

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ALUMINA POROSA PRODUZIDA ATRAVÉS DO GELCASTING DE ESPUMAS

Pilar Sepulveda¹, Wilson Nunes dos Santos¹, Roy Taylor², Jose Carlos Bressiani³, Victor Carlos Pandolfelli¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Via Washington Luis, km 235, 13565-905, São Carlos, SP

²Manchester Materials Science Centre, University of Manchester/UMIST, Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, United Kingdom

³IPEN, CNEN/SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R,400 - Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo

E-mail: p-psi@iris.ufscar.br

RESUMO

A condutividade térmica de alumina porosa foi medida através da técnica do laser-pulsado em vácuo. Amostras porosas de diferentes densidades foram produzidas através de duas técnicas distintas de processamento. Uma técnica envolveu a formação de espumas seguida de gelificação e sinterização a 1550°C por 3 h, resultando em uma estrutura celular de poros com tamanho médio de 50 a 800 μm . Outro método envolveu prensagem a seco com queima efetuada a temperaturas variando de 1000°C a 1500°C, produzindo poros menores que 0,5 μm . Os efeitos da densidade, tamanho de poro e temperatura na condutividade térmica foram avaliados. Verificou-se que a condutividade térmica de amostras com poros na faixa sub-micrométrica foi menor que para espumas cerâmicas de densidade similar às prensadas. Nas espumas cerâmicas com porosidade acima de 85% a condutividade térmica aumentou a altas temperaturas devido à presença de poros grandes que produzem um aumento na condução de calor por radiação.

ABSTRACT

The thermal conductivity of porous alumina produced by two different processing routes was measured. One approach comprised foaming of suspensions and gelation, followed by sintering at 1550°C for 3 h. This led to a cellular structure with pore diameters ranging from 50 to 800 μm . Another route involved dry-pressing and sintering from 1000°C to 1500°C, resulting in pore sizes smaller than 0.5 μm . The effects of temperature, porosity and pore size on the thermal conductivity were evaluated. The thermal conductivity of samples with micrometer pores was smaller than that of foams of similar density. This was attributed to microstructural features, especially the fraction of pore boundaries, grain boundaries that promote phonon scattering in the solid phase and reduce the conductivity. Foams having porosity above 85% had increasing thermal conductivity at high temperatures as a result of heat radiation. The large pores in this type of structure are less efficient in dissipating radiation.

INTRODUÇÃO

Propriedades tais como baixa massa térmica, baixa condutividade térmica, alta inércia química, alta área superficial e alta permeabilidade, fazem das cerâmicas porosas uma classe de materiais com aplicações específicas, como isolantes térmicos, filtros, refratários, suporte para catalisadores, etc.

Existem inúmeros métodos para a fabricação de cerâmicas porosas a partir dos quais pode-se variar o tamanho e a distribuição de poros na estrutura de maneira controlada [1].

Em geral, ao se predizer as propriedades dos materiais porosos considera-se basicamente a influência da fração volumétrica de poros. Entretanto, a importância da contribuição de outros parâmetros na determinação das propriedades é por vezes ignorada, por simplificação. A dificuldade se encontra em estabelecer magnitudes que descrevam a complexa estrutura porosa de maneira simples e adequada. Alguns modelos de condutividade térmica consideram, por exemplo, a influência da temperatura, porosidade, tamanho de poros, condutividade da fase sólida e do gás contido nos poros [2]. Características microestruturais também têm-se mostrado importantes, como a configuração das fases gás e sólido, tamanho de grão, presença de impurezas e inclusões [3].

Este trabalho descreve estudos de condutividade térmica de materiais cerâmicos porosos produzidos a partir de diferentes técnicas de processamento: gelcasting de espumas e prensagem seguida de sinterização a temperaturas variadas.

As medidas de condutividade térmica foram avaliadas em função da temperatura, fração volumétrica de poros, tamanho de poros e fatores microestruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Processamento das Cerâmicas Porosas

As espumas cerâmicas foram obtidas de acordo com procedimento descrito anteriormente [1], utilizando alumina A16-SG (Alcoa Aluminium S.A., Pittsburg) como matéria-prima. O processo envolveu a preparação de uma suspensão, contendo o pó cerâmico, dispersantes e monômeros para posterior gelificação da estrutura. A incorporação de tensoativos apropriados em várias concentrações e a agitação mecânica possibilitaram a produção de espuma em volumes diversos, produzindo-se amostras de várias densidades. A solidificação da estrutura foi obtida a partir da adição de iniciador e catalisador para a polimerização dos monômeros in situ. Após secagem, as espumas foram cortadas no estado a verde, de maneira a ter dimensões finais de 7-8mm em diâmetro e 1 mm de espessura após sinterização. Sinterização foi realizada à 1550°C por 3 h visando-se obter máxima densificação da matriz. A densidade das amostras variou entre 0,42 g/cm³ e 1,84 g/cm³, o que corresponde a uma fração volumétrica de poros na faixa de 0,538 a 0,894. O tamanho de poros (ou células, por se tratar de um material celular) foi quantificada através de análise de imagens.

O outro método utilizado para a produção de alumina porosa envolveu prensagem a seco, como relatado em referência [5]. O nível de porosidade nas amostras foi variado utilizando-se temperaturas de queima de 1000°C à 1600°C por 2 h produzindo-se assim, microestruturas parcialmente sinterizadas. A densidade final variou de 2,22 g/cm³ à 3,75 g/cm³, ou seja, uma fração volumétrica de poros de 0,058 a 0,442. O tamanho de poros nestas amostras foi avaliado através de porosimetria de mercúrio.

Condutividade Térmica

Amostras para condutividade térmica foram recobertas utilizando-se um spray de grafite coloidal para melhorar a emissividade.

A difusividade térmica (α) foi medida em vácuo utilizando-se a técnica do laser pulsado (Nd-glass laser comprimento de onda 1,067 μm) com um detetor de infravermelho InSb (UMIST). A temperatura nos testes variou de 100°C a 1400°C. A técnica se baseia na incidência de um pulso uniforme em uma superfície do corpo a ser analisado e monitoramento do aumento da temperatura na face oposta. A difusividade para um dado tempo $t_{1/2}$, necessário para atingir metade da temperatura máxima atingida na face oposta, é dada por

$$\alpha = 1,38L^2 / \pi^2 t_{1/2} \quad (1)$$

onde L é a espessura da amostra. A condutividade térmica λ pode ser expressa em função de da densidade do material ρ e do seu calor específico c_p segundo a equação

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (2)$$

O calor específico c_p (J/kg K) da alumina pura em uma função da temperatura (K) foi determinada pela relação [5]

$$c_p = 1076 + 0,2249(T) - 4,432 \cdot 10^{-5}(T)^2 - 3,322 \cdot 10^{-7}(T)^{-2} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Condutividade Térmica e a Temperatura

A Figura 1 mostra a dependência da condutividade térmica com a temperatura para alumina porosa produzida pelos distintos métodos. Em geral, a condutividade térmica caiu com o aumento da temperatura.

Em sólidos dielétricos, a transferência de calor se dá principalmente por propagação de ondas não elásticas (fônons). Esta magnitude é proporcional ao calor específico e ao caminho livre médio dos fônons. O aumento da vibração que ocorre com o aumento da temperatura é o fator que aumenta espalhamento de fônons na estrutura cristalina, e portanto, causa a diminuição da condutividade.

Mesmos níveis de condutividade (1,09 W/mK) foram obtidos em larga faixa de temperatura, por exemplo, para espumas com fração volumétrica de poros igual à 0,721-0,729 ($\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$) e para corpos prensados contendo 0,442 de porosidade ($\rho=2,22 \text{ g/cm}^3$). Isto indica que espumas precisam incorporar em suas estruturas uma fração maior de poros para atingir níveis similares de condutividade à dos corpos prensados. Da mesma maneira, nota-se que materiais de mesma densidade podem proporcionar distintos isolamentos térmicos dependendo da microestrutura e da maneira como os poros se distribuem na matriz.

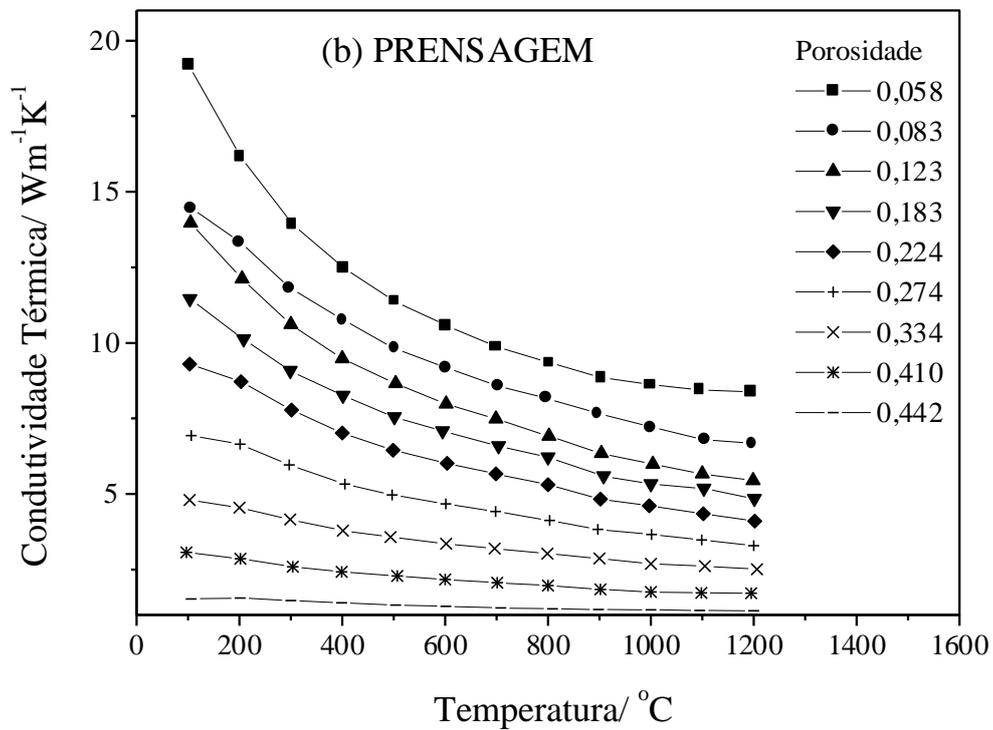
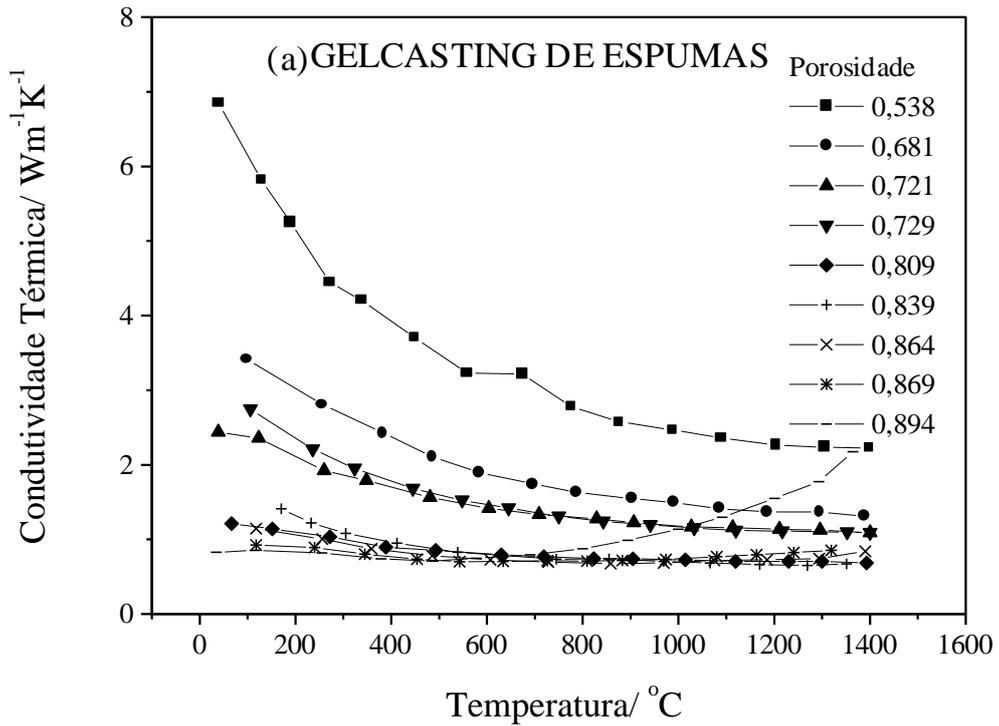


Figura 1. Condutividade térmica em função da temperatura para alumina porosa produzida através (a) do gelcasting de espumas e (b) de prensagem e sinterização a várias temperaturas [5].

Condutividade Térmica e a Porosidade

A Figura 2 revela a dependência da condutividade térmica com a porosidade para os dois meios de processamento utilizados. As amostras prensadas e sinterizadas apresentaram condutividade na faixa de 2-20 W/mK, enquanto as espumas tiveram a condutividade variando entre 0,7- 5 W/mK.

A condutividade diminui com o aumento da porosidade. Entretanto, uma relação matemática não é capaz de descrever simultaneamente esta dependência para os diferentes processos de fabricação. Isto indica que a condutividade térmica não é função somente dos níveis de porosidade, mas fatores microestruturais devem também ser considerados ao se prever a capacidade de isolamento térmico destes materiais.

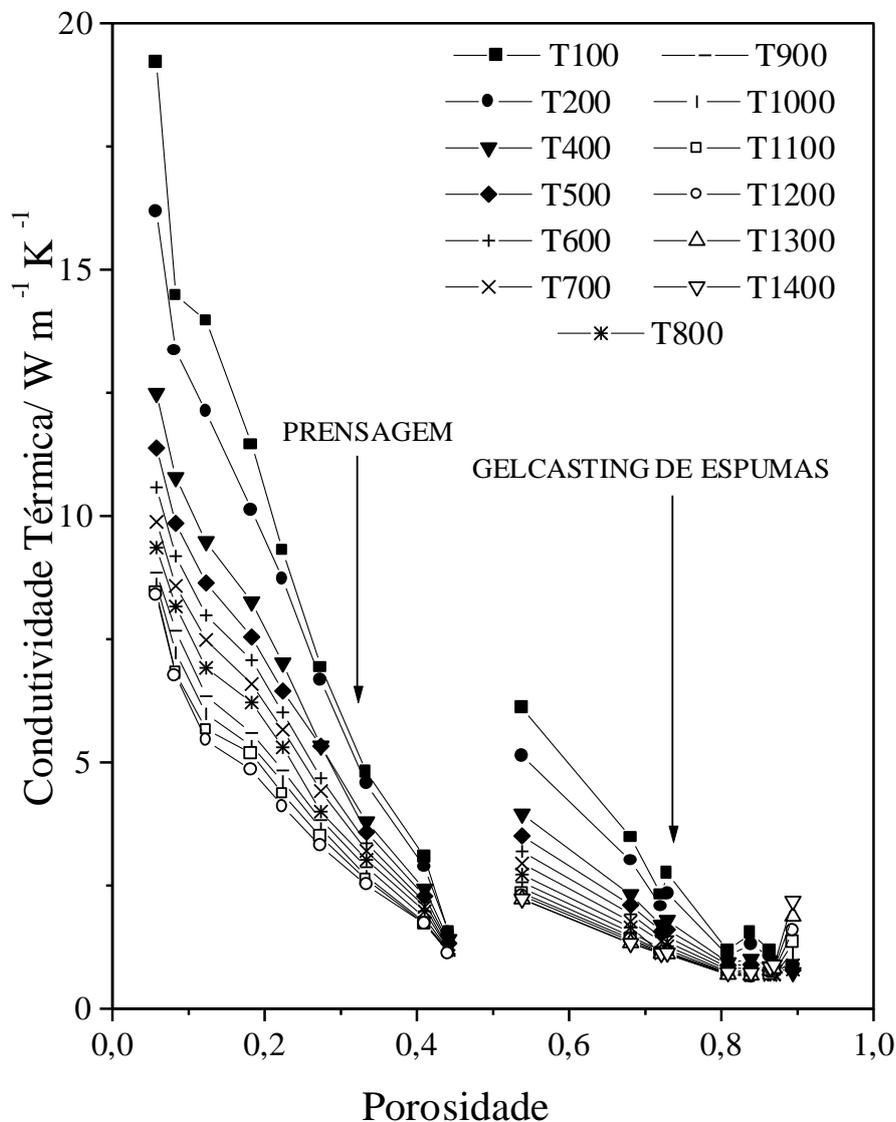


Figura 2. Condutividade térmica para alumina porosa produzida por gelcasting de espumas e através de prensagem e sinterização [5].

A Figura 3 apresenta os resultados de tamanho de poro para as amostras em estudo. Estes, juntamente com a micrografias na Figura 4, ilustram as diferenças marcantes entre os dois processos.

Espumas são constituídas por poros macroscópicos que estão inter-conectados entre si por canais ocios. As formas regulares esféricas, chamadas células, variaram em tamanho, 30-1000 μm , de acordo com a porosidade das amostras. A matriz sólida, por sua vez, é compacta, contínua e constituída de grãos que já atingiram níveis de crescimento significativo devido à sinterização.

Os corpos prensados, por sua vez, apresentaram uma microestrutura típica de estágios intermediários de sinterização, com poros inter-granulares na faixa de 0,05-0,3 μm .

É sabido que características microestruturais tal como poros inter-granulares, contornos de grão, impurezas e trincas são fatores que colaboram como resistências de contato promovendo o espalhamento de fônons [3]. Por este motivo, o espalhamento é maior em amostras prensadas, devido à maior área de superfície de poros na microestrutura. Nas espumas, a estrutura densa e de grãos maiores confere continuidade para a propagação de fônons, portanto, condutividades mais altas são observadas.

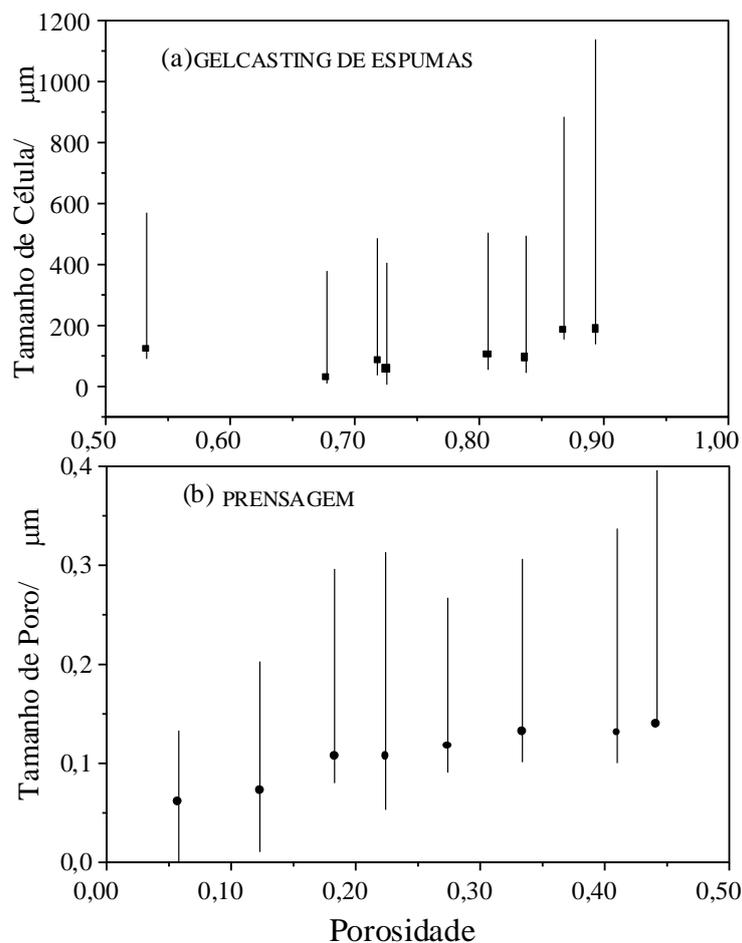


Figura 3. Tamanho de poros obtido por porosimetria de mercúrio e por análise de imagens para amostras prensadas e para espumas, respectivamente. A mediana é ilustrada pelo símbolo (• ou ■) e a largura da distribuição indicada pela barra.

Aumento da condutividade térmica com a temperatura ocorreu somente para as espumas cerâmicas com porosidade acima de 0,87 a temperaturas acima de 1000°C. Este efeito é atribuído à condução por radiação como resultado da condutividade por ondas eletromagnéticas (fótons) que ocorre a altas temperaturas. Radiação é uma função da emissividade do material e diretamente proporcional ao tamanho dos poros no material. Portanto, as células de tamanho na faixa de centenas de micra nas espumas são menos eficientes em dissipar radiação que os poros pequenos da estrutura obtida em materiais prensados. Outros mecanismos de dissipação ocorrem especialmente em regiões de contorno, que também estão presentes em maior quantidade nos prensados.

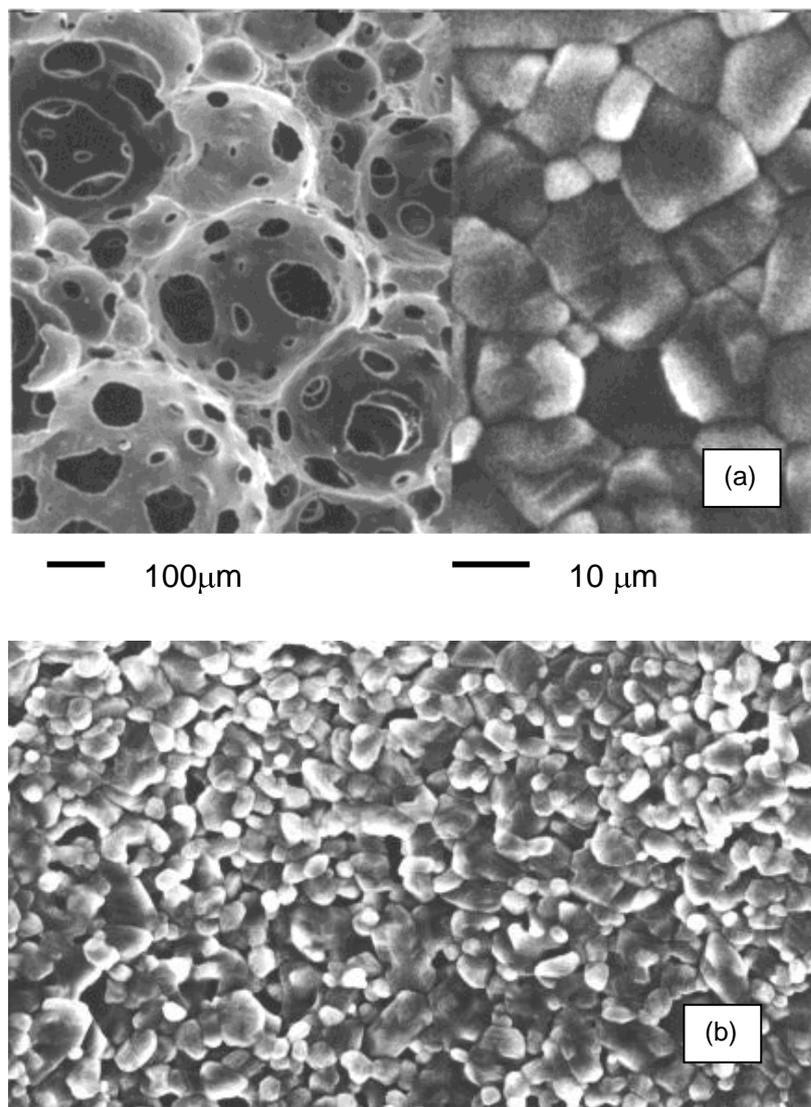


Figura 4. Micrografias mostrando a estrutura de poros das espumas cerâmicas em (a) e das amostras prensadas e sinterizadas à várias temperaturas em (b)

CONCLUSÕES

As propriedades dos materiais cerâmicos porosos depende não somente da fração volumétrica dos poros mas também de como esta se distribui na amostra. Considerando uma mesma fração volumétrica de poros, a condutividade térmica das espumas é, em geral, maior que

de materiais prensados. Isso resulta da estrutura das espumas que é constituída de poros macroscópicos, menor área de interfaces sólido-gás e maior continuidade, resultando em maior caminho livre médio para propagação de fônons e menor espalhamento. Assim, para obter níveis similares de condutividade térmica pelos dois processos, densidades mais baixas devem ser produzidas pelo método de gelcasting de espumas. Isto mostra-se vantajoso uma vez que corpos com baixíssima massa térmica são produzidos, porém apresentando níveis de resistência mecânica elevada [1].

REFERÊNCIAS

- [1] Sepulveda, P., *Ceramic Bulletin*, v. 76, n. 10 (1997) p 61.
- [2] Collishaw, Evans, J. R. G., *J. Mat. Sci.*, v. 29 (1994) p 486.
- [3] Litovsky, E., Shapiro, M., *J. Am. Ceram. Soc.* v. 75, n. 12 (1992) p. 3425.
- [4] Litovsky, E., Shapiro, M., Shavit, A., *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79, n. 5 (1996) p. 1366.
- [5] Santos, W. N. dos, Taylor, R., *High Temperatures - High Pressures*, v. 25 (1993) p. 89.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à colaboração da FAPESP e CNPq.