

# OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO PELO MÉTODO DE *BIOTEMPLATE* COM DIFERENTES RECOBRIMENTOS PARA APLICAÇÃO AEROESPACIAL

**GOUVÊA, Rogério Almeida<sup>2</sup>; DELBÜRCKE, Tiago<sup>1</sup>; CAVA, Sérgio da Silva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

<sup>2</sup>Graduação de Engenharia de Materiais

Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas são materiais inorgânicos não-metálicos comumente divididos em tradicionais e avançados. Cerâmicas tradicionais são fabricadas a partir de matérias-primas encontradas na natureza, têm pouco valor agregado e são aplicadas na construção civil e na produção de utensílios. Por sua vez, as cerâmicas avançadas apresentam uma composição química rigorosamente definida no intuito de atender um determinado conjunto de propriedades para aplicação tecnológica.

Os materiais cerâmicos juntamente com os compósitos de cerâmica e polímeros têm se mostrado promissores para aplicação aeroespacial principalmente pelo fato de apresentarem resistência a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, estabilidade dimensional a altas temperaturas e boa resistência mecânica. Um obstáculo, entretanto, a ser superado é a densidade dos materiais cerâmicos que aumenta tanto o custo de produção quanto de operação em sistemas que devem ser colocados em movimento, visando contornar esse problema e minimizando a perda de propriedades foi proposto o uso de fibras cerâmicas para reforço de materiais compósitos e aumento da eficiência de proteção térmica.

A metodologia de síntese utilizada nesse trabalho visa à obtenção de fibras cerâmicas de óxido de alumínio (alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nanoestruturadas a partir da união dos métodos de decomposição de fase e método da replica orgânica (biotemplate). A alumina para aplicação de alta temperatura apresenta fase cristalina alfa (JCPDS- 81-1667) com estrutura cristalina hexagonal, ponto de fusão de  $2054^\circ\text{C}$  e quando isenta de porosidade apresenta condutividade térmica de  $7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e coeficiente de expansão térmica  $9\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , a porosidade reduz ainda mais esses valores possibilitando melhor isolamento térmico.<sup>[1]</sup> A questão da resistência mecânica em altas temperaturas e a resistência ao desgaste das fibras de alumina produzidas são melhoradas pelo revestimento das fibras de alumina com outro material cerâmico como zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

As fibras produzidas serão caracterizadas por difração de raios-x (Shimadzu, XRD-6000), microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu, SEM-550), análise de poros e área superficial por fisissorção de nitrogênio (Autosorb), ensaio de compressão em aparelho de ensaio universal (Instron) e medidas de condutividade térmica por TCD.

## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

As fibras sintetizadas foram divididas em 3 grupos: (1) fibras de alumina sem revestimento, (2) fibras de alumina recobertas com  $\text{SiO}_2$  e (3) fibras de alumina recobertas com  $\text{ZrO}_2$ . A síntese das fibras de alumina são divididas nas seguintes

etapas: preparo de solução precursora, impregnação da solução em matriz orgânica, calcinação, recobrimento e sinterização.

- ⇒ Preparo de solução precursora: a solução precursora é uma suspensão de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) obtida a partir da neutralização de uma solução de nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), o hidróxido é precipitado e mantido em dispersão através da adição de ácido cítrico até atingir  $\text{pH}=1$ .
- ⇒ Impregnação de solução em matriz de algodão: foram preparados corpos de prova de algodão de massa 1,1g, os quais foram imersos na solução precursora e mantidos em descanso por 30 minutos, em seguida, o algodão foi prensado a  $100 \text{ kgf/cm}^2$  por prensa hidráulica em um cadinho de cerâmica com dimensões de  $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ .
- ⇒ Calcinação: as amostras de algodão foram calcinadas a  $1200^\circ\text{C}$  por 4 horas a uma taxa de  $2^\circ\text{C/min}$  em um forno elétrico (INTI, FE-1300) para completa eliminação da matéria orgânica enquanto permitia a decomposição lenta do hidróxido de alumínio da suspensão em óxido de alumínio.
- ⇒ Recobrimento: as amostras dos grupos (2) e (3) são submetidas a esta etapa na qual o corpo de prova já isento de matéria orgânica é submetido a um recobrimento com outro material cerâmico visando otimizar as propriedades termomecânicas. As amostras do grupo (2) são imersas em TEOS, um alcóxido de silício precursor de  $\text{SiO}_2$ , e em seguida são evaporadas por aquecimento. As amostras do grupo (3) são imersas em uma dispersão de hidróxido de zircônio obtida por neutralização de tetracloreto de zircônio ( $\text{ZrCl}_4$ ) com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) até  $\text{pH}=9$ , também são evaporadas por aquecimento.
- ⇒ Sinterização: após a calcinação as amostras foram levadas a um forno elétrico de alta temperatura (INTI, FE-1700) para sinterização, um processo difusivo caracterizado por densificação e melhoramento da propriedade mecânica do material, a qual ocorreu a  $1600^\circ\text{C}$  por 4 horas a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ .



**Figura 1** - Suspensão de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para impregnação



**Figura 2** - Amostra de algodão impregnado em cadinho cerâmico

Todas as amostras de fibras cerâmicas foram pesadas em balança analítica (Bel Engineering- M503, exatidão de 3 casas decimais) após a etapa de sinterização com o objetivo de calcular a proporção em peso (fibras cerâmicas) / (matriz orgânica), o desvio-padrão da proporção também foi determinado eliminando previamente valores discrepantes com o Teste Estatístico de Dixon<sup>[2]</sup>. No caso das

amostras dos grupos (2) e (3) houve pesagem também antes da etapa de recobrimento com o intuito de determinar a massa de recobrimento de sílica ou zircônia, respectivamente, que aderiu às fibras. Em posse da massa de recobrimento é possível determinar a espessura do recobrimento nas fibras a partir da área superficial das mesmas pela equação<sup>[3]</sup>:

$$d = \frac{m}{h_{cel}} \cdot \frac{A_{cel}}{A} \cdot \frac{N_A}{Z \cdot M}$$

d = espessura do recobrimento (nm).

m = massa de recobrimento medida pela diferença de peso.

A = área superficial das fibras submetidas a recobrimento.

$A_{cel}$  = área da base da célula unitária do recobrimento<sup>1\*</sup> (nm<sup>2</sup>).

$h_{cel}$  = altura da célula unitária do recobrimento<sup>1\*</sup> (nm).

Z = número de fórmulas unitárias por célula unitária<sup>1\*</sup>.

M = massa molar do recobrimento.

$N_A$  = número de Avogadro, aproximadamente  $6,022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras sinterizadas do grupo (1) e (2) apresentaram coloração branca exceto do grupo (3) que apresentaram cor amarelada devido à presença de zircônia. As fibras são frágeis e precisam ser manipuladas com cuidado, as fibras do grupo (3) aparentam uma menor fragilidade. As análises de microestrutura e as análises térmicas e mecânicas estão em andamento de forma que apenas os resultados referentes a estudos estatísticos e dimensionais foram realizados até o momento.

⇒ Estudo Estatístico do Rendimento da Síntese:

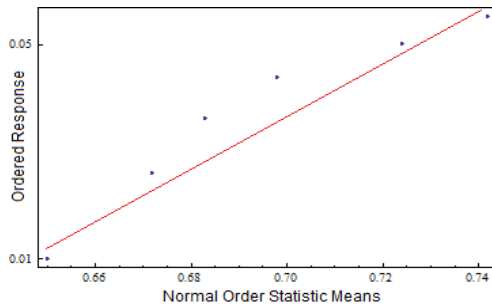
Na tabela 1 abaixo se encontram os pesos de 9 amostras de alumina sem recobrimento obtidas e os respectivos valores da razão de rendimento  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fibra}$ .

**Tabela 1.** Pesos e razão de rendimento de 9 amostras de fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

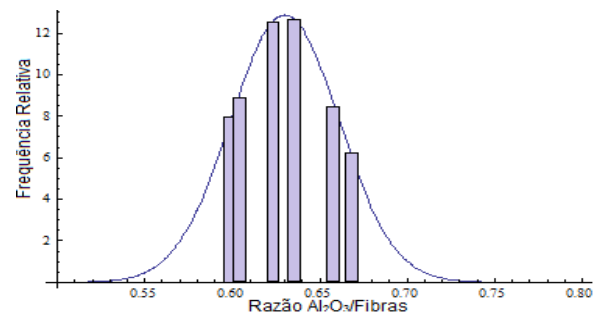
Número da Amostra	Peso da amostra (g)	Proporção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fibra}$
1	0,683g	0,621
2	0,650g	0,591
3	0,742g	0,674
4	0,698g	0,634
5	0,724g	0,658
6	0,664g	0,604
7	0,331g	0,301
8	0,456g	0,414
9	0,532g	0,483

As fibras numeradas por 7, 8, e 9 falharam no Teste de Dixon com  $\alpha=0,05$  e somente as 6 amostras restantes foram usadas para cálculo estatístico, checando previamente a correlação das mesmas com a distribuição normal (Fig. 3). O desvio-padrão do peso da amostra foi calculado como 0,035g e da proporção  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fibra}$  foi de 0,031, aplicando o Teste t de Student foi possível calcular com 95% de confiança as médias para o peso da fibra como  $0,695 \pm 0,028$  g e para a proporção como  $0,630 \pm 0,024$  (ilustrado na Fig. 4). Este resultado demonstra uma boa confiabilidade na reprodutibilidade do método de síntese das fibras e também estabelece o nível de erro aceitável em análises futuramente realizadas nas mesmas.

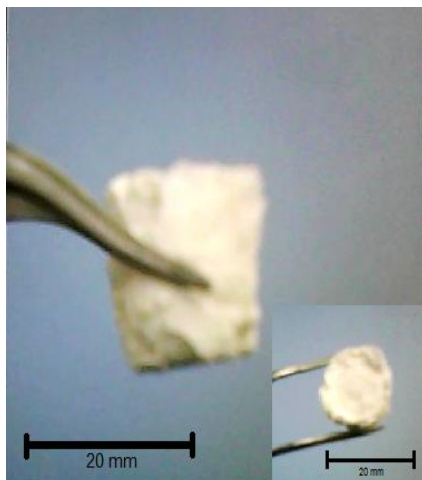
<sup>1</sup> \*Os parâmetros da célula unitária são obtidos a partir de fichas cristalográficas da base indexada JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Data)



**Figura 3** - Gráfico de correlação de dados com a distribuição normal. (esquerda)



**Figura 4** - Distribuição estatística da razão  $Al_2O_3$ /fibras. (direita)



**Figura 5.** Fibra de  $Al_2O_3$

Foi também determinada a retração volumétrica dos corpos de fibras cerâmicas a partir da análise de fotos como da Figura 5 e procedimento estatístico também foi utilizado para obtenção de resultados com nível de confiança de 95%. Sendo o volume inicial da amostra  $6,283 \text{ cm}^3$ , ocorre uma retração após o tratamento térmico de aproximadamente  $4 \pm 1 \text{ mm}$  no diâmetro e  $3 \pm 1 \text{ mm}$  na altura, o desvio combinado dessas medidas no volume final do cilindro é  $3,416 \pm 0,4 \text{ cm}^3$ , equivalente a um retração volumétrica de 54,3%. A porosidade relativa da amostra é dada, por sua vez, pela equação:

$$\text{Porosidade Relativa} = 1 - \frac{P_{\text{real}}}{P_{\text{teórica}}}$$

$$P_{\text{real}} = \text{densidade real} \quad P_{\text{teórica}} = \text{densidade teórica}$$

A porosidade relativa das fibras foi calculada como 94,8% um número consideravelmente alto de porosidade visto a estabilidade dimensional das fibras. Também foi estimada a espessura de recobrimento dos grupos (2) e (3) supondo a área superficial das fibras de alumina similar a área superficial de outras fibras obtidas pelo método de biotemplate<sup>[4]</sup> ( $\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) foi estimada uma camada de  $SiO_2$  de  $3 \mu\text{m}$  e de  $ZrO_2$  de  $43,7 \mu\text{m}$ .

## 4 CONCLUSÃO

A metodologia utilizada se mostrou satisfatória para síntese de fibras cerâmicas nanoestruturadas demonstrando estabilidade dimensional, retração relativamente baixa e alta porosidade. Também foi possível concluir através do estudo estatístico um pequeno desvio-padrão no peso das amostras que pode ser explicado pela homogeneidade e baixa concentração de orgânicos na solução precursora utilizada. De posse das caracterizações microestruturais, mecânicas e térmicas um estudo mais detalhado das fibras de alumina será realizado.

## 5 REFERÊNCIAS

- [1] BRAULIO ET AL, **Spinel-containing alumina-based refractory castables**, *Ceramics International*, v. 37, n. 6, 2011.
- [2] ROBACHER, David B. *Critical Values of Dixon's "Q" Parameter and Related Subrange Ratios at the 95% Confidence Level*. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 139-147, 1991.
- [3] DALMASCHIO, Clecir J. *Oxide surface modification: Synthesis and characterization of zirconia-coated alumina*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, 256-262, 2010
- [4] Ratmann, Cristiane W.R. **Obtenção de cerâmicas estruturais baseadas em métodos químicos, processo de réplica (biotemplates) e recobrimento tipo core-shell**. 2010. Mestrado em Química - PPGQ, Universidade Federal de Pelotas.