

FORMAÇÃO DE MULITA ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “*in situ*” A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE SÍLICAS AMORFAS SINTÉTICAS (SAS’s)

L. Fernandes¹, J. J. Bernardi, R. Salomão²

G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC)
Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos,
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970 São Carlos – SP.
(1) leanfernandes@usp.br; (2) rsalomao@sc.usp.br

RESUMO

Em refratários, a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “in situ”, a partir da reação entre alumina e sílicas amorfas sintéticas (SAS’s) aumenta a resistência ao choque térmico e à corrosão destes materiais. Essa reação é fortemente afetada pelas características físico-químicas e morfológicas das SAS’s. Este estudo comparou a formação de mulita “in situ” a partir da combinação de alumina calcinada ultrafina com três tipos de SAS’s obtidas por diferentes processos de sínteses (precipitação de silicato de sódio, extração da casca do arroz e precipitação de vapor de silício metálico) e com características variadas. Após compactação e sinterização (1100-1500°C) assistida por dilatometria, as amostras foram caracterizadas em relação a sua porosidade, densidade, módulo elástico, resistência à flexão, microestrutura e fases presentes. As propriedades da estrutura final foram fortemente afetadas pela mudança de SAS’s, entre elas: ganho de rigidez em menor temperatura e redução de porosidade final.

Palavras chaves: sílica, casca do arroz, microssílica, alumina, mulita.

INTRODUÇÃO

Mulita é umas das principais matérias primas da indústria cerâmica. Ela é formada quando sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) se combinam em temperaturas acima de 1400°C para formar uma fase cristalina cuja composição estequiométrica é apresenta a seguinte fórmula ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo portanto, um silicato-aluminoso, com 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 ⁽¹⁻²⁾. Tem sido aplicada em materiais refratários, catalisadores, filtros em geral⁽³⁻⁵⁾ e mais recentemente em testes como biomaterial para implantes e próteses internas⁽⁶⁾.

A reação de formação da mulita é um fenômeno complexo que pode ser afetado por diversos parâmetros como granulometria dos precursores, velocidade de aquecimento e temperatura de tratamento térmico. Diversos trabalhos que investigaram essa reação apontam para a natureza da fonte de sílica como uma das principais variáveis capazes de afetar tanto seu rendimento como sua cinética e a morfologia dos produtos formados. Por se tratar de uma reação em estado sólido

baseada em difusão mútua dos reagentes, a utilização de fontes de sílica com maior reatividade (reduzido tamanho de partícula e estrutura cristalina amorfa) tende a acelerar o processo e a permitir que ocorra em menores temperaturas.

Com base nesse argumento, o presente trabalho comparou três diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas em relação à sua capacidade de gerar mulita em combinação com alumina calcinada fina e à microestrutura dos produtos formados. Foram testadas: a) sílica precipitada a partir do silicato de sódio (PrPT), b) sílica obtida pelo processo de purificação de silício metálico, chamada de microssílica (MCRS) e c) sílica extraída da casca do arroz “*in natura*” (SCAr). Esses tipos de sílica apresentam estrutura cristalinas amorfas semelhantes, porém, diferem quanto a área superficial específica (ASE), isoterma de adsorção/dessorção, volume total de poros (VTP), diâmetro de poros (DP), densidade, pureza e morfologia (MEV-FEG). Essas propriedades foram avaliadas e seus efeitos nos processos de sinterização e densificação estudados, considerando o uso desses materiais em produtos cerâmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se as seguintes matérias-primas (Tabela 1): a) alumina calcinada (A1000 SG, Almatiss, EUA), b) sílica precipitada-PrPT (sílica tixosil T300, Grupo Solvay-Rhodia S/A, Brasil), c) sílica da precipitação de vapor de silício metálico-MCRS (Microssilica® grade 971, Elkem, Noruega), d) sílica extraída da casca do arroz-SCAr (SIMMaC, USP, Brasil), e) ligante orgânico a base de PVB (Polivinil Butiral, Butivar® 98, Sigma-Aldrich, EUA), f) álcool isopropílico (Synth, Brasil), g) mulita eletrofundida-MUL (MUB, Elfusa, Brasil).

Para a obtenção de sílica da casca de arroz (SCAr), a palha como recebida foi submetida a um processo de lavagem com solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (Synth, PA, Brasil) a 10% (m:m), em autoclave (Marca Phoenix Lufenco, modelo AV 100, Brasil) 1 h a $127^\circ C \pm 5^\circ C$ e $1,5 \text{ Kgf/cm}^2 \pm 0,2 \text{ Kgf/cm}^2$. Em seguida, as cascas foram lavadas com água destilada até a total neutralização. Secas por 12 h a $100^\circ C \pm 5^\circ C$, e calcinada para remoção da matéria orgânica ($700^\circ C$ por 2 h, com taxa de aquecimento de $20^\circ C/\text{min}$). Finalmente, o material calcinado foi moído em moinho de bolas por 2 horas, (esferas de Zircônia de 10 mm de diâmetro, razão de 10:1 em relação ao material seco).

A composição estequiométrica da mulita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) foi preparada com as diferentes sílicas (PrPT, MCRS e SCAr) e com alumina (A1000SG). Frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) foram usados no processo de desaglomeração das partículas de alumina e sílica, em suspensões de álcool isopropílico contendo 2% (m/m) de PVB e 33% de sólidos (meios de moagem esferas de zircônia, 5 mm de diâmetro, razão de massa de esfera/pó de 1:3, jarro de polietileno 2 litros e rotação de, 90 rpm por 2 horas). Em seguida o álcool foi totalmente evaporado e o pó, agora com ligante PVB, foi conformado como barras de 6 x 20 x 70 mm, sob compressão uniaxial de 40 MPa e posteriormente tratadas termicamente a 1100°C e a 1500°C (taxa de 5°C/min e patamar de 2 horas a 400°C e a 3 h na temperatura final). Nessas amostras foram realizadas as seguintes caracterizações nas amostras após tratamento térmico:

1) Para as medidas da Densidade Aparente Geométrica (DAG , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), utilizou-se a Equação A:

$$\text{DAG} = \text{Massa Verde} / \pi * ((\text{D}_{\text{médio verde}}/10)^2/4 * (\text{L}_{\text{médio verde}}/10)) \quad (\text{A})$$

onde $\text{D}_{\text{médio verde}}$: diâmetro verde (mm); $\text{L}_{\text{médio verde}}$: comprimento verde (mm).

2) A densidade real (ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) foi caracterizada por meio da técnica de picnometria de Hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). Antes de cada medição, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata ($\text{D}_{90} < 100 \mu\text{m}$) e foram secas a 120°C por 12 h. Foram realizadas cinco purgas para garantir a completa degasagem do sistema. Cada valor de densidade é um resultado médio de 5 medições consecutivas.

3) A Porosidade Total Geométrica (PTG, %), foi calculada utilizando a Equação B.

$$\text{PTG} = 100 * (1 - (\text{DAG}/\rho)) \quad (\text{B})$$

4) Para determinação dos valores de módulo elástico das amostras verdes e sinterizadas, utilizou-se a técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATCP, Brasil) de acordo com a norma ASTM C 1198-91 ⁽¹⁰⁾.

5) A área superficial específica (ASE), volume total de poros (VTP) e diâmetro de poros (DP) foram determinados pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Quantachrome Autosorb 1200e, Quantachrome Instruments, USA). As amostras foram previamente degasadas a 200°C, por 24 horas, em atmosfera de vácuo. Foram usadas durante a isoterma de adsorção pressões relativas (P/P_0 , P_0 é a

pressão atmosférica) de 0,05 até 1, com N₂ de alta pureza (99,999 %)

6) As fases obtidas após tratamento térmico foram determinadas por difração de raios X (DRX), pelo método do pó, com faixa de 2θ de 4° até 100°, e velocidade de leitura de 2° min (equipamento Rigaku ROTAFLEX RV 200B, Japão).

7) Para as medidas de dilatométrica utilizou-se um equipamento DIL 402C (NETZSCH, Alemanha), taxa de aquecimento 5°C/ min à 1500°C.

8) Para caracterização da morfologia das peças após ensaio de flexão, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (equipamento MEV-FEG, FEI modelo 7500F, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das matérias primas como recebidas é mostrada na Tabela 1. A densidade das sílicas variou entre 2,1107 até 2,3930 g.cm⁻³, a alumina apresentou valor característico de 3,9141 g.cm⁻³. O VTP da amostra PrPT foi o maior (0,360 cm³.g⁻¹) enquanto que a microssílica apresentou o menor valor (0,050 cm³.g⁻¹), devido as diferenças entre os métodos de obtenção, as altas temperaturas usadas para a síntese da microssílica reduzem o VTP. A amostra que apresentou a maior ASE foi a extraída da casca do arroz (178 m².g⁻¹), já a microssílica foi o menor resultado (24 m².g⁻¹), a alumina apresentou valores típicos (8 m².g⁻¹). O DP variou entre 5,0 até 12,2 nm e a pureza das amostras na faixa de 92,5 até 99,9%, que está relacionado com a pureza dos precursores. Tais resultados indicam que as características físico-químicas e de pureza das sílicas estão diretamente relacionadas ao método de obtenção dessas partículas.

Tabela I: Características das matérias primas utilizadas.

Amostra	Pureza (%SiO ₂).	Densidade (g.cm ⁻³)	VTP (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm).	ASE (m ² .g ⁻¹)
PrPT	99,08	2,1107 ± 0,0060	0,360	12,2	118
MCRS	92,50	2,3930 ± 0,0028	0,050	8,6	24
SCAr	99,80	2,2099 ± 0,0033	0,220	5,0	178
ALUM	99,80	3,9141 ± 0,0027	ND	ND	8

Os resultados da investigação por difratometria de raios-X (DRX) são mostrados na Figura 1. Na temperatura de tratamento térmico de 1100°C para as

amostras de PrPT, MCRS e SCAr, todos os picos caracterizados foram atribuídos a fase cristalina corundum (Ficha JCPDS nº 42-1468). Para as amostras PrPT, MCRS e SCAr, observa-se um pico de difração em 22º correspondente à cristobalita (SiO_2 , Ficha JCPDS nº 39-1425), este pico surge quando a amostra é tratada termicamente a 1300°C. Essa cristalização das sílicas sintéticas amorfas é um fenômeno comum na obtenção de mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa e pode ser explicado em termos de cinética da reação⁽⁷⁻⁹⁾. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre à formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação (condição de equilíbrio do sistema na temperatura)⁽¹¹⁾. Em todas as amostras acima de 1100°C, tanto os picos de cristobalita quanto de corundum tendem a desaparecer e outros referentes à mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Ficha JCPDS nº 15-0776) em 26º se tornam mais intensos. Pode-se afirmar, portanto, que, de forma geral, com o aquecimento, as sílicas amorfas sintéticas inicialmente se cristalizam para em seguida reagir com alumina formando mulita. Nas amostras preparadas com as sílicas PrPT, SCAr e MCRS o pico referente a fase cristobalita permanece, juntamente com a fase corundum e a mulita formada.

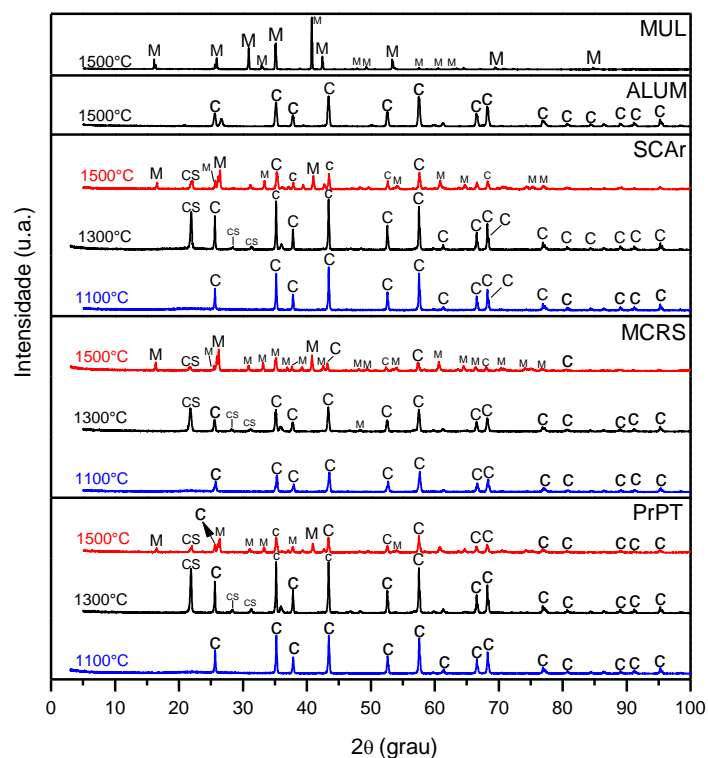


Figura 1: DRX das amostras com tratamento térmico em 1100, 1300 e 1500°C, respectivamente: (C) corundum (ficha JCPDS 42-1468); (CS) cristobalita (ficha JCPDS 39-1425); (M) mulita (ficha JCPDS 15-0776).

A Figura 2 demonstra a relação entre o módulo de elasticidade (E-GPa) e resistência à ruptura com a porosidade total geométrica (PTG-%) para as amostras tratadas termicamente em 1100°C e 1500°C e preparadas com três diferentes tipos de sílica (precipitada-PrPT; microsilica-MCSR e extraída da casca do arroz-SCAr). Verificou-se que os valores da PTG possuem dois comportamentos principais em função da temperatura do tratamento térmico: Como esperado, as amostras tratadas a 1500°C apresentaram menores níveis de PTG, uma vez que a sinterização é muito favorecida nesta temperatura; a tendência oposta foi verificada para o módulo elástico (E-GPa) e resistência mecânica a flexão (MPa).

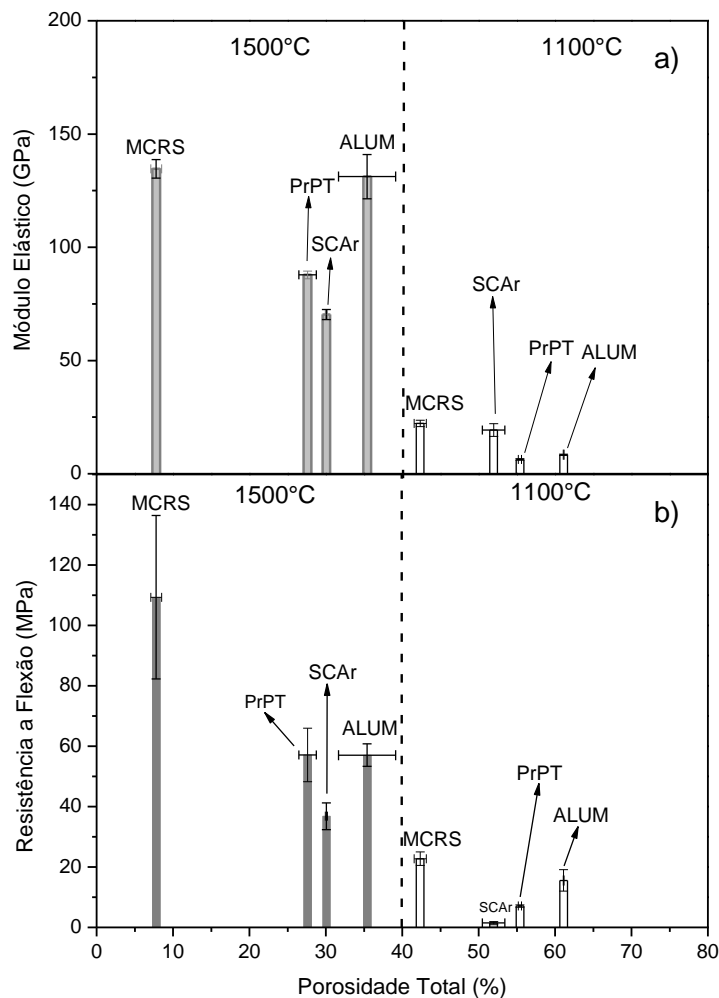


Figura 2: a) módulo elástico (E-GPa) e b) resistência a flexão (MPa) em função da porosidade total (%), para as amostras de PrPT, MCSR e SCAr, tratadas termicamente em 1100°C e 1500°C.

A amostra que apresentou o maior módulo elástico (E-GPa) foi a preparada com a microsilica (134 GPa) e PTG de 7,79% quando tratada termicamente em 1500°C, indicando densificação do material. Tais resultados foram próximos aos da

amostra preparada com alumina A1000-SG sem adição de sílica usada como referência neste estudo (131 GPa e 31%, respectivamente), devido em parte à menor porosidade da amostra com microssílica e ao melhor empacotamento das partículas. Todas as amostras tratadas termicamente na temperatura de 1100°C apresentaram porosidade acima de 40% chegando até 61% (ALUM-1100°C), contudo o módulo de elasticidade ficou menor e todos abaixo de 50 GPa.

A amostra que apresentou a maior resistência à flexão foi a contendo microssílica (MCRS) em sua composição e tratada termicamente a 1500°C. Esse ganho está relacionado em parte à baixa porosidade observada (7,79%). Outras SAS's como a extraída da casca do arroz (SCAr) e precipitada (PrPT) apresentaram valores intermediários de resistência à flexão entre 40 até 60 MPa, porém, com porosidade total entre 25 a 35%. Quando tratada termicamente em 1100°C a porosidade total se manteve entre 40 até 60%, porém, a resistência à flexão apresentou valor máximo de 20 MPa. A amostra que apresentou maior porosidade a 1100°C foi a amostra de alumina (ALUM) usada como referência que obteve porosidade superior a 60%.

Para compreender que características físicas foram responsáveis por esse desenvolvimento de elevada resistência mecânica, tais resultados são apresentados na Figura 3 em função da ASE das sílicas.

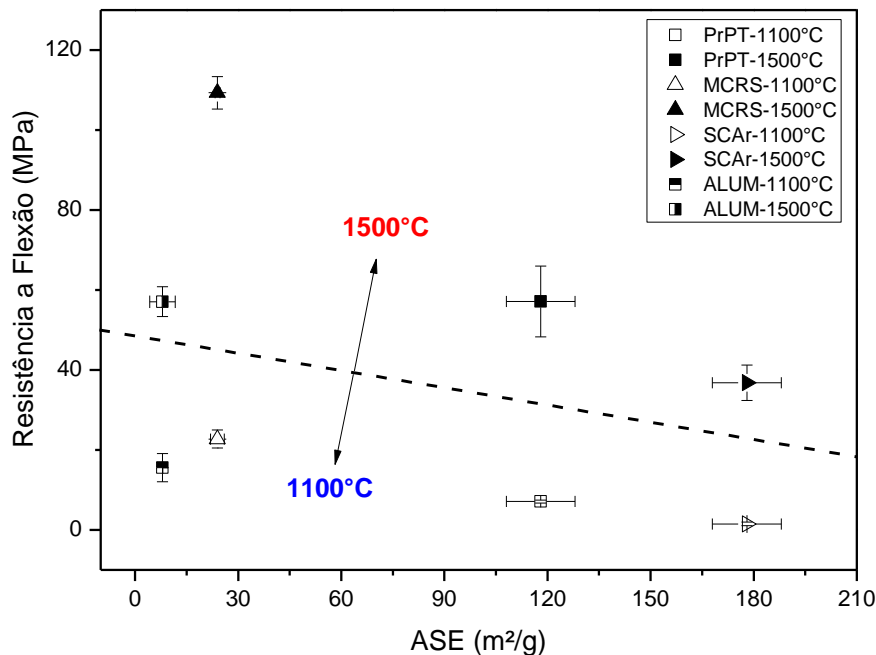


Figura 3: Resistência a Flexão (MPa), em função da ASE ($m^2 \cdot g^{-1}$) para as amostras de PrPT, MCRS e SCAr tratadas termicamente em 1100°C e 1500°C. Como amostra referência utilizou-se a alumina 1000 SG (ALUM).

Partículas com alta ASE têm sido apontadas como apresentando elevadas

reatividades e tendência a sinterizar. Neste trabalho não foi observada uma tendência clara nesse sentido. O maior valor de RF (109 MPa) foi obtido pela amostra contendo microssílica que apresenta a menor ASE ($24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), enquanto para as amostras com maior ASE (PrPT e SCAr, respectivamente, 118 e $178 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) menores valores de RF foram observados (56 MPa e 36 MPa, respectivamente). Dessa forma é razoável supor que outros fatores também possam contribuir para esse comportamento.

Os ensaios de dilatometria foram usados para determinar a retração linear ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura para as composições estudadas (Figura 4). Para a amostra de alumina (ALUM) usada como padrão de comparação, a estabilidade térmica ocorreu até 1061°C , quando se iniciou o processo de sinterização. De acordo com a Tabela 1, a sílica precipitada foi a que apresentou o maior volume total de poros ($0,360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), e conseqüentemente a maior retração linear, portanto, o volume total de poros pode estar associado a essa maior retração, favorecendo o processo de sinterização e a conseqüente retração. As amostras MCRS e SCAr apresentaram retrações semelhantes à amostra padrão (ALUM), indicando que este parâmetro pode ser determinante no processo de retração e sinterização das peças cerâmicas.

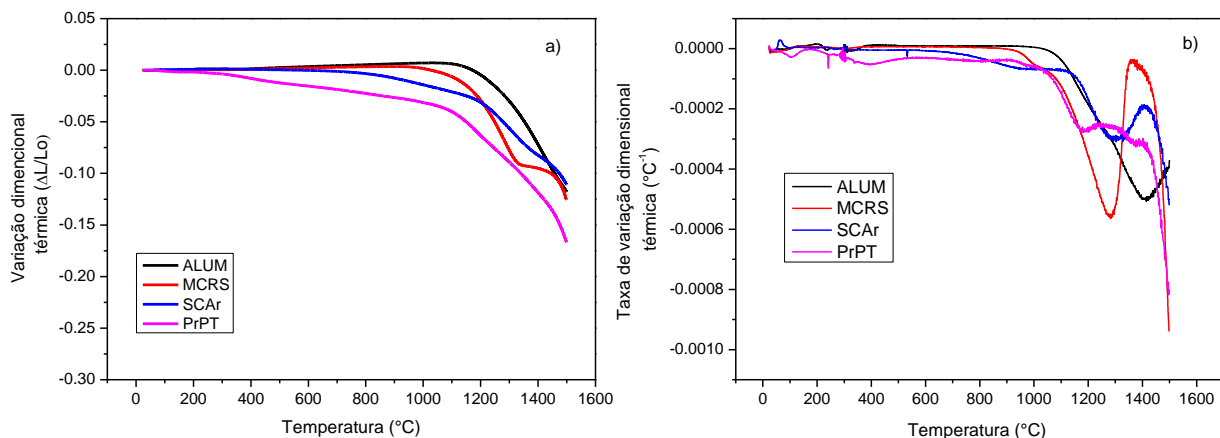


Figura 4: (a) Variação dimensional térmica e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes tipos de SiO_2 (taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

A Figura 5 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

AMOSTRA	1100°C	1500°C
---------	--------	--------

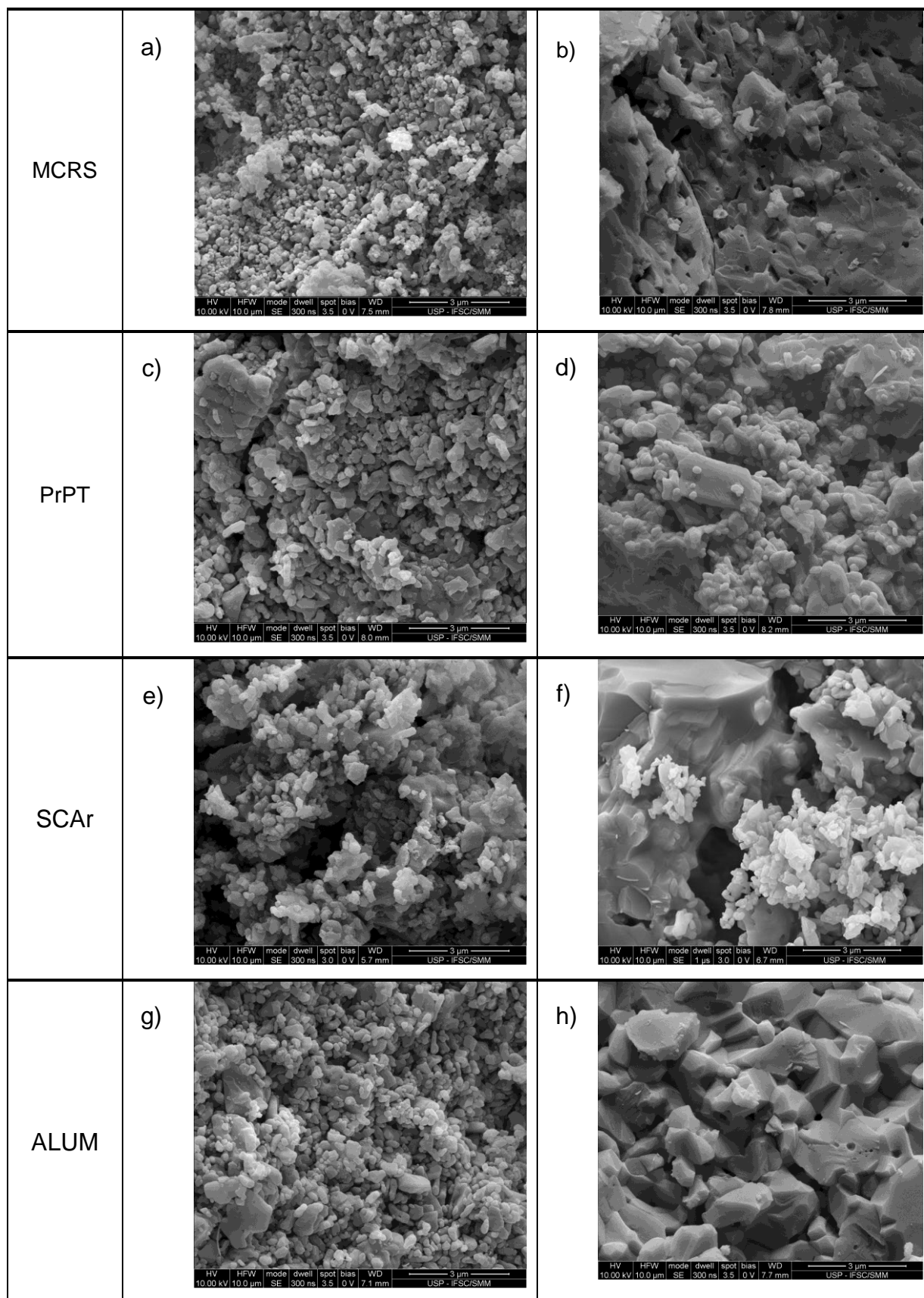


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).
A amostra MCRS (Figura 5b) tratada termicamente a 1500°C apresentou total

formação de fase líquida, indicando maior reatividade da sílica utilizada. A formação de fase líquida faz com que ocorra maior molhabilidade da sílica com a alumina e conseqüentemente a sinterização é favorecida aumentando as propriedades de resistência mecânica em compressão, flexão, e módulo elástico. As figuras 5d e 5f demonstram que a 1500°C as amostras PrPT e SCAr formaram parcialmente fase líquida indicando que estas sílicas possuem menor reatividade quando comparada a amostra MCRS. A morfologia da alumina usada como referência evidencia o crescimento de grão sem formação de fase líquida.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de diferentes tipos de sílica amorfa sintética a um sistema contendo alfa-alumina gerando mulita *in situ*. Níveis de porosidade total da ordem de 40-61% foram gerados após o tratamento térmico a 1100°C devido às falhas de empacotamento gerados pelos diferentes tamanhos das partículas de sílica e alumina. A 1500°C, fenômenos associados à cristalização das sílicas e à sinterização da matriz aluminosa reduziram os valores de porosidade, chegando a 7,79%. Neste trabalho não ficou evidente o efeito da área superficial específica (ASE) sobre o ganho na resistência a flexão. O efeito do volume total de poros (VTP) foi relacionado com a retração linear: a tendência encontrada foi que quanto maior o VTP maior foi à retração. O módulo elástico obedeceu à tendência de quanto menor porosidade maior o valor do módulo. A formação da fase mulita não ocorreu de forma estequiométrica nas amostras (PrPT, SCAr e MCRS), já que mesmo a 1500°C, ainda permaneceram traços de sílica cristalina. Pela análise da morfologia das peças fraturadas foi possível identificar a formação de fase líquida na amostra MCRS tratada termicamente a 1500°C, evidenciado este comportamento de forma parcial nas demais PrPT e SCAr, quando tratadas termicamente a 1500°C.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq, Alcoa Alumínio (Brasil), Rhodia Brasil S/A (Grupo Solvay), Almatris (Brasil e Alemanha), Elkem (Noruega). Ao Prof. Dr. João M. D. Rollo e Pedro L. di Lorenzo (SMM/EESC) pelo auxílio nos ensaios de dilatométrica.

REFERÊNCIAS

1. ANGGONO, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *J. Teknik Mesin.*, v.7, n.1, p1-10, 2005.
2. SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite - A review. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, n.2, p.329–344, 2008.
3. DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G.J.; OHJI, T. Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.11, p.2638-2644, 2001.
4. YANG, F.; LIN, C. Li, Y.; WANG, C.A. Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. *Mater. Lett.*, v.73, p36–39, 2012.
5. DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.3, p.485-491, 2001.
6. NATH, S.; BASU, B.; MAHANTY, M.; MOHANAN, P. V. In Vivo Response of Novel Calcium Phosphate-Mullite Composites: Results Up to 12 Weeks of Implantation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, p.547-557, 2009.
7. AKSAF, I.A.; PASK, J.A. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO_2 - Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* v.58, n.11-12, p.507-512, 1975.
8. COUTINHO, G.E.G. Estudo de soluções sólidas de mullita: fabricação e propriedades. 2007, 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto-UFOP/Ouro Preto, MG.
9. SARUHAN, B.; ALBERS, W.; SCHNEIDER, H.; KAYSSER, W.A. Reaction and Sintering Mechanisms of Mullite in the Systems Cristobalite/ α - Al_2O_3 and Amorphous SiO_2 / α - Al_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p1075-1081, 1996.
10. ASTM: C 1198-91, "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance" (2002).
11. CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.2519-2525, 2000.

“In situ” FORMATION OF MULLITE ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) FROM DIFFERENT TYPES OF SYNTHETIC AMORPHOUS SILICA (SAS's)

L. Fernandes¹, J. J. Bernardi, R. Salomão²

G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC)
Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering,
University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970,
São Carlos, SP – Brazil

(1) leanfernandes@usp.br; (2) rsalomao@sc.usp.br

ABSTRACT

In refractories, the formation of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) "in situ", from the reaction between alumina and synthetic amorphous silica (SAS's) increases the resistance to thermal shock and corrosion of these materials. This reaction is strongly affected by the physic-chemical and morphological features of SAS's. This study compared the mullite formation "in situ" from the combination of calcined alumina with three kinds of ultrafine's SAS's obtained by various synthesis processes (precipitation of sodium silicate, from rice husk, extraction of rice husk ash and steam precipitation of silicon metal) and with varying characteristics. After compaction and sintering (1100-1500°C) assisted by dilatometry, samples were characterized regarding their porosity, density, elastic modulus, flexural strength, microstructure and phases present. The properties of the final structure were strongly affected by the change of SAS's, among them: stiffness gain at low temperature and lower final porosity.

Key words: silica (SiO_2), rice husk, microssilica, alumina, mullite.