

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MICROSFERELOR ALUMINOASE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA MICROSPHERES

GEORGETA VELCIU*, FLORENTINA GRIGORE, CRISTIAN ȘEITAN, VIRGIL MARINESCU

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare Pentru Inginerie Electrică ICPE-CA Splaiul Unirii nr.313, sector 3, , 030138, București, România

Lucrările experimentale au avut ca scop obținerea unor microsferă aluminoase cu cavitate, utilizate ca materiale de umplutură în prepararea materialelor de acoperire termoizolante.

Ca metodă de preparare s-a abordat combinarea tehnicii sol-gel cu metoda extracției de ioni din soluri emulsificate. Gelurile sintetizate au fost calcinate la diferite temperaturi și au fost caracterizate, în vederea determinării structurii și morfologiei microsferelor oxidice obținute.

S-au examinat condițiile de formare a microsferelor cu cavitate și s-a urmărit stabilirea influenței componentelor organice asupra morfologiei microsferelor de Al_2O_3 , precum și influența parametrilor tehnologici (viteza de amestecare a solurilor, temperatura de uscare și de sinterizare) asupra formării microsferelor aluminoase cu cavitate.

Gelul de microsferă și microsferele cu cavitate obținute au fost caracterizate prin analize termogravimetrice, termodiferențiale, analize de difracție a razelor X, analize microstructurale. Rezultatele de XRD au arătat formarea de αAl_2O_3 la $1200^\circ C$, iar microscopia optică și electronică a confirmat morfologia cavitară a particulelor de gel calcinate.

The aim of the experimental work was to obtain the hollow microspheres alumina, used as fillers in the preparation of insulating coating materials.

As a method of preparation was approached sol-gel technique combined with ion extraction method by emulsified sols. Synthesized gels were calcined at different temperatures and were characterized in order to determine the structure and morphology of oxide microspheres obtained.

The conditions for formation of hollow microspheres were determined. Also it was establish the influence of organic components on the morphology of Al_2O_3 microspheres, and the influence of technological parameters (sols mixing rate, drying and sintering temperature) on the formation of hollow alumina microspheres

The gel microspheres and hollow microspheres were characterized by using thermogravimetry analysis, differential thermal analysis, X-ray diffraction, microstructural analysis. XRD results indicated the formation of αAl_2O_3 at $1200^\circ C$, and optical and scanning electronic microscopy confirmed the cavity morphology of the gel calcined.

Keywords: sol-gel, emulsified soil, microstructure, microspheres, hollow, αAl_2O_3

1. Introducere

În momentul de față există o preocupare mondială în dezvoltarea și utilizarea „microsferelor ceramice cu cavitate” ca materiale de umplutură în materialele de acoperire. Materialele de acoperire sunt utilizate în diverse ramuri ale industriei, multe companii utilizând astfel de materiale, în vederea realizării unor avantaje economice. Utilizarea materialelor de acoperire cu „microsferă ceramică cu cavitate”, au drept scop realizarea unei bariere termice și implicit economisirea energiei termice.

Microsferele sunt particule sferice cu cavitate interioară, ele au dimensiuni micronice și submicronice, peretele cavității reprezentând 10% din diametrul particulei. Cavitatea microsferelor este închisă, realizându-se o cavitate de tip „termos”, care va crea o barieră termică și acustică în structura materialului de acoperire [1- 6].

Există numeroase metode de obținere a microsferelor ceramice cu cavitate, discutate de diverși autori precum Wilcox și Berg sau M.Chatterjee [7-11].

Scopul prezentei lucrări este obținerea de microsferă aluminoase cu cavitate, utilizate ca materiale de umplutură în prepararea materialelor de acoperire termoizolante.

1. Introduction

At the moment, there is a global concern in the development and use of "hollow ceramic microspheres" as fillers in coatings. Coatings are used in various industries; many companies use such materials in order to achieve economic benefits. Coating materials with "hollow ceramic microspheres," creates a thermal barrier in the material and thermal energy saving occurs. Microspheres are spherical particles with cavity, they have micron and submicron dimensions, the wall cavity to 10% of particle diameter. The microspheres cavity is closed, achieving a cavity of "thermos" type, which will create a thermal barrier and acoustic the structure of covering material [1- 6].

There are many techniques of obtaining hollow ceramic microspheres, discussed by different authors such as Wilcox and M. Berg and Chatterjee [7-11].

The purpose of this paper is to obtain alumina hollow microspheres used as fillers in the preparation of insulating coating materials.

2. Raw materials and working method

2.1 Raw materials

As raw materials were used: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 3467231,3467235, e-mail: gvelciu@icpe-ca.ro

2. Materii prime și modul de lucru

2.1 Materiile prime

Materiile prime utilizate au fost: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, puritate 98,5%), NH_3 25%, cyclohexan, n-heptan sau n-hexan, surfactant (SPAN 80), trietilamină (TEA), solvenți (acetone, alcool etilic).

2.2 Modul de lucru

Ca metodă de preparare s-a abordat combinarea tehnicii sol-gel cu metoda extracției de ioni din soluri emulsificate, folosind ca precursori un sol polimerizat de alumina [12 -17]. Solul obținut a fost emulsificat și apoi prin metoda extracției ionilor din emulsie, s-a obținut un gel care conține microsfere aluminose.

2.2.1 Obținerea solului

S-a preparat o soluție 2M de alumina, prin dizolvarea nitrului $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată. În soluția 2M încălzită la 85°C s-a adăugat soluție de amoniac (25 grav.%), sub amestecare într-un vas închis, până la obținerea unui precipitat. În timpul tratamentului de încălzire, vâscozitatea soluției rezultate crește iar pH-ul soluției ajunge în jur de 6-7. Precipitatul solidificat obținut s-a spălat cu alcool etilic și apoi a fost peptizat cu acid acetic glacial. Peptizarea se face la temperatura de $80-90^\circ\text{C}$ până la obținere unei soluții coloidale.

2.2.2 Obținerea emulsiilor de tip apă-ulei (A/U)

S-a preparat o emulsie de tipul apă în ulei (A/U). Soluțiile coloidale, preparate ca în prima etapă, sunt folosite ca fază apoasă (A), iar, cu rol de fază uleioasă (U), s-a folosit un solvent suport. Solventul suport este un amestec de SPAN 80 și cyclohexan sau n-heptan. În solventul suport s-a dispersat solul de alumina prin picurare, sub agitare constantă, timp de 20 min.; se obține o emulsie cu un pH în jur de 4. În timpul experimentului s-a păstrat constant, raportul volumetric sol/solvent suport de 1:5.

2.2.3 Obținerea microsferelor de alumina

La soluția emulsificată sub agitare continuă, s-a adăugat ca agent de extracție trietilamină până la atingerea unui pH = 9-10. Între agentul de gelifiere și soluția emulsificată s-a menținut un raport volumetric de 1:0,3.

Gelul obținut s-a filtrat pe o pânză Buchner și s-a spălat de două ori cu acetone și de două ori cu alcool etilic. Materialul rezultat s-a uscat la 105°C în aer, în condiții statice. Pulberea obținută s-a calcinat la $1100-1200^\circ\text{C}$ în aer cu 1 oră palier.

Variația parametrilor tehnologici sunt prezentați în tabelul 1.

3. Caracterizări

Comportarea termică a pulberii de alumina obținută a fost caracterizată utilizând un aparat de

(Merck, puritate 98.5%), NH_3 25%, cyclohexane, n-heptane or n-hexane, surfactant (SPAN 80, Fluka), triethylamine (TEA), solvents (acetone, ethyl alcohol).

2.2 Working method

As a method for preparation was approached sol-gel technique combined with ion extraction method by emulsified sols, used polymer as a precursor soil alumina [12 -17]. Soil obtained was emulsified and then extracting by ions emulsions method to obtain a gel alumina microspheres.

2.2.1 Obtaining soil

Was prepared 2M solution of alumina by dissolving the nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in deionized water. The solution heated to 85°C was added 2M ammonia solution (25 wt.%), stirring in a covered bowl to obtain a precipitate. During heat treatment, the viscosity increases and the resulting pH about 6-7. The obtained precipitate was washed with ethyl alcohol and then was peptized with glacial acetic acid. The peptized was at $80-90^\circ\text{C}$ until obtaining a colloidal sol.

2.2.2 Obtaining emulsion water-oil (W/O)

It was prepared an emulsion of water in oil type (W/O). Colloidal solution, prepared as the first stage are used as the aqueous phase (W) and, with role oil phase (O), was used a support solvent. The solvent support is a mixture of SPAN 80 and cyclohexan or n-heptane. We disperse alumina soil as droplets in the support solvent, under constant stirring for 20 min, to obtain an emulsion with pH around 4. The volume ratio of sol / support solvent was kept at constant 1:5 during the experiment.

2.2.3 Obtaining alumina microsphere

At the emulsified solution under stirring, was added as extractant agent triethylamine until a pH of 9 -10. Between gel and solution emulsified agent was maintained a volumetric ratio of 1:0.3.

The gel obtained was filtered on a Buchner funnel and washed by two times with acetone and alcohol. The resulting material was dried at 105°C in air under static conditions. The powder obtained was calcined in air at $1100^\circ-1200^\circ\text{C}$ with 1h dwell time.

Variation of process parameters are presented in Table 1.

3. Characterization

Thermal behavior of alumina powder were characterized using thermal analysis apparatus STA 409PC produced by Netzsch - Germany by thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA). The sample was analyzed in air from ambient temperature up to 1200°C , with hea-

Tabelul 1

Experimente de microsferă ceramică și parametrii tehnologici
Ceramic microspheres experiments and technological parameters

Nr.probe No samples	Vîscozitate sol de Al Viscosity Sol [mPa.s]	vol Span 80 Span 80 [%]	pH soluție emulsificată Emulsified solution pH	Viteză amestecare TEA în emulsie [rpm] Mixing speed TEA emulsion [rpm]	Rezultate microscopie optică Microscopy results
MA 7	18.00	2.5	9.44	1000	majoritar microsferă cu cavitate <i>hollow microspheres majority</i>
MA 9	8.09	3	9.28	500	particule deformate cu margini rotunjite / <i>deformed particles with rounded margins</i>
MA 15	-	3	9.40	700	parțial microsferă, microsferă pline <i>partial microspheres, filled micro- spheres</i>
MA 16	17.30	2	9.46	800	majoritar microsferă cu cavitate <i>hollow microspheres majority</i>
MA 17	9.30	2	9.25	800	particule deformate cu margini rotunjite, rar microsferă / <i>deformed particles with rounded margins, rarely microspheres</i>
MA 18	15.30	2.5	8.94	800	microsferă cu cavitate mici și mari, unele lipite / <i>microspheres with small and large cavity, some bonded</i>
MA 19	-	2	9.18	500	particule cu forme neregulate <i>particles with irregularly shaped</i>
MA 20	12.50	2	8.70	500	particule cu forme neregulate <i>particles with irregularly shaped</i>
MA 26	-	2	7	650	majoritar particule rotunde <i>mostly round particles</i>
MA 27	16.50	2	9.36	1000	majoritar microsferă mici, cu cavitate / <i>mostly small micro-spheres with cavity</i>
MA 28	17.70	2	9.4	1000	majoritar microsferă mari și mici cu cavitate / <i>mostly large and small microspheres with cavity</i>
MA 29	18.20	2	9	1000	majoritar microsferă mici și mari cu cavitate / <i>mostly large and small micro-spheres with cavity</i>

analiză termică STA 409PC produs de firma Netzsch – Germania, prin analize termogavimetrice (TGA), termodiferențiale (DTA). Proba a fost analizată în aer, de la temperatura ambiantă pînă la 1200°C, cu viteza de încălzire 10 K/min, erorile relative maxime ale semnalelor DTA: ±3%.

Compoziția mineralogică a pulberilor de microsferă ceramică a fost determinată utilizând un difractometru de raze X Bruker-AXS tip D8 ADVANCE, cu radiație CuK_α, 40kV / 40 mA, filtru K_β de Ni.

Morfologia pulberii de alumina sintetizată a fost analizată utilizând un microscop optic tip NU11, Carl Zeiss, cu obiectiv 25x, folosind iluminarea prin transmisie și reflexie. Imaginile de microscopie electronică au fost obținute cu un echipament FESEM-FIB Workstation Auriga produs de Carl Zeiss, Germania.

Densitatea pulberii microsferelor de oxid de alumina (obținută la 1200°C/2 ore palier) a fost determinată utilizând metoda biuretei [17].

4. Rezultate și discuții

4.1. Analize termice

Rezultatele analizelor termice DTA și DTG

ting rate 10 K/min, maximum relative errors of DTA signals: ± 3%.

The composition mineralogical of ceramic powders of microspheres was determined using a diffractometer Bruker-AXS X-ray type D8 ADVANCE with CuK_α radiation, 40kV / 40 mA, Ni filter K_β.

Synthesized alumina powder morphology was analyzed using an optical microscope type NU11, Carl Zeiss 25x lens, using the transmission and reflection light.

Electron microscopy was obtained with FESEM-FIB equipment Auriga Workstation product Carl Zeiss, Germany.

Powder density alumina oxide of microspheres (obtained at 1200°C/2 h dwell time) was determined using the burette method [17].

4. Results and discussion

4.1. Thermal analysis

DTA and DTG thermal analysis results are presented in Table 2 and Figure 1. The appearance of several endothermic peaks in the temperature range 160-515°C can be attributed to processes occurring in the material until the

sunt prezentate în tabelul 2 și figura 1. Apariția mai multor picuri endoterme în domeniul de temperatură 160-515^oC poate fi atribuită proceselor care au loc în material până la apariția cristalizării. Aceste procese pot fi atribuite fenomenelor de eliminare a apei adsorbite și descompunerea unor produși rezultați în procesul de sinteză a particulelor de microsferă, de exemplu nitrați reziduali, acetati sau alți compuși organici.

appearance of crystallization. These processes can be attributed to phenomena of adsorption water disposal and decomposition of products resulted in the synthesis process of particles of microspheres, for example: residual nitrates, acetates or other organics compounds.

DTA study of the synthesized powder showed that the total mass loss is 66.16%, by burning the residual acetate and water elimination.

Tabelul 2

Efectele termice și pierderea de masă ale probei MA -16/ *Thermal effects and mass loss of sample MA -16*

Proces Process	ΔT (°C)	% Δm	$T_{min}(DTG)$ (°C)	Peak DTA (°C)	ΔH	% Δm_{total}
1	25-161	9.84	129.5	138.0	endo	66.16
2	161-353	40.56	191.1	199.9	exo	
3	353-60□	15.76	311.5	313.1	endo	
4	1100-1220	0	-	1176.0	exo	

ΔT = domeniul de temperatură în care are loc procesul / *temperature range in which the process occurs*; % Δm = pierderea de masă în proces / *mass loss process*; % Δm_{total} = pierderea de masă totală / *total mass loss*; $T_{min}(DTG)$ = temperatura corespunzătoare minimului DTG / *minimum corresponding temperature*; pic DTA = temperatura corespunzătoare minimului / maximului DTA / *minimum corresponding temperature / maximum*; DTA; ΔH = efect endoterm / exoterm / *endothermic / exothermic effect*.

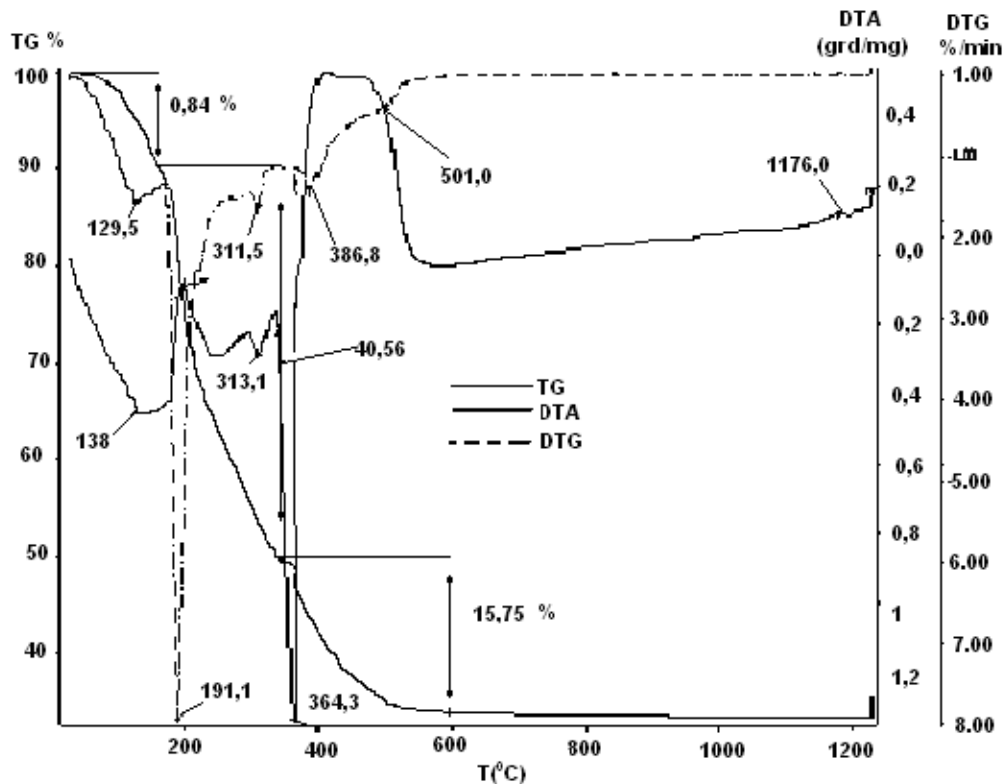


Fig.1 - Termograma probei analizate / *Thermograms of the sample analyzed.*

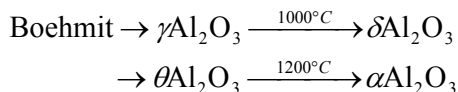
Studiul DTA al pulberii sintetizate a arătat că pierderea totală de masă este de 66,16 %, prin arderea acetatului rezidual și a eliminării apei formate. Efectele endoterme apărute la 138^oC și 313,1^oC sunt datorate eliminării moleculelor de apă slab legate și a substanțelor organice (ciclohexan, n-heptan, trietilamină) asociate materialului în timpul sintezei. Efectul endotermic de la 364,3^oC indică descompunerea azotatului [10,11]. Efectul exotermic de la 1176^oC poate fi

Endothermic effects appeared at 138^oC and 313.1^oC and are caused by elimination of loosely water molecules and organic substances (cyclohexan, n-heptane, triethylamine) associated with material during synthesis. Endothermic effect at 364.3^oC indicates the decomposition of nitrates [10,11]. Exothermic effect at 1176^oC may be due to start αAl_2O_3 rhombohedral structure crystallization; this claim is supported by the analysis of XRD.

datorat începerii cristalizării $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ cu structură romboedrică, această afirmație este susținută și de analiza RDX.

4.2. Compoziția fazală a probelor tratate termic

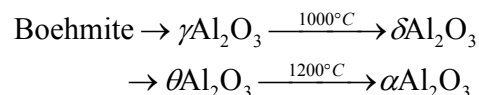
Compoziția pulberilor de microsferă ceramică determinată prin difracție de raze X prezintă structuri specifice temperaturilor de sinterizare în conformitate cu transformările gelului de boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$:



În tabelul 3 sunt prezentate fazele cristaline identificate prin RDX pe pulberile de material sinterizate. La 1100°C se observă formarea fazelor cristaline de $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ și începerea formării fazei cristaline de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ cu structură romboedrică. O dată cu creșterea temperaturii la 1200°C se formează în totalitate faza cristalină de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.2. Phase composition of the samples heat treated

The powder composition of ceramic microspheres determined by X-ray diffraction shows specific structures at sintering temperature transformations under boehmite gel $\text{AlO}(\text{OH})$:



In Table 3 crystalline phases are identified by XRD on powders of sintered material. At the 1100°C is observed formation of $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ crystalline phases and start formation of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ crystalline phase with orthorhombic structure. With increasing temperature to 1200°C crystalline phase of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ is formed.

4.3. Optical and electronic microscopy

Morphology of alumina powder synthesized in various conditions shown in Table 1 was first examined by optical and then electronic microscopy.

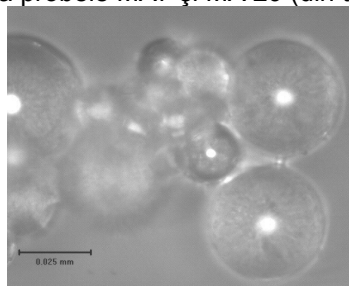
Tabelul 3

Caracteristicile structurale ale microsferelor ceramice/ Structural characteristics of ceramic of microspheres			
Nr. proba No. samples	Temperatură Temperature ($^\circ\text{C}$)	Faze cristaline / Crystalline phases	Dimensiunea de cristalit The size of crystallites [nm]
MA 18	1100	$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ monoclinic și $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – romboedric cu axe hexagonale / $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ monoclinic and $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – orthorhombic to hexagonal axes	46.8
MA 29	1200	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -romboedric cu axe hexagonale $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - orthorhombic to hexagonal axes	53.8

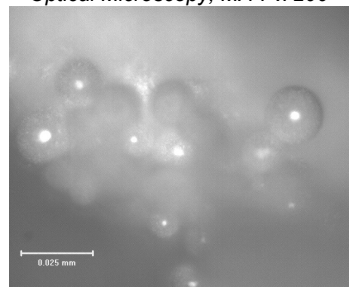
4.3. Microscopia optică și electronică

Morfologia pulberii de alumină sintetizată în diverse condiții, prezentate în tabelul 1 a fost mai întâi analizată prin microscopie optică și apoi electronic. Prin tehnologia utilizată după sinterizarea probele MA7 și MA 29 (din tabelul 1)

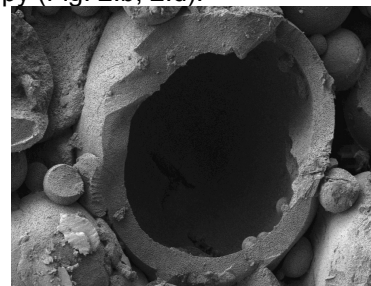
Through the technology used after sintering of MA7 and MA29 samples (Table 1) was evidenced the formation of microspheres hollow, by optical microscopy (Fig. 2.a, 2.c). The same samples were analyzed and by electronic microscopy (Fig. 2.b, 2.d).



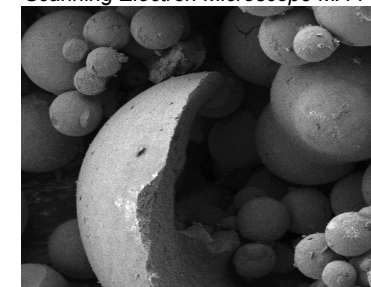
a) Microscopie optică MA 7 x 200
Optical Microscopy, MA 7 x 200



c) Microscopie optică MA 29 x 500
Optical Microscopy, MA 29 x 500



b) Microscopie electronică de baleiaj MA 7
Scanning Electron Microscope MA 7



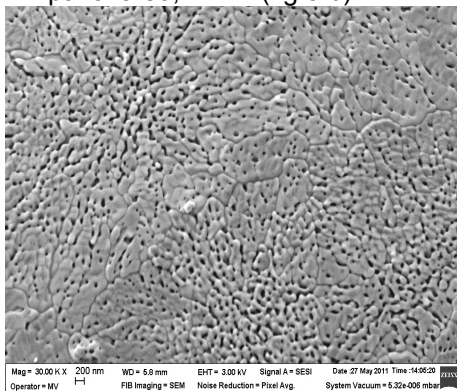
d) Microscopie electronică de baleiaj MA 29
Scanning Electron Microscope MA 29

Fig.2 - Micografii/ Microscopy

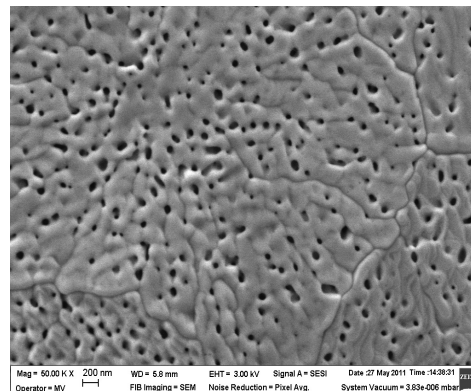
prin microscopia optică s-au evidențiat formarea microsferelor cu cavitate (fig. 2.a, 2.c). Aceleași probe au fost analizate și prin microscopie electronică (fig. 2.b, 2.d).

În cazul probei MA7, 16, 18, 27, 28, 29 (tabelul 1) microsferile au fost obținute din soluri cu vâscozitate cuprinse între 15-18 mPas. În probele menționate surfactantul (SPAN 80) a fost utilizat în proporție de 2-2,5 vol. Picăturile de soluție peptizată s-au adăugat în emulsie cu viteză constantă, iar viteza de agitare a amestecului a fost mai mare de 800 rpm. Acești parametri au dus la apariția unor particule majoritar sferice cu cavitate interioară (fig.2.b, d). Sferile sunt de dimensiuni variabile, cu un diametru exterior mediu de 24,75 μm .

În cazul vâscozităților sub 15 mPas, peretele exterior al microsferelor prezintă o porozitate redusă și o permeabilitate mai mare pentru trietilamină (fig. 3.a). Dacă, emulsiile au vâscozități mai mari de 15 mPas, peretele exterior al microsferelor prezintă porii cu diametrul de la 23,52 nm până la 83,14 nm (fig.3.b).



a) Perete microsferă cu porozitate mică/
Micro-spheres with a pore wall than



b) Perete microsferă cu porozitate mare
Wall microspheres with high porosity

Fig.3 - Perete exterior de microsferel/ Outer surfaces of the microspheres

Peretele fiind mai puțin poros nu va permite difuzarea trietilaminei, microsferile vor avea în interior lichid, care la uscare va produce fisurarea acestora.

4.4. Densitatea pulberii de microsferă

Densitatea pulberii de microsferă ceramice a fost determinată prin metoda biuretei [18]. Densitatea pulberii MA18 tratată termic la 1100 $^{\circ}\text{C}$ este de 3,46 g/cm 3 , ceea ce reprezintă o densitate relativă de 88,71%. Probele MA27, MA28, MA29 prezintă densități în jurul valorii de 3,35 g/cm 3 , ceea ce reprezintă aproximativ 85,89% din densitatea teoretică. Aceste valori ale densităților relative sunt un indiciu că aceste microsferă de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ au cavitate interioară [13-16].

5. Concluzii

S-au preparat microsferă aluminoase cu cavitate prin combinarea tehnicii sol-gel cu metoda extracției de ioni din soluri emulsificate. Gelurile sintetizate au fost calcinate la diferite temperaturi și

In the case of the sample MA7, 16, 18, 27, 28, 29 (Table 1) microspheres have been obtained from soils with viscosity ranging from 15 to 18 mPas. In the mentioned samples, the surfactant (SPAN 80) has been used at a rate of 2 to 2.5 vol.

Drops of peptized sol were added to the emulsion with constant speed and the stirring speed of the mixture was more than 800 rpm. These parameters led to the appearance of the spherical majority particles with hollow (Fig.2.b, d). The spheres have variable size, with a medium external diameter of 24.75 μm . In the case of viscosity below 15 mPas, outer wall of the microspheres present a low porosity and permeability greater for triethylamine (Fig. 3.a). If emulsions have viscosities greater than 15 mPas, outer wall of the microspheres have pores with a diameter of 23.52 nm to 83.14 nm (Fig.3.b). The wall being less porous will not allow diffusion of triethylamine, microspheres will have liquid inside, which will cause cracking on drying them.

4.4. Powder density microspheres

Ceramic microspheres powder density was determined by burette method [18]. The density of thermally treated at 1100 $^{\circ}\text{C}$ MA18 powder is 3.46 g/cm 3 , which is a relative density of 88.71%. Samples MA27, MA28, MA29 have the density around by 3.35 g/cm 3 , which represent approximately 85.89% of the theoretical density. These values of relative densities are a clue that these $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ microspheres have hollow inside [13-16].

5. Conclusions

Microspheres were prepared by combining hollow alumina sol-gel technique with ion extraction method in soils emulsified. Synthesized gels were calcined at different temperatures and have been characterized to determine the structure and morphology of hollow microspheres. The results of X-ray diffraction analysis confirm that, for heat-treated powder in the range 1100 $^{\circ}$ -1200 $^{\circ}\text{C}$ were obtained $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ hollow

au fost caracterizate, în vederea determinării structurii și morfologiei cavitare a microsferelor. Rezultatele analizelor de difracție a razelor X, confirmă că, pentru pulberea tratată termic în intervalul 1100⁰-1200⁰C s-au obținut microsferă de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ cu cavitare. Microscopia optică și electronică a confirmat morfologia sferică cu cavitare interioară a particulelor de alumina, în probele MA7, MA16, MA27, MA28, MA 29.

Realizarea de „microsfere ceramice cu cavitare interioară” de tip $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ permite utilizarea lor ca materiale de umplutură în materialele de acoperire termoizolante.

Mulțumiri

Autorii doresc să aducă mulțumiri pentru suportul financiar acordat de programul NUCLEU în cadrul proiectului nr. 5023/2009.

REFERENCES

1. K. Suryavanshi, and R. Narayan Swamy, Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, Cement and Concrete Research 2002, **32**, 1783.
2. Stuart M. Lee, Handbook of Composite Reinforcements, Ed. Lee, 1993, pp. 248.
3. Beatriz del Amo, Cecilia Deya, and Patricia Zalba, Zeolitic rock as new pigment for ceiling paints. Influence of the pigment volume concentration, Microporous and Mesoporous Materials 2005, **84**, 353.
4. Shohreh Fateni, Marzam Khakbaz Varkani, Zahra Ranjabar, and Saeed Bastani, Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method, Progres in Organic Coatings 2006, **55**, 337.
5. Arvind K. Suryavanshi, and R. Narayan Swamy, Development of lightweight mixed using ceramic microspheres as fillers, Cement and Concrete Research 2002, **32**, 1783.
6. Vipsari Kanchanasorn, and Manasit Sarigaphuti, Effect of Types of Cellular Material on Thermal Conductivity of Cerment Composite, Journal of the Microscopy Society of Thailand 2010, (1), 29.
7. D.L. Wilcox, M. Berg, T. Bernat, D. Kellerman, and J.K. Cochran, Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated with their Fabrication and Application, MRS, 1995, **372**.
8. M. K. Naskar, M. Chatterjee, A. Dey, and K. Basu, Effects of processing parameters on the fabrication of near-net-shape fibre reinforced oxide ceramic matrix composites via sol-gel route, Ceramics International 2004, **30**, 257.
9. M. K. Naskar, M. Chatterjee, Sol-emulsion-gel synthesis of hollow mullite microspheres, Journal of Materials Science 2002, **37**, 343.
10. M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya, and D. Ganguli, Hollow alumina microspheres from boehmite sols, Journal of Materials Science 1998, **33**, 4937.
11. M. Chatterjee, M. K. Naskar, and D. Ganguli, Sol-Emulsion-Gel Synthesis of Alumina – Zirconia Composite Microspheres, Journal of Sol-Gel Science and Technology 2003, **28**, 217.
12. J. Livage, Sol-gel synthesis of solids - Encyclopedia of Inorganic Chemistry, edited by R. Bruce King, John Wiley edition, New-York, 1994, 3836.
13. H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Z. Kiyuzumi, and K. Maeda, Preparation and characterization of porous silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid, J. Mater. Chem, 1997, **7** (5), 767.
14. Nursel Dilsiz, and Guneri Akovali, Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres, Materials Science and Engineering 2002, **A32**, 91.
15. J. Chandradass, and M. Balasubramanian, Sol-gel processing of alumina-zirconia minispheres, Ceramics International 2005, **31**, 743.
16. D. Ganguli, Sol-emulsion-gel synthesis of ceramic particles, Bulletin Materials Science, May 1999, **22**(3), 221.
17. Ştefania Stoleriu, Ecaterina Andronescu, Alexandra Lucia Carabăţ, and Bogdan Ştefan Vasile, Influence of preparation conditions on nanometric characteristics of zirconia and alumina powders 2011, **41** (3), 252.
18. D. Babor, Trying biliding materials and installations, brochure 2009, www.comunitate-materiale-constructii.ro

microspheres. Optical and electronic microscopy confirmed the spherical morphology of the hollow cavity of alumina particles in MA7, MA16, MA27, MA28, MA 29 samples.

Achievement of "inner hollow ceramic microspheres" of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ type allows their use as fillers in insulating coatings.

Acknowledgements

The authors thanks the financial support of the program NUCLEU project no. 5023 / 2009.
