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), tetraetoxisilano, TEOS, Fluka), alcóxido de alumínio, ($\text{Al}(\text{O}^{\text{SEC}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$), (sec-butóxido de alumínio, Merk) e acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Fluka) homogeneizada sob agitação vigorosa. A água para a hidrólise é obtida da umidade ambiente (método da hidrólise lenta). Para tanto, o sol é introduzido em uma câmara fechada onde a umidade relativa é mantida em torno de 74-80% através de uma solução supersaturada de salitre (cuja composição majoritária é KNO_3) e atmosfera saturada de isopropanol (para evitar a concentração do sol). A gelificação ocorre após \approx 55 h em temperatura ambiente. Nenhum eletrólito é introduzido no sol. A acetilacetona é utilizada para padronizar

a taxa de hidrólise do sol⁽²⁾ e a quantidade necessária foi determinada em função da razão molar $r = \text{número de moles de acetilacetona/número de moles de Al(O}^{\text{SEC}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, sendo $r = 0,25$ o valor ideal desta razão molar. A quantidade de isopropanol utilizada foi $R = \text{número de moles de isopropanol/número de moles total alcóxidos}$ igual a 5.

Os xerogéis obtidos são poliméricos e possuem ligações químicas⁽³⁾ do tipo ---Al---O---Si--- ; uma análise de microsonda EDX do gel calcinado a 500°C durante 24 h indicou uma grande homogeneidade do material; a temperatura de cristalização do material é de 980°C como será apresentado nos resultados das análises térmicas diferenciais e de difração de raio-x realizadas.

III - Caracterização Estrutural

A evolução do ordenamento da estrutura cristalina do material em função das temperaturas de tratamento térmico foram estudas através de difração de raio-x (Rigaku Rotaflex RU 200B), análise de infravermelho (Bomen MB 102) e análise térmica diferencial e termogravimétrica.

A figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para os diferentes tratamentos térmicos. O espectro de raio-x correspondente ao tratamento a 990°C/5,5 h indica que a maioria das linhas correspondem à mulita. Há, entretanto duas linhas para $2\theta = 45,64^\circ$ e $2\theta = 66,52^\circ$ (indicadas pelas setas) que correspondem à fase Al-Si spinel, indicando uma mistura de fases. O deslocamento deste espectro com relação aos demais esta relacionado com a mistura de fases presentes no material nesta temperatura. A partir do tratamento de 1150°C as linhas que correspondem à fase cúbica (Al-Si spinel) não estão mais presentes e todas as linhas destes espectros pertencem à mulita. No tratamento a 1550°C a correspondência entre as posições das linhas do espectro e intensidades com a tabela cristalográfica ASTM XRD (card # 15 776) é muito boa. O desaparecimento da fase Al-Si spinel a partir de 1150°C é simultâneo ao início da separação do par de linhas 120/210 da mulita. Nosso material segue, desta maneira, o modelo de transformação amorfo-cristalino descrito por Low e McPherson⁽⁴⁾; ele apresenta inicialmente uma mistura de fases (mulita e Al-Si spinel), progride para a formação de uma mulita mais organizada a partir de 1150°C e se transforma em mulita ortorrômbica a partir de 1450°C. A formação de outras fases secundárias tais como α -alumina não foram identificadas. Este resultado indica que o método de preparação utilizado leva a formação de uma matéria prima cerâmica de grande homogeneidade.

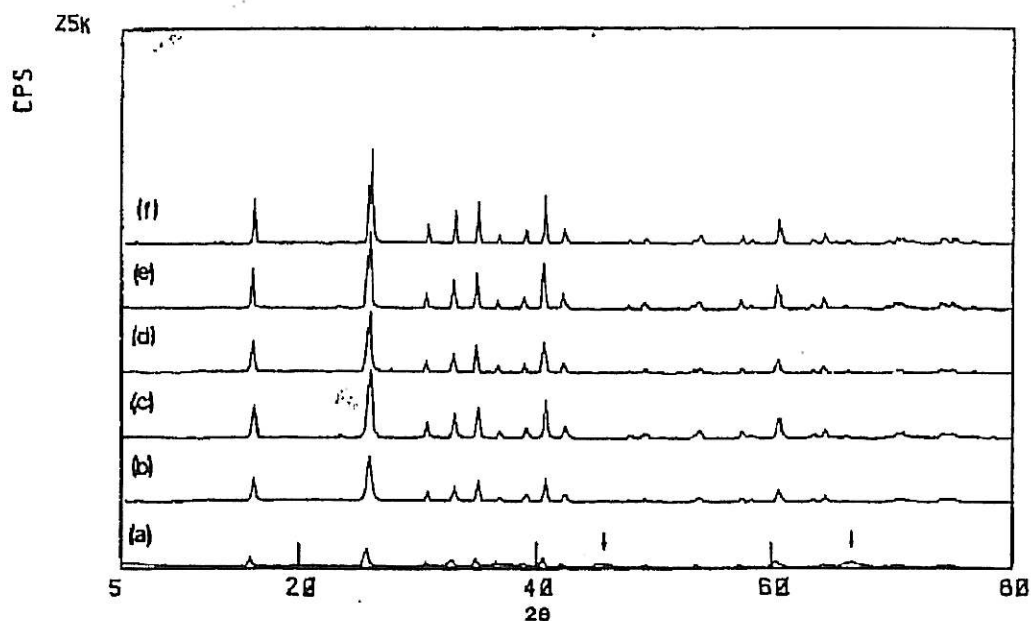


Figura 1 — Difratogramas de raio-x de pó para géis de mulita tratados a (a) $T=990^{\circ}\text{C}$, (b) $T=1150^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1250^{\circ}\text{C}$, (d) $T=1350^{\circ}\text{C}$, (e) $T=1450^{\circ}\text{C}$ e (f) $T=1550^{\circ}\text{C}$ durante 5,5 horas. As setas sobre o espectro (a) indicam as linhas correspondentes à fase Al-Si spinel.

A figura 2 apresenta os espectros de infravermelho para os géis de mulita com diferentes tratamentos térmicos. Observa-se que a banda centrada a 875 cm^{-1} para os géis tratados a 500 e 995°C se alarga muito e seu centro se desloca para 900 cm^{-1} , como previsto por Mackenzie⁽⁵⁾. O tratamento a 995°C apresenta uma banda larga entre $600 - 900\text{ cm}^{-1}$ relacionada com o grande conteúdo de Al(IV) para a fase cristalográfica nesta temperatura⁽⁴⁾; quando a temperatura é aumentada para 1250°C esta banda é substituída por uma banda em 750 cm^{-1} menos intensa relacionada provavelmente com vibrações das ligações $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ e por uma banda intensa e estreita a $\approx 570\text{ cm}^{-1}$ relacionada com o aumento do conteúdo de íons de alumínio com coordenação octaédrica devido à formação de mulita ortorrômbica. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Low e McPherson⁽⁴⁾. A partir de 1250°C observa-se a formação de uma banda intensa centrada em $\approx 1165\text{ cm}^{-1}$ relacionada à formação de mulita ortorrômbica⁽⁶⁾. Os espectros correspondentes aos tratamentos a 1250 e 1500°C são muito similares

aquela obtido por Mackenzie para uma mulita padrão⁽⁶⁾. O estreitamento das bordas das bandas de absorção para o tratamento a 1500°C indica um maior ordenamento na estrutura do material nesta temperatura. Este comportamento está de acordo com os resultados de raio-x.

As transformações de fase que ocorrem em géis preparados com taxas de hidrólises diferentes foram estudadas por análise térmica diferencial (ATD). Géis preparados com hidrólise lenta (figura 3) apresentam uma endoterma em torno de 140°C que corresponde a liberação de água e grupos hidroxilas; a primeira exoterma entre 300 a 500°C corresponde a eliminação dos compostos orgânicos. Durante esta análise o material foi mantido a 500°C durante 24 h e não houve nenhuma mudança na curva de ATD durante este período. A exoterma aguda e muito estreita que ocorre a 980°C indica que há formação de mulita ortorrômbica diretamente a partir do material amorfo nesta temperatura. Segundo Yoldas⁽⁷⁾ este tipo de exoterma de transição é típico de géis de mulita altamente poliméricos.

Quando a taxa de hidrólise é maior (figura 4) vê-se que há perda de massa até ~ de 500°C e que após esta temperatura não há mais alterações na estequiometria do material. Portanto, os materiais que estão presentes após as exotermas a 980°C e a 1250°C possuem a mesma composição química. Segundo Chakravorty e Ghosh⁽⁸⁾ o pico a 980°C está relacionado com a formação de Al-Si spinel (estrutura cúbica (γ-alumina)) ou com a formação de uma mistura de fase ortorrômbica (mulita) e fase cúbica (Al-Si spinel) e o pico a 1250°C se deve a formação da fase ortorrômbica exclusivamente. Nossos resultados de difratometria de raio-x indicam que o pico a 980°C corresponde a formação simultânea de Al-Si spinel e mulita e que a exoterma a 1250°C se deve a transformação das fases formadas anteriormente em mulita ortorrômbica.

As variações do comportamento durante a transformação amorfo-cristalina apresentadas nas figuras 3 e 4 se assemelham às obtidas por Yoldas⁽⁷⁾ onde um aumento da taxa de hidrólise leva a redução do pico exotérmico a 980°C e ao surgimento de um segundo pico exotérmico a 1250°C.

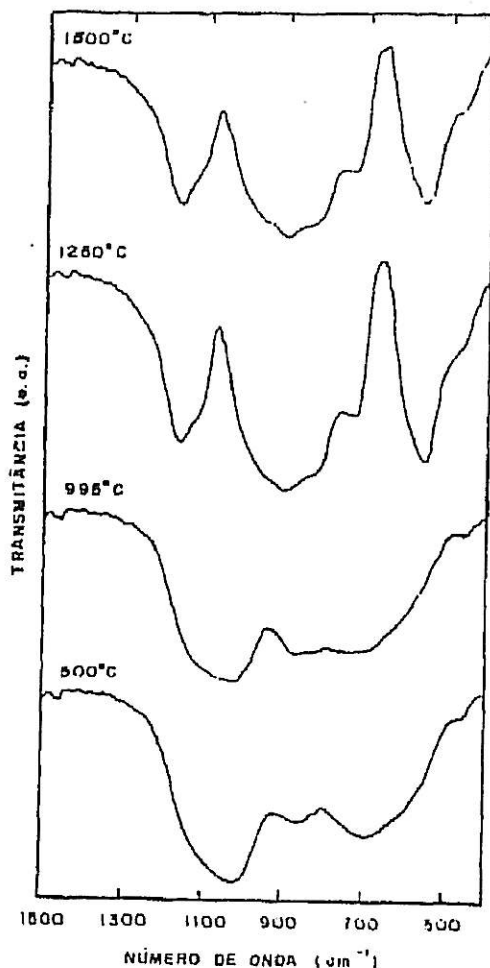


Figura 2 - Espectros de absorção de infravermelho para géis de mulita tratados termicamente em diversas temperaturas.

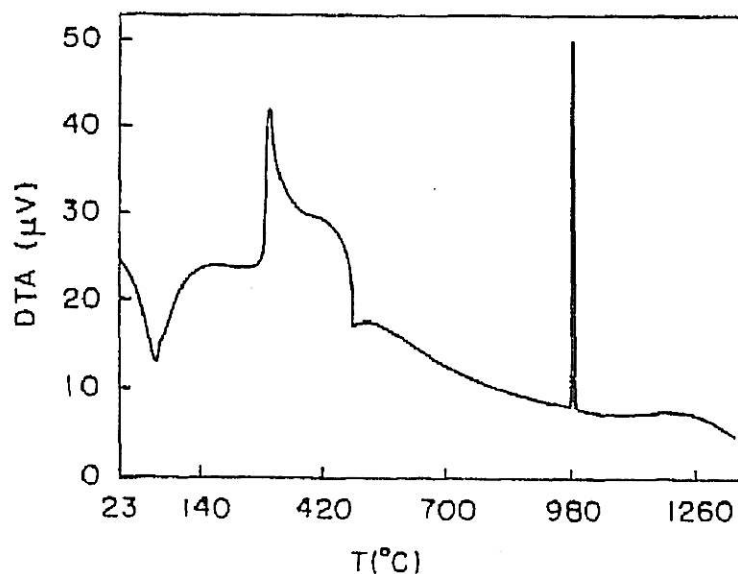


Figura 3 - Análise térmica diferencial em atmosfera ambiente de um gel de mulita (0,15 g) preparado com uma taxa de hidrólise lenta. A taxa de aquecimento é de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

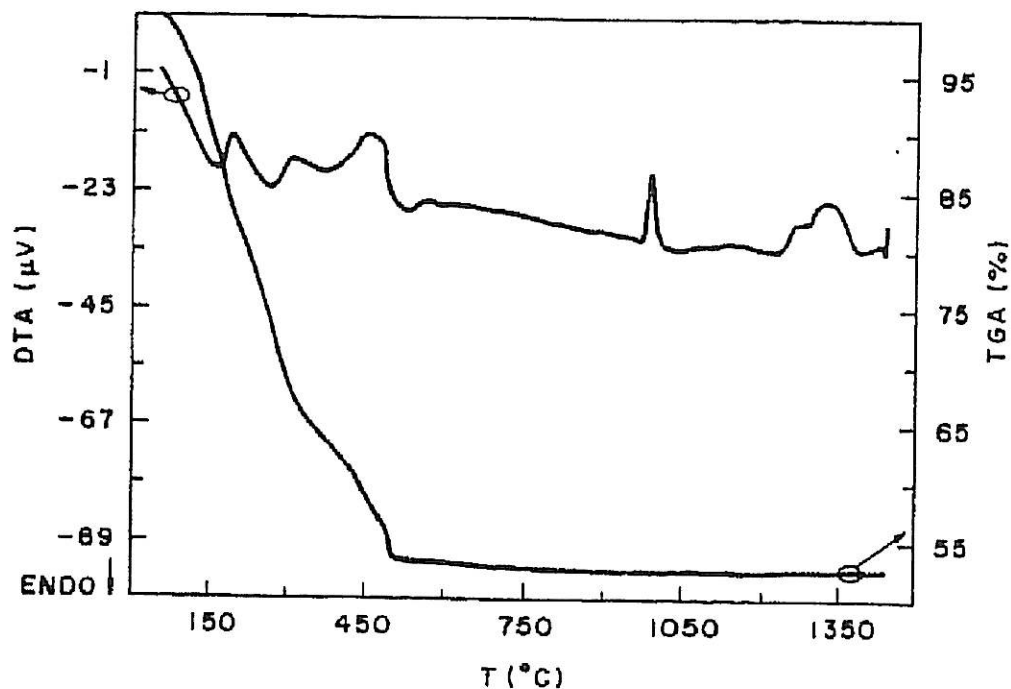


Figura 4 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica em atmosfera ambiente de um gel de mulita preparado com uma taxa de hidrólise maior que a amostra analisada na figura 4. A taxa de aquecimento é de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

IV – Preparação e Caracterização de Pós de Mulita

Um pó de mulita (pó # 1) foi obtido por moagem dos géis calcinados a 500°C em jarro de polipropileno, usando acetona PA (Merk) como meio dispersante. O tempo de moagem mínimo foi de 36 horas. Os valores da área superficial BET e da densidade da matriz (picnometria a hélio) são de $199\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $2,55 \pm 0,06\text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. O diâmetro equivalente médio obtido foi de $0,8\text{ }\mu\text{m}$. A distribuição de partículas indica que 77,3% dos grãos possuem diâmetros inferiores a $1,5\text{ }\mu\text{m}$, 84,1% inferiores a $2,0\text{ }\mu\text{m}$ e finalmente 93,7% dos grãos eram mais finos que $4\text{ }\mu\text{m}$. Embora o tamanho médio de grãos seja bastante bom a distribuição de tamanhos não é estreita nem regular.

Dois tipos de corpos foram preparados a partir do pó # 1: um corpo 1 onde usou-se pressão uniaxial igual a $1,5\text{ ton métricas cm}^{-2}$ e um corpo 2 onde se efetuou uma prensagem uniaxial de $1,5\text{ ton métricas cm}^{-2}$ seguida de uma moagem rápida, uma nova prensagem uniaxial de $4,5\text{ ton métricas cm}^{-2}$ e finalmente prensagem isostática a $1,23\text{ ton métricas cm}^{-2}$. A densidade a verde tanto do corpo 1 como do corpo 2 ficou em torno de 30% da densidade teórica ($3,17\text{ g cm}^{-3}$) e indica uma alta porosidade dos corpos. Após tratamento térmico a 1450°C durante

5,5h, o corpo 1 apresentou uma densidade aparente de $2,47 \text{ g cm}^{-3}$ (78% ρ_T) e o corpo 2 tratado a 1550°C por 10 h apresentou uma densidade aparente de $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$ (68% ρ_T). Através de análises de microscopia eletrônica observa-se em ambos os corpos poros superficiais e poros profundos no material; os grãos são pequenos, mas de tamanho variável. Aparentemente, o procedimento de prensagem isostática leva a criação de grandes crateras no material.

Suspeitas de que resíduos de polipropileno estariam levando a baixa densificação dos corpos, um segundo tipo de pó foi preparado através da substituição do jarro de moagem de polipropileno por um jarro de alumina e utilizando-se etanol PA (Merk) como meio dispersante. A área superficial BET do pó # 2 é de $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e sua densidade é $2,39 \pm 0,17 \text{ g cm}^{-3}$. O diâmetro médio equivalente obtido é de $0,28 \mu\text{m}$ e a distribuição de tamanho de grãos é novamente larga: 32,9 % dos diâmetros são inferiores a $0,2 \mu\text{m}$, 78,5% são abaixo de $0,5 \mu\text{m}$ e que 99,3% dos grãos são mais finos que $6,0 \mu\text{m}$. O pó submetido à uma prensagem uniaxial de 1,5 ton métricas por cm^{-2} conduz a uma densidade a verde de $1,46 \text{ g cm}^{-3}$ (46 % ρ_T). Portanto, a mudança do jarro de moagem não levou a um aumento da densidade a verde. Estes corpos não foram sinterizados.

V - Conclusão

Géis de mulita preparados pelo processo sol-gel utilizando o método de hidrólise lenta possuem uma estrutura polimérica com alta homogeneidade a nível molecular. Os géis cristalizam a uma temperatura tão baixa quanto 980°C . O tamanho médio dos grãos obtidos a partir destes géis são da ordem de $0,3 \mu\text{m}$. Entretanto, os corpos de mulita obtidos após tratamento térmico a 1550°C apresentam uma baixa densidade aparente devido a presença de poros quase macroscópicos. A cristalização a 980°C impossibilita a densificação parcial do material anteriormente à cristalização e o crescimento dos grãos. Desta forma, estes materiais não apresentam uma aplicação tecnológica direta, no entanto, poderiam ser utilizados como agentes nucleantes na redução da temperatura dos géis colidais que apresentam ótimas características mecânicas ^(9, 10, 11).

VI - Referências

- 1) Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C., Shinde, S. L. and Tewari, P. H., "Sintering and Microstructure of Mullite Aerogels", J. Am. Ceram. Soc. 71 [7] C-338-C-341 (1988)
- 2) Bozano, D. F., "Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) Pelo Processo Sol-Gel", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, São Carlos (1991)

- 3) Pouxviel, J. C. and Boilot, J. P., "Growth Process of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Gels", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley-Interscience Publ., pp 197-209 (1988)
- 4) Low, I. M. and McPherson, R., "The Origins of Mullite Formation", *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 926-936
- 5) Mackenzie, K. J. D., "An Infra-red Frequency Shift Method for Determination of High-Temperature Phases of Aluminosilicate Minerals", *J. Appl. Chem.* 19 March, 65-67 (1969)
- 6) Mackenzie, K. J. D., "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)", *J. Am. Ceram. Soc.* 55 [2] 68-71 (1972)
- 7) Yoldas, B. E., "Molecular and Microstructural Effects of Condensation Reactions in Alkoxide-Based Alumina Systems", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley-Interscience Publ., pp 333-345 (1988)
- 8) Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K., "Synthesis and 980°C Phase Development of Some Mullite Gels", *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [1.1] 978-987 (1988)
- 9) Yoldas, B. E. "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations", *J. Am. Ceram. Soc.* 65 [8] 387-393 (1982)
- 10) Komarneni, S., Suwa, Y. and Roy, R., "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [7] C-155-C-156 (1986)
- 11) Huling, J. C. and Messing, G. L., "Hybrid Gels for Homoepitaxial Nucleation of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [9] 1725-1729 (1989)