

SINTERIZAÇÃO DE C_3A DE CÁLCIO CONFORMADO EM DISCOS OBTIDO VIA SÍNTESE QUÍMICA.

F. C. T. Veiga¹, M. L. Moreira², J. Jurado³, E. Longo⁴, S. S. Cava², V. C. de Sousa¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

²Universidade Federal de Pelotas, Brasil

³Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Espanha

⁴Universidade Estadual Paulista, Brasil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia,
Departamento de Materiais. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, Sala
118, CEP:91509-900 - Porto Alegre, RS – Brasil Telefone: +55 51 3308 9424 e-
mail: faili.cintia@gmail.com

RESUMO

Os trialuminatos de cálcio (C_3A) são empregados para diferentes aplicações como: isolamento térmico, cimentos, concretos refratários como agentes ligantes ou aglutinantes. O objetivo deste trabalho foi investigar o estudo de síntese e sinterização das amostras conformadas na forma de discos. A síntese utilizada foi realizada pelo método químico dos precursores poliméricos, foram utilizados como precursores os nitratos de alumínio e de cálcio, além disso, utilizou-se etileno glicol e ácido cítrico nas proporções normalmente empregadas pela técnica para formar a resina polimérica. Foi realizado um estudo da evolução das fases cristalinas por meio de difração de raios X, além disso, as análises térmicas de termogravimétrica, diferencial e dilatométrica de modo a verificar a expansão térmica do material. A partir das caracterizações realizadas pode-se concluir que a síntese via precursores poliméricos possibilitou a obtenção da fase pura do C_3A em temperaturas baixas. A temperatura de 1350°C possibilitou a obtenção de materiais com elevada densidade contendo grãos com morfologia e tamanho uniformes e densamente empacotados.

Palavras-chave: *Aluminato tricálcico, síntese química, discos, propriedades térmicas.*

INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais têm contribuído com extraordinários avanços e domínio da natureza, permitindo ao homem o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e do uso desta na tecnologia. Os

materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) desempenham papel muito importante como refratários ⁽¹⁾, por exemplo o composto aluminato tricálcico, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_3\text{A}$), é usado no cimento Portland, responsáveis pela definição de cimento ⁽²⁾. Portanto, C_3A desempenha um papel importante na fase inicial do processo de hidratação, e é responsável pela fase do clínquer, sendo que é a mais reativa, reagindo instantaneamente com a água, liberando rapidamente grande quantidade de calor e favorece o endurecimento do cimento ^(2,3).

Nesse contexto, nos últimos anos, novas aplicações do aluminato tricálcico (C_3A) têm sido estudadas, como na área das biocerâmicas, sendo utilizado o CAC como um reparador em defeitos ósseos no tratamento de endodontia, podendo ainda ser utilizado em implantes e enxerto ósseo, visto que possui combinações de propriedades, tais como, físicas e mecânicas, bioativo e biocompatível ^(4,5,6).

Existem várias técnicas de síntese desenvolvidas para obter CAs com tamanho de partículas controladas, mas na maioria dos estudos, as misturas a seco do CaCO_3 e Al_2O_3 têm sido utilizados, e na literatura existe varias metodologias, como por exemplo as sínteses: de estado sólido, química e hidrotermal. Entretanto, em alguns casos, pode-se optar por outros métodos como a reação de combustão e o método de precursores poliméricos ^(7,8,9).

Embora várias rotas de síntese química possam ser utilizadas para a obtenção de pós-monofásicos policristalinos e homogêneos, o método dos precursores poliméricos se destaca por sua simplicidade, além disso, são selecionados conforme o interesse econômico e melhoria das propriedades dos materiais ^(10,11,12).

No presente trabalho pretende-se preparar e caracterizar o estudo de síntese de pós de C_3A pelo método dos precursores poliméricos, com o intuito de se obter pós monofásicos, puros e nanométricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos de CAs foi utilizado o método dos precursores poliméricos. A síntese envolveu a mistura de soluções de nitrato de cálcio tetra-hidratado e nitrato de alumínio, na

proporção molar 3:1 e utilização do ácido cítrico como agente complexação e do etileno glicol como agente de poliesterificação⁽¹³⁾.

Os sais de nitratos de Ca e Al foram dissolvidos em água destilada, além do ácido cítrico, esta mistura foi magneticamente agitada até que uma solução límpida foi obtida e em seguida, adicionou-se etileno glicol, correspondente a um molar proporção de ácido cítrico: etileno-glicol, 70:30. A solução final foi agitada a 70 a 85°C, 10h, até a formação de uma resina polimérica sólida ou gel viscoso de cor amarela transparente.

Em seguida, o gel foi submetido a tratamento térmico em um forno do tipo forno Pechini em atmosfera oxidante a uma temperatura de 400°C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min para a remoção total da água e de materiais orgânicos, obtendo-se uma massa sólida preta. Após desagregação com almofariz e homogeneização em peneiras de malha 100 mesh, este pó foi tratado termicamente nas temperaturas de: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, resultando em um pó de cor branca, chamado de pó precursor.

Após tratamento térmico, o pó resultante da temperatura de 800°C foi conformado por prensagem uniaxial, pois o pó apresenta uma fases secundárias, nas pressões compreendidas entre 350 e 400 kgf/cm² na forma de discos medindo 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Nesta etapa, foi acrescentado etileno glicol como agente plastificante. As amostras conformadas foram submetidas à sinterização em um forno micro-ondas, a temperatura de 1350°C, visto que a esta temperatura ocorre à sinterização total e a densificação da amostra antes da fusão do material, durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

Os pós sintetizados foram caracterizados pela técnica difração de raios-X (DRX) para identificar as fases cristalinas resultantes da síntese. Para tanto, foi utilizado um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu K α 1 ($\lambda=1,5406$ Å) e Cu K α 2 ($\lambda=1,5406$ Å), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 110° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto.

As medidas de micro-Raman foram realizadas com a linha de excitação 514,5 nm de um laser de argônio como fonte de excitação. A energia foi

mantida com uma potência de 15 mW e foi utilizada uma lente de 50 x. O sistema de detecção da luz espalhada foi detectada por um detector CCD acoplado ao espectrômetro. O espectro foi registrado por meio de um monocromador Oly Jobin-Yvon acoplado a um detector CCD. As medidas de luminescência foram realizadas em um equipamento Olympus BX41, de laser verde. As amostras em pó foram analisadas sem preparação e em temperatura ambiente. No micro-Raman foi utilizado o auxílio do microscópio, para realizar o foco do feixe de laser com aumento de 500 vezes, selecionou-se a aquisição da região de $200-1115\text{ cm}^{-1}$ e utilizou-se 5 ciclos de 60 segundos por cada amostra.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu, modelo SSX-550 foi utilizado para analisar as microestruturas resultantes após sinterização das amostras conformadas.

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram utilizadas a fim de se estudar o comportamento térmico da amostra sintetizada. Esta análise foi realizada em um analisador térmico da NETZSCH, modelo STA 409. Para isso, um sistema próprio para TG e aproximadamente 10 mg de pó foram utilizados, em atmosfera de ar com fluxo constante de $30\text{ cm}^3/\text{min}$, taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura máxima de 900°C .

Para analisar a variação dimensional do corpo de prova em função da temperatura foi utilizado um dilatômetro da marca Netzsch Gerätebau GMBH. Portanto, corpos de provas foram conformados na forma de discos medindo 10,4 mm de diâmetro e 10,2 mm de espessura e posteriormente foram aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura máxima de 1200°C e, mantido nesta temperatura durante 5 minutos, tendo sido em seguida resfriado a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós sintetizados foram calcinados e analisados por meio de difração de raios X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas, além do início da cristalização do C_3A . A Figura 1 ilustra os difratogramas das amostras obtidas. Na temperatura de 700°C , o apresenta

uma desordem estrutural, já em 800°C a amostra apresentou indícios de cristalização apresentando um pico agudo próprio da fase do C₃A.

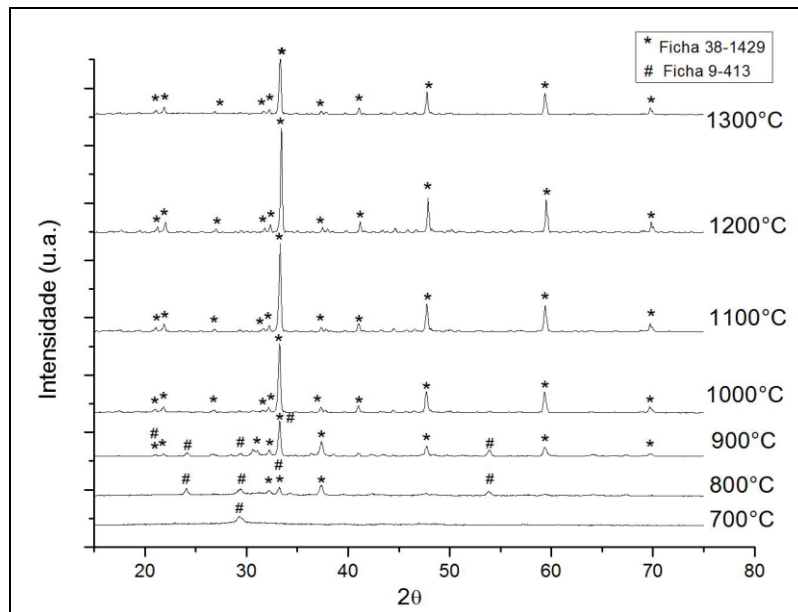


Figura 1 – Difractogramas dos precursores de pós de C₃A calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. As fichas 38-1429 e 9-413 representam diferentes formas alotrópicas das fases Ca₃Al₂O₆ e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ respectivamente.

Após tratamento térmico acima de 1000°C observa-se a presença apenas de uma fase, comprovando resultados apresentados na literatura referente à síntese desta mesma fase por outros processos.

Com os espectros de micro-Raman foi possível determinar a estrutura molecular das amostras de C₃A, conforme ilustrado na Figura 2, as bandas dos picos em ~250 e ~710 cm⁻¹ ocorreram devido a estrutura Ca-O, já nas bandas ~500 e ~760 cm⁻¹ são nítidas e mais fortes o que corresponde a estrutura simétrica Al-O.

Enquanto que em ~350, ~600 e ~860 cm⁻¹ surgem bandas fracas correspondentes à vibração degenerada do oxigênio nas temperaturas entre 900 até 1300°C⁽¹⁸⁾.

A partir dos espectros, pode-se concluir que o Ca-O (carbonato de cálcio) possui um elevado raio atômico de 180°, então ele foi o primeiro a se organizar na rede cristalina, esse processo ocorreu com uma temperatura de 800°C, e nas temperaturas de 900°C e 1000°C ocorreu com uma menor intensidade. Conclui-se que para formar as fases, o cálcio, foi o primeiro na concentração a

se organizar nas redes cristalinas, seguido pelo alumínio e por último os oxigênios.

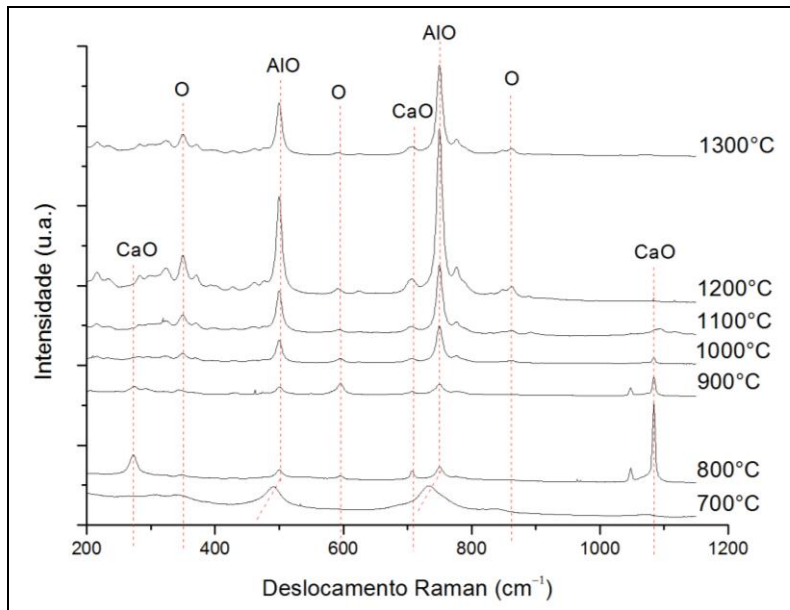


Figura 2 – Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de C₃A calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C

A análise de microscopia eletrônica de varredura dos materiais calcinados nas temperaturas de 800°C e sintetizada na temperatura de 1350°C, foi analisado a superfície do disco, ilustradas na Figura 3. As amostras apresentam características muito semelhantes, podendo assim verificar formação completa dos grãos e sua disposição é compacta. Sendo que, na temperatura de 800°C as imagens possuem uma aparência limpa, pois permite observar todos os grãos.

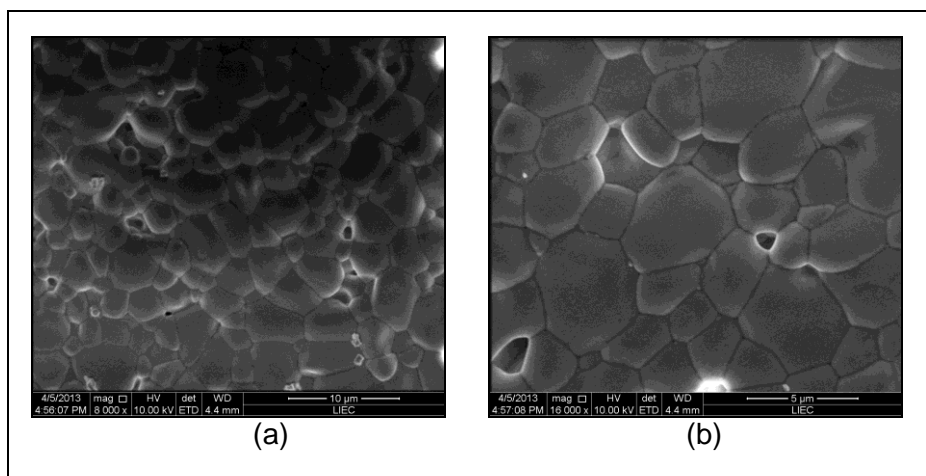


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de C₃A a temperatura de 800°C de calcinação e 1350°C de temperatura de sinterização (a) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 8.000X; (b) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 16.000X.

Com a caracterização pelas análises de termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), conforme a Figura 4 pode-se observar que a amostra ganhou 1% de massa, sendo um pico exotérmico, em seguida o C_3A perdeu um peso total de 14% em duas fases claras de 8% e 6%, respectivamente. Esses dois estágios combinados geraram dois picos endotérmicos. Até o primeiro pico a amostra ganha massa indo até a temperatura de 100°C, o que pode ser atribuído ao estado amorfo da amostra de C_3A e também a perda de umidade e desidratação, ou seja, a volatilização da água. O segundo pico é endotérmico até a temperatura de ~750°C e isso se deve ao tipo de transformação de fase do aluminato de cálcio presente na amostra, o que leva à formação de ligações de Al-O. Além disso, é produzida uma eliminação progressiva de massa.

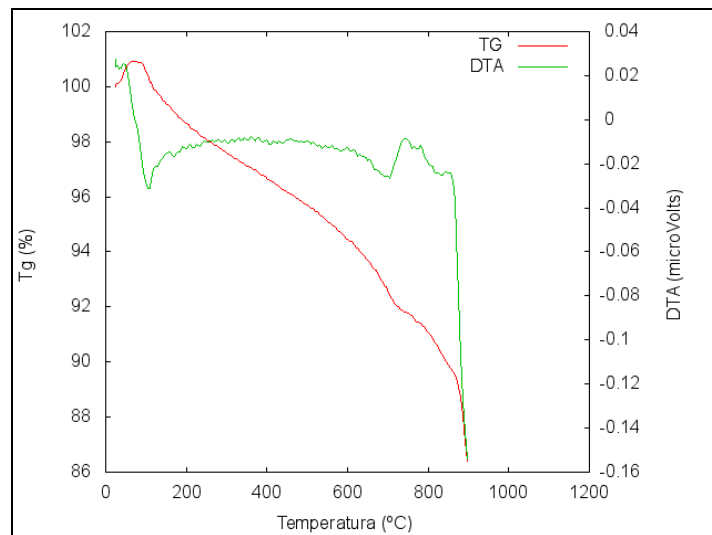


Figura 4 - TG e DTA simultâneos do pó C_3A .

O terceiro pico é endotérmico intenso até a temperatura de ~900°C o que ocorre a outra transformação de fase e apresenta perda de 6%. Nesse caso, os efeitos térmicos nas temperaturas de ~750°C e ~900°C, podem ser atribuídos às formações das fases respectivamente, que também foram identificadas pela análise por DRX, e uma zona típica dos carbonatos de cálcio (17). Importante salientar que as análises de TG e DTA estão de acordo com o DRX de modo a apresentar uma coerência nos resultados da amostra de C_3A .

A caracterização por dilatométrica foi realizado com discos verde para observar que o comportamento dilatométrico deste aluminato foi influenciado pela razão de aquecimento, mostrado na Figura 5. O ensaio foi realizado até a temperatura máxima de 1200°C e exibiu uma leve expansão térmica no primeiro estágio, no intervalo de ~50-120°C.

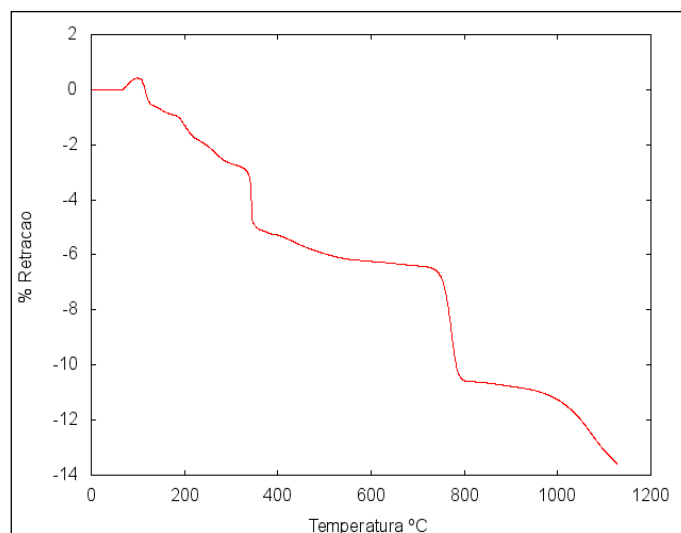


Figura 51 – Dilatograma do C_3A com temperatura máxima de 1200°C.

Um segundo estágio inicia a $\sim 340^\circ\text{C}$, para o C_3A aquecido com a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, se observa uma retração com intensidade de 1,25 % de retração. Num terceiro estágio que ocorre na temperatura de $\sim 775^\circ\text{C}$ observa-se uma retração da ordem de 2,25%. Em seguida ocorre outra retração, sendo este o quarto estágio o qual ocorre a temperatura de $\sim 1000^\circ\text{C}$ e apresenta uma contração da ordem de 1,5%. Conclui-se que todos esses estágios demonstram as transformações de fases até o início da sinterização da amostra, o que pode ser atribuído à anisotropia na rede cristalina, interferindo diretamente nos dados obtidos.

CONCLUSÕES

Com este trabalho pode-se concluir que a síntese denominada precursores poliméricos possibilitou a obtenção da fase C_3A , monofásica, em temperaturas baixas, 1000 C. Após análise realizada usando à técnica micro-Raman, pode-se concluir que para formar as fases, o cálcio, foi o primeiro elemento químico a se organizar nas redes cristalinas, seguido pelo alumínio e por último os oxigênios.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia dos grãos e as características destes aglomerados, nas temperaturas de 800°C .

Pelas análises térmicas pôde-se constatar a presença de um pico um pico exotérmico e outros dois picos endotérmicos e por dilatometria foi possível

observar retrações da amostra em diferentes temperaturas, provenientes de reações e formação de fases cristalinas durante o processo de queima desta amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BRAULIO, M. et al. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011.
- (2) MONDAL, P. & JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. **Acta Crystallographica Section B**, 31, 689-697, 1975.
- (3) VOICU, G.; GHIĂULICĂF, C. D. & ANDRONESCU, E. Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder **Materials Characterization** , 73, 89 – 95, 2012.
- (4) LUZ, A. & PANDOLFELLI, V. CaCO_3 addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications **Ceramics International**, 38, 1417 - 1425, 2012.
- (5) KALITA, S. et al. Porous calcium aluminate ceramics for bone-graft applications. **Journal of materials research**, Cambridge Univ Press, v. 17, n. 12, p. 3042-3049, 2002.
- (6) RAAB, B.; POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and sem investigations to characterize the hydration at different temperatures of different $12\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 513, n. 1, p. 106–111, 2011.
- (7) GAKI, A.; CHRYSAFI, R.; KAKALI, G. Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the pechini technique. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 1781–1784, 2007.
- (8) FUMO, D.; MORELLI, M.; SEGADĂES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.
- (9) LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in CaAl_2O_9 synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1–6, 2012.
- (10) CHOI, S.; HONG, S. Size and morphology control by planetary ball milling in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by pechini method and their luminescence properties. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 171, n. 1, p. 69 – 72, 2010.

- (11) POPOOLA, O.; KRIVEN, W. Interfacial structure and chemistry in a ceramic/polymer composite material. **Journal of materials research**, Cambridge Univ Press, v. 7, n. 6, p. 1545–1552, 1992.
- (12) GÜLGÜN, M.; NGUYEN, M.; KRIVEN, W. Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides. **Journal of the American ceramic society**, Wiley Online Library, v. 82, n. 3, p. 556–560, 1999.
- (13) PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. PATENT, 3.330.0.67, 1967.

ABSTRACT

The tricalcium aluminates (C_3A) are used for different applications such as thermal insulation, cement, refractory concrete as binders or binders. The objective of this work the study of synthesis and sintering of shaped samples was investigated in the form of discs. The synthesis was performed by the chemical used polymeric precursor were used as precursors of nitrates of aluminum and calcium, furthermore, we used ethylene glycol and citric acid in the proportions ordinarily employed by the art to form the polymeric resin. A study of the evolution of the crystalline phases by X ray diffraction, moreover, the thermal thermogravimetric analysis, and differential dilatometry in order to verify the thermal expansion of the material was performed. From the characterizations carried out it may be concluded that the synthesis of polymeric precursors via allowed obtaining pure phase of C_3A at low temperatures. The temperature of 1350°C it possible to obtain materials having high density and grain morphology with uniform size and densely packed.

Keywords: tricalcium aluminate, chemical synthesis, discs, thermal properties.