

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
PROCESSO NA SINTERABILIDADE DE
ELEMENTOS DE MOAGEM EM ALTA ALUMINA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

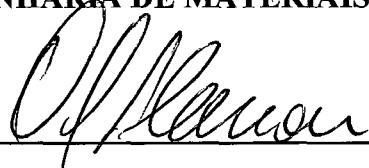
DANIEL STAINER

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 1997.

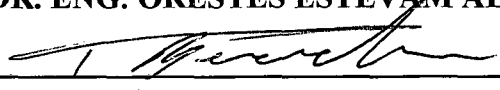
**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
PROCESSO NA SINTERABILIDADE DE
ELEMENTOS DE MOAGEM EM ALTA ALUMINA**

DANIEL STAINER

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA
EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**



PROF. DR. ENG. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR



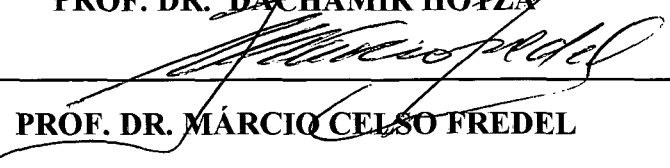
PROF. DR. ENG. CÉSAR VITÓRIO FRANCO - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. HUMBERTO GRACHER RIELLA - PRESIDENTE

PROF. DR. DACHAMIR HOTZA



PROF. DR. MÁRCIO CELSO FREDEL

*A meus pais, Simão e Ieda pelo bom exemplo,
A meus avós, David e Augusta pelo estímulo,
Para Raquel, pelo amor, dedicação e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Aproveito esta oportunidade para agradecer a diversas pessoas e instituições que muito contribuíram na realização desta dissertação de mestrado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Empresa ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS, nas pessoas dos Engenheiros Adriano Lima - Diretor Presidente - e Leandro Rosa Medeiros - Diretor Industrial, pela oportunidade de ter realizado este trabalho.

Em segundo lugar ao colega e amigo, Eng. José Celso Barbosa Júnior, pelo estímulo para o início deste trabalho, que sem dúvida foi um período de muito esforço e dedicação na ida e vinda da BR 101- Sem estar duplicada!

Ao amigo e colega Eng. Hamilton Luíz Dias, quem realizou a ponte com a diretoria da empresa ELIANE para a realização do mestrado.

Aos colegas da Eliane Refratários, na pessoa dos técnicos Wagner Zanette, Osvaldo Vicente Júnior e Mário Araújo Júnior que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos estagiários de engenharia na época e hoje engenheiros Geraldo Mayer Martins e Randy Pucci pelo valioso auxílio na realização de diversos ensaios.

Ao Eng. Alberto Buoso, com quem aprendi as primeiras lições sobre processamento de alumina.

Ao Professor Orestes Estevam Alarcon, pela orientação desta dissertação.

Ao professor Aloísio Klein, pelo grande apoio e desejo de aproximação das Empresas com a Universidade através do programa de Mestrado.

Aos colegas do LabMat, pela realização dos ensaios de caracterização, na pessoa da Cristina Doneda, Cristiano, Adriano Bernardini, Pablo, André Spiadorin, Cláudia Lira, e Vânio.

Aos colegas e amigos da ALCOA, Bruno Menegazzo, Marcelo Suster, Júlio César de Carvalho e Sérgio Vendrasco, pessoas que contribuíram profundamente na realização desta dissertação através de idéias, conhecimento e suporte técnico.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS, na pessoa dos Professores Carlos Bergmann, Túlio Madruga e Marcelo Mabilde, pessoas com quem tive a oportunidade de aprender muito e onde diversos questionamentos surgiram para que fossem executados durante a realização desta dissertação.

Ao colega, Eng. João Castral Júnior, responsável pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar, pelos diversos ensaios de caracterização realizados.

Aos colegas do CTC, pela realização de ensaios dilatométricos , na pessoa do engenheiro Sandro. Ao professor Riella pelos importantes comentários feitos sobre o processamento de Cerâmicas Técnicas.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em particular ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina pela grande idéia de aproximar as Empresas da Universidade, dando oportunidade para que profissionais realizem suas pós-graduações, contribuindo para o crescimento e qualificação das Empresas em que trabalham, bem como do Grupo de Pesquisa que fazem parte.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Antecedentes	2
1.3 - Objetivos	4
CAPÍTULO II - PROCESSO DE FABRICAÇÃO	5
2.1 - Matérias-primas	5
2.1.1 - Alumina	5
2.1.2 - Aditivos de sinterização	7
A) Óxido de magnésio	8
B) Caulim	10
C) Carbonato de cálcio	11
2.1.3 - Aditivos orgânicos	11
2.2 - Moagem	13
2.3 - Atomização	13
2.4 - Compactação semi-isostática	16
2.5 - Sinterização	19
2.5.1 - Sinterização por fase líquida	19
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 - Preparação e análise das amostras	27
3.1.1 - Análise química/física	27
3.1.2 - Moagem	29

3.1.3 - Análise granulométrica	31
A) Granulometria com analisador laser	31
B) Resíduo em peneiras 325/400 mesh	31
3.1.4 - Densidade aparente	32
3.1.5 - Fluidez	32
3.1.6 - Secagem	32
3.1.7 - Atomização	32
3.1.8 - Prensagem	32
A) Compactação em prensa de laboratório	33
B) Compactação Isostática	33
3.2 - Sinterização	34
3.2.1 - Sinterização em forno industrial	34
3.2.2 - Sinterização em forno de laboratório	35
3.2.3 - Sinterização de produtos industriais em forno de laboratório	37
3.3 - Caracterização do material sinterizado	37
3.3.1 - Densidade por imersão em mercúrio	38
3.3.2 - Retração linear	39
3.3.3 - Microdureza	39
3.3.4 - Dilatometria/Termogravimetria	41
3.3.5 - Microscopia eletrônica de varredura/Difração de raios-x	42
3.3.6 - Desgaste abrasivo	42
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 - Preparação e caracterização das matérias-primas	44
4.1.1 - Moagem e análise granulométrica	44
4.1.2 - Compactação por prensagem	49

A) Compactação por prensagem unidirecional	49
B) Compactação por prensagem isostática	52
4.2 - Ensaio de sinterização	54
4.2.1 - Sinterização em forno industrial	54
A) Ensaio de desgaste abrasivo	61
4.2.2 - Sinterização em forno de laboratório	63
A) Densidade em função da temperatura de sinterização	63
B) Retração linear em função da temperatura	67
C) Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização	69
D) Dilatometria e análise térmica diferencial	72
E) Microscopia eletrônica e Difração de raios-x	80
4.3 - Sinterização em laboratório de esferas industriais	88
CAPÍTULO V - COMENTÁRIOS E SUGESTÕES	97
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Característica das aluminas	6
Tabela 3.1 - Formulação utilizada na produção de alta alumina	27
Tabela 3.2 - Análise química e física da alumina	28
Tabela 3.3 - Análise química e física do óxido de magnésio	28
Tabela 3.4 - Análise química e física do caulim	28
Tabela 3.4a - Análise química e física do carbonato de cálcio	28
Tabela 3.5 - Granulometria das matérias primas antes do processo de moagem	29
Tabela 3.6 - Distribuição do tamanho das esferas utilizadas como carga moedora	29
Tabela 3.7 - Granulometria do pó atomizado padrão	33
Tabela 3.8 - Quantidade de esferas prensadas por diâmetros	34
Tabela 3.9 - Condições de aquecimento. Ensaios de laboratório	36
Tabela 3.10 - Variação da densidade do mercúrio com a temperatura	38
Tabela 3.11 - Condições de sinterização nos ensaios dilatométricos	41
Tabela 4.1 - Curvas de moagem da barbotina de alta alumina	45
Tabela 4.2 - Acompanhamento do teste de moagem	47
Tabela 4.3 - Densidade a verde dos corpos de prova prensa de laboratório unidirecional	49
Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de compactação isostática para pó atomizado - Tempo de moagem de 24 horas	52
Tabela 4.5 - Resultado da sinterização das esferas diâmetro 30 mm - Ciclo lento	54
Tabela 4.6 - Resultado da Sinterização das esferas diâmetro 30 mm - Ciclo rápido	54

Tabela 4.7 - Perda de massa por desgaste para esferas diâmetro 30 mm sinterizadas no ciclo lento e ciclo rápido	61
Tabela 4.8 - Sinterização realizada em laboratório. Ciclo lento Patamar 2 Horas	63
Tabela 4.9 - Densificação dos corpos de prova em função da temperatura de sinterização - Ciclo lento	64
Tabela 4.10 - Densificação dos corpos de prova em função do tempo de moagem - Ciclo lento	65
Tabela 4.11 - Retração Linear em função da temperatura de sinterização para diferentes pressões de compactação	68
Tabela 4.12 - Evolução da microdureza Vickers em função do tempo de moagem	70
Tabela 4.13 - Evolução da microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização	70
Tabela 4.14 - Microdureza Vickers em função do ciclo de sinterização. Ciclo lento x Ciclo rápido	71
Tabela 4.15 - Resultado da análise térmica diferencial e termogravimetria	76
Tabela 4.16 - Densidade em função do tempo de patamar temperatura de 1600°C - Ciclo rápido	88
Tabela 4.17 - Microdureza Vickers em função do tempo de patamar Ciclo rápido - Comparativo para esferas 30 e 60 mm	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do sistema de atomização	15
Figura 2.2 - Esquema do sistema de prensagem isostático	18
Figura 2.3 - Avanço da sinterização por fase líquida	20
Figura 3.1 - Curvas de aquecimento para os ensaios de sinterização em laboratório	36
Figura 3.2 - Curvas de sinterização utilizadas nos ensaios dilatométricos	42
Figura 4.1 - Evolução do diâmetro de partícula acumulada em função do tempo de moagem	44
Figura 4.2 - Evolução do resíduo acumulado em função do tempo de moagem	46
Figura 4.3 - Evolução do resíduo em função do tempo de moagem: (A) 8 horas, (B) 24 horas, (C) 48 horas, (D) 230 horas	49
Figura 4.4 - Densidade a verde dos corpos de prova. Prensa de laboratório unidirecional	50
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura das peças cruas. (A) Pressão de compactação de 25 MPa (B) Pressão de compactação de 15 MPa	51
Figura 4.6 - Densidade a verde das esferas em função da pressão isostática de compactação	52
Figura 4.7 - Micrografia no MEV. Ciclo lento de sinterização Nucleação de cristais na microestrutura	56
Figura 4.8 - Difratoograma da amostra sinterizada no ciclo lento	56
Figura 4.9 - Análise com microsonda. Região das agulhas	57
Figura 4.10 - Análise com microsonda. Região normal	58

Figura 4.11 - Região superficial mostrando o crescimento de grão. Ciclo lento	59
Figura 4.12 - Microestrutura da amostra sinterizada no forno industrial. Ciclo rápido, 7 horas de patamar	59
Figura 4.13 - Resultado da microsonda da região em destaque na Figura 4.12	60
Figura 4.14 - Difractograma da amostra sinterizada. Ciclo rápido	60
Figura 4.15 - Perda de massa por desgaste para esferas diâmetro 30 mm sinterizadas no ciclo lento e ciclo rápido	61
Figura 4.16 - Densidade Aparente dos corpos de prova em função da temperatura de sinterização para os testes com pó atomizado e desagregado	64
Figura 4.17 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização. Patamar 2 horas	65
Figura 4.18 - Retração linear em função da temperatura para diferentes pressões de compactação	68
Figura 4.19 - Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização. Ciclo lento e Ciclo rápido	72
Figura 4.20 - Dilatometria da amostra normal. Ciclo rápido	79
Figura 4.21 - Dilatometria de amostra normal. Ciclo lento	79
Figura 4.22 - Amostra sinterizada a 1000°C - Forno de laboratório	80
Figura 4.23 - Amostra sinterizada a 1100°C - Forno de laboratório	80
Figura 4.24 - Amostra sinterizada a 1200°C - Forno de laboratório	81
Figura 4.25 - Amostra sinterizada a 1300°C - Forno de laboratório	81
Figura 4.26 - Amostra sinterizada a 1400°C - Forno de laboratório	81
Figura 4.27 - Amostra sinterizada a 1500°C - Forno de laboratório	82
Figura 4.28 - Amostra sinterizada a 1550°C - Forno de laboratório	82

Figura 4.29 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório	83
Figura 4.30 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório Ciclo lento, sem patamar	83
Figura 4.31 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório Ciclo lento, 2 horas de patamar	84
Figura 4.32 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório Ciclo lento, 7 horas de patamar	84
Figura 4.33 - Material sinterizado a 1600°C - Forno industrial Ciclo rápido, 7 horas patamar	85
Figura 4.34 - Resultado da sinterização a 1600°C - Forno de laboratório, 12 horas de patamar	85
Figura 4.35 - Difratoograma da amostra sinterizada a 1600°C em forno de laboratório, 12 horas de patamar	86
Figura 4.36 - Análise com microsonda para a região B, em destaque, na figura 4.34, 12 horas de patamar	86
Figura 4.37 - Densidade das esferas em função do tempo de patamar, forno de laboratório. Ciclo rápido	89
Figura 4.38 - Curva otimizada de sinterização de esferas em alta alumina para processo industrial em forno túnel	91

RESUMO

O consumo de elementos de moagem e de revestimento de moinhos em alta alumina tem apresentado um incremento significativo no mercado brasileiro. Nos últimos anos, o consumo passou de 80 t/mês (1992) para 400 t/mês (1997), substituindo, em diversas aplicações, a utilização dos tradicionais seixos de sílex e ágata. Esta transformação tem exigido um maior domínio tecnológico sobre os parâmetros de processo para a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do processo de fabricação de elementos de moagem em alta alumina sobre a microestrutura, buscando melhorar as propriedades finais do produto, tais como: densidade do produto sinterizado, dureza e resistência ao desgaste abrasivo. Mais especificamente, o estudo envolveu a análise do efeito dos parâmetros de processo (distribuição granulométrica do material moído; pressão de compactação; temperatura e ciclo térmico) sobre as seguintes propriedades: densidade do material sinterizado; microestrutura e fases presentes; crescimento dos grãos de alumina e microdureza do material.

Os experimentos relacionados ao processo de fabricação foram conduzidos em laboratório e em escala industrial. As matérias-primas foram caracterizadas química e fisicamente, moídas, aglomeradas, prensadas e sinterizadas. Os materiais sinterizados foram avaliados em termos de sua microestrutura e propriedades físicas e mecânicas, incluindo a resistência ao desgaste abrasivo.

Os resultados mostraram que a taxa de aquecimento e o tempo de patamar isotérmico têm grande efeito sobre as propriedades dos elementos de moagem. Menor tempo de aquecimento e o tempo de patamar adequado permitiram a obtenção de uma microestrutura homogênea, sem segregação de fases e com alta resistência ao desgaste abrasivo, principal propriedade para os elementos de moagem em alta alumina.

ABSTRACT

The consumption of high alumina grinding media and lining mills has shown a large development in the Brazilian market. In few years, the consumption has increased from 80 metric t/month (1992) to 400 metric t/month (1997). High alumina grinding wheels have been used in many applications substituting the natural silex and agata. This change has demanded a large technological knowledge about the process parameters to produce high alumina ceramic materials. In this way, the aim of this work was to study the influence of the fabrication process of high alumina grinding wheels on the microstructure, searching to increase the final product properties, such as: density of the sintered material, hardness and abrasive wearing resistance. More specifically this study involved the analysis of the effect of the process parameters (particle size distribution in the grounded material; compaction pressure; temperature and thermal cycle) on the density of the sintered material, microstructure (phases, grain size, grain growth) and hardness of the material.

The experiments related with the fabrication process were carried out in the laboratory and in industrial scale. The raw materials were chemically and physically characterized, grounded, agglomerated, pressed and then sintered. Those sintered materials were evaluated against their microstructure and their physics and mechanical properties, including the abrasive wearing resistance.

The results demonstrate that the rate of heating and the isothermal time have a great effect on the properties of the grinding media. Lowering the heating time and adjusting the isothermal time to an appropriated condition allowed the obtaining of a homogeneous microstructure without phases segregation and with a very high abrasive wearing resistance, mainly property desired to high alumina grinding media.

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO:

O emprego de aluminas de alta resistência ao desgaste por abrasão, principalmente na forma de elementos moedores e tijolos para revestimento de moinhos cerâmicos, tem aumentado consideravelmente. Praticamente todas as grandes empresas cerâmicas do Brasil e do exterior tem seus moinhos de esmalte operando com esferas e revestimentos de alta alumina. Diversas são as empresas que atualmente já utilizam esse sistema para moagem da barbotina cerâmica, onde os ganhos de produtividade, com conseqüente ampliação da capacidade instalada, tem dado grande flexibilidade, ganhos de volume de produção e qualidade para o setor de revestimento cerâmicos e insumos. A justificativa está na redução significativa do tempo de moagem (entre 30 a 60%), obtenção de granulometrias mais finas, não obtidas com elementos moedores de baixa dureza superficial e baixa densidade, e baixo nível de contaminação no processo de moagem.

Como dado, no início dos anos 90 o consumo mensal de elementos moedores em Alta Alumina no Brasil era de 80 toneladas/mês. No final de 1997, está próximo de 400 toneladas/mês.

A produção de aluminas técnicas requer conhecimento e controle dos parâmetros de produção, desde a qualidade da matéria prima, as quais devem ser caracterizadas em função de condições de processamento rígidas, até o conhecimento dos mecanismos de sinterização, visando obter características que maximizem o desempenho do material, sem esquecer a realidade do processo de produção. Por se tratar de um trabalho realizado dentro da indústria, os parâmetros de processo estão diretamente relacionados com fluxos de produção e custos com insumos.

Qualquer alteração possível no processo, como redução da temperatura de patamar, redução do tempo de patamar ou do tempo total de sinterização e que reflitam no consumo de energia são importantes do ponto de vista técnico/econômico.

O foco deste trabalho foi a busca de conhecimentos sobre os limites do processo de produção de cerâmicas de alta alumina em termos operacionais, econômicos e de qualidade do produto.

Na prática, durante a realização deste trabalho de dissertação, grande número de parâmetros de processo (dentro do setor de alta alumina) foram criados ou alterados, com ganhos significativos de qualidade dos produtos. A capacidade produtiva da Eliane Refratários foi incrementada sem a realização de investimentos em novos equipamentos e, o principal, num tempo relativamente curto a linha de produtos em alta alumina conquistou mercado pelo reconhecimento da qualidade dos produtos fabricados.

1.2 - ANTECEDENTES

As cerâmicas técnicas em alta alumina têm sido um dos materiais especiais que mais teve desenvolvimento e crescimento no consumo na última década [1]. O uso desta cerâmica tem sido importante em aplicações onde nenhum outro material apresenta resistência! Sua aplicação tem se dado, principalmente, em altas temperaturas, situações onde se requer produtos de alta dureza superficial e resistência ao desgaste, resistência à fluência em temperaturas superiores a 1400°C e inércia química perante ácidos e bases.

Os materiais feitos a partir de alta alumina empregados para uso estrutural são produzidos em sua totalidade por técnicas de sinterização. Este fato, relacionado com a qualidade intrínseca exigida, tem demandado estudos específicos na área de sinterização visando melhor qualificar o processo.

Diversos autores têm publicado estudos para elucidar a importância dos diversos parâmetro de processo, buscando uma argumentação matemática sobre o processo de sinterização, discutindo objetivos práticos e simulando alterações [2], [3], [4], [5], [6], [7].

Dentre os trabalhos mais importantes, os quais definiram grande evolução no processamento tecnológico de aluminas sinterizadas podemos destacar:

- Uso do MgO [8], [9], [10], [11];
- Necessidade da presença de fase líquida na sinterização [4], [6], [12], [23], [24];
- Importância da granulometria dos cristais de alumina sobre a sinterização [13], [16], [25] e;
- Distribuição do tamanho das partículas atomizadas versus densidade do produto final [14], [19].

Mesmo sendo uma área de pesquisa desenvolvida e com grande número de trabalhos publicados, é importante destacar que os trabalhos técnicos desta área, em grande parte, tratam de produtos específicos, geralmente com materiais de altíssima pureza, pouco utilizados na indústria tradicional devido ao alto preço. Estes produtos são peças especiais, com teores de alumina superiores a 99% e exigem temperaturas de sinterização superiores as condições industriais, sendo o mercado nacional carente de refratários para fornos que operam em temperaturas superiores a 1600°C.

Quanto à publicações técnico científicas sobre produtos fabricados em alta alumina (Al_2O_3 entre 85 e 96% em peso), como é o caso dos elementos de moagem e de tijolos para revestimento de moinhos, estes são raros pois estão diretamente relacionados com o know how, bem guardado, das empresas.

Desta forma, a grande maioria dos dados encontrados na literatura científica são de materiais com altíssima pureza, que utilizam matérias-primas especiais e aditivos de alto valor, ainda difíceis de serem encontrados e inviáveis para a utilização industrial de larga escala.

Do ponto de vista geral, este trabalho visa aprofundar os conhecimentos sobre um processo que é desenvolvido pela Eliane Refratários, empresa do Grupo Maximiliano Gaidzinski, que está produzindo mensalmente 130.000 kg de material em alta alumina, utilizado como elementos moedores e revestimentos para moinhos.

Dentre os principais mercados que utilizam este produto podemos citar:

- Moagem de esmaltes (a base de fritas ou óxidos crus) para o setor de pisos, revestimentos, sanitários, louças e esmaltados metálicos.
- Moagem de barbotina para os setores de piso, revestimento e sanitários.
- Moagem de insumos, tais como feldspato, fonolito, caulim, talco, zirconita e zircônia.
- Moagem de materiais eletrofundidos como mulita, corindon, aluminas eletrofundidas, etc.
- Moagem de tintas e pigmentos.

Por se tratar de um produto industrializado, a comparação entre o preço de elementos de moagem de alta alumina com o de pedras naturais, como seixos de sílex ou ágata, é inevitável. Desta forma, para que a utilização do material em alta alumina seja interessante do ponto de vista econômico, o material deve apresentar um baixíssimo desgaste, alta densidade e dureza superficial (que irão representar ganhos significativos no tempo de moagem e qualidade do material moído) e, em muitos casos, em função do elevado desgaste dos elementos moedores naturais, os níveis de contaminação. De qualquer forma, a utilização deste produto é interessante quando no final da avaliação, o preço da tonelada de material moído com alumina for menor do que a moagem com outro tipo de material, considerando os aspectos citados acima.

Como foi comentado anteriormente, uma das principais utilizações de peças cerâmicas em alta alumina é devido a sua alta resistência ao desgaste, seja na forma de esferas, ferramentas de corte ou outro tipo de peças especiais. Qualquer trabalho que objetive a melhoria da qualidade deste tipo de produto deve deixar claro a necessidade de trabalhar sobre o aumento da resistência ao desgaste.

1.3 - OBJETIVO

O consumo de elementos de moagem e de revestimento de moinhos em alta alumina tem apresentado um incremento significativo no mercado brasileiro. Nos últimos anos, o consumo passou de 80 t/mês em 1992 para 400 t/mês em 1997, substituindo, em diversas aplicações, a utilização dos tradicionais seixos de sílex e ágata. Esta transformação exigiu maior domínio tecnológico sobre os parâmetros de processo para a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do processo de fabricação sobre a microestrutura em sistemas de alta alumina, buscando melhorar as propriedades finais do produto, tais como: densidade do produto sinterizado, dureza e resistência ao desgaste abrasivo. Mais especificamente o estudo envolveu a análise dos efeitos dos seguintes parâmetros de processo:

- distribuição granulométrica do material moído;
- pressão de compactação;
- temperatura e ciclo térmico

Avaliando o efeito destes parâmetros sobre as seguintes propriedades:

- densidade do material sinterizado;
- microestrutura e fases presentes;
- crescimento dos grãos de alumina;
- microdureza do material.

Com isto espera-se obter uma melhor compreensão dos mecanismos de sinterização por fase líquida e de geração de uma microestrutura com maior resistência ao desgaste abrasivo, permitindo desta forma atuar sobre o processo de fabricação para obter produtos de melhor desempenho.

CAPÍTULO II - PROCESSO DE FABRICAÇÃO

2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS

A produção de cerâmicas de alta alumina faz uso de diversas matérias-primas com elevado nível de pureza.

2.1.1 - ALUMINA

Dentre as matérias-primas, utilizadas na produção de elementos de moagem, a alumina (Al_2O_3) é a principal.

A alumina é produzida pelo beneficiamento da bauxita através de processos químicos e físicos. O processo industrial como é conhecido hoje, iniciou em 1887, quando Dr. Karl Josef Bayer recebeu a 1ª patente pela descoberta que o hidróxido de alumínio pode ser precipitado a partir de uma solução de aluminato de sódio usando sementes de hidróxido de alumínio sob vigorosa agitação e, posteriormente, resfriando a solução [1].

No ano de 1888 foi fundada a Empresa Pittsburgh Reduction Company, que em 1907 foi rebatizada de Aluminium Company of América (ALCOA), um dos gigantes na produção de aluminas (óxido) e alumínio (metal) além de diversos outros produtos.

Em 1892 Dr. Bayer patenteou sua mais importante descoberta, “o hidróxido de alumínio da Bauxita pode ser dissolvido seletivamente em NaOH através da digestão sob altas pressões”.

Após esta descoberta, diversas plantas começaram a ser erguidas na Europa e Estados Unidos.

Em nove décadas de trabalho de pesquisa e desenvolvimento em aluminas, diversos processos, equipamentos e produtos foram introduzidos e comercializados no mercado.

Dentre os principais podemos citar:

-Aluminas calcinadas, ativadas, reativas e tabulares; Hydral e Cimentos de aluminato de cálcio.

A produção de alumina no ano de 1995 foi de 43 milhões de toneladas. Desta quantidade, em torno de 92% foi utilizado para produção de alumínio metálico. Os 8% restantes foram utilizados na forma de óxido ou convertidos em derivados da alumina para uso químico.

Do ponto de vista químico/mineralógico a combinação dos átomos alumínio, oxigênio e hidrogênio pode formar basicamente três tipos de compostos cristalinos:

Al_2O_3 , na forma de corindon; AlOOH , na forma alfa como diásporo ou gama como bohemita e $\text{Al}(\text{OH})_3$, chamada de nordstrandita, na forma alfa, chamada de bayerita ou na forma gama como gibbsita.

A forma Al_2O_3 é pura, com estequiometria bem definida, recebendo os nomes de corindon (corundun) ou alumina alfa, fase de maior interesse para a fabricação de cerâmicas técnicas. A temperatura de fusão da alumina alfa é de $2054^{\circ}C \pm 6^{\circ}C$ [1].

O corindon consiste em uma das fases cerâmicas existentes de maior dureza, sendo superado apenas pelo diamante e por alguns materiais sintéticos com a mesma estrutura do diamante.

A alumina alfa cristaliza no sistema hexagonal romboédrico. A estrutura apresenta um empacotamento hexagonal compacto de íons oxigênio. Cada íon Al está octahedricamente coordenado por seis oxigênios.

Como dados gerais de processo para fabricação de alumina e alumínio, temos que [1]:

2,12 t de bauxita seca produzem 1 tonelada de alumina pelo processo BAYER.

3,93 t de bauxita seca produzem 1 tonelada de alumínio.

O alto grau de estabilidade termodinâmica da alumina é responsável por muitas das propriedades úteis, tais como alta inércia química, alta resistência à corrosão e baixa degradação térmica..

Entre as temperaturas de 750 a $1250^{\circ}C$, a alumina sofre as seguintes transformações:

Alumina cúbica → *Alumina tetragonal* → *Alumina monoclinica* → *Alumina hexagonal*

Na utilização da alumina, duas características são muito importantes [17]:

a) Teor de soda (na forma de óxido de sódio, Na_2O), óxido que atua como um fundente energético, causando deterioração nas propriedades do material sinterizado, prejudicando os valores de densidade, resistência ao choque térmico e resistência mecânica do material cerâmico. Além disso, o íon sódio tem grande influência sobre as propriedades reológicas da barbotina, principalmente sobre a estabilidade e o pH [1].

b) Nível total de impurezas, como por exemplo: óxidos de ferro, titânio, cromo, etc.

Normalmente, no mercado, é possível encontrar três tipos de denominação para aluminas:

alumina normal, alumina de baixa soda e alumina de alta pureza, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Característica das Aluminas:

Tipo de Alumina	Teor de Soda	Teor de Alumina
Normal	> 0,1%	99,0 -99,5%
Baixa Soda	< 0,1%	99,5-99,9%
Alta Pureza	< 0,01%	>99,99%

As aluminas calcinadas, normais e de baixa soda, são produzidas pelo processo BAYER, através do tratamento térmico do hidróxido de alumínio. As aluminas de alta pureza são produzidas através de reações de sais de alumínio.

No processo Bayer podem ser gerados cristais de alumina de diversos tamanhos, dependendo de como ocorreu a precipitação do cristal. O cristal de alumina alfa pode ser produzido em tamanhos muito pequenos, podendo chegar a tamanhos inferiores a 0,5 um. No entanto, o tamanho médio do cristal primário oscila entre 3-10 um.

O tamanho do cristal primário depende de vários fatores, dentre os quais podemos citar: grau de conversão da alumina para fase alfa; processo de precipitação dos cristais de gibsitita; velocidade de sedimentação; pH do meio; além de outros fatores.

O tamanho do cristal tem grande importância na etapa de sinterização, sendo a reatividade inversamente proporcional ao tamanho do cristal. Na prática, a alumina não aparece na forma de cristais primários, mas sim como aglomerados que devem ser moídos. No entanto, a dureza e características do aglomerado também dependem dos mesmos parâmetros de processo citados anteriormente, incluindo uma etapa fundamental, posterior à precipitação, que é a calcinação. Nesta etapa serão definidas diversas características do cristal primário da alumina e do aglomerado. A calcinação, onde ocorre a conversão do hidróxido para alfa-alumina, é realizada em temperaturas de 1200-1350°C, dependendo do tipo de alumina empregada [1].

2.1.2 - ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Um dos itens mais largamente estudados sobre o processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina é a definição dos aditivos mais adequados e a correta dosagem. [1], [2], [3], [8], [9],[10]. Nos últimos anos o estudo sobre aditivos de sinterização em solução sólida teve grande incremento. Este fato é decorrente do nível de aprofundamento e conhecimento de parâmetros microestruturais nas propriedades das cerâmicas técnicas. O sistema Al_2O_3 aparece como um dos sistemas mais estudados, embora os níveis de pureza das matérias primas e o teor em óxido de alumina estejam, em sua maioria, bastante distantes da realidade industrial brasileira.

Hoje, muito se sabe sobre os caminhos para se obter uma microestrutura projetada e otimizada, tanto através do processamento que deve ser realizado sobre o material como da seleção de matérias-primas para a formulação da cerâmica técnica. Na prática, as duas características, formulação e processamento, devem estar juntas, sem esquecer os critérios e limitações de um processo industrial.

As propriedades dos materiais sinterizados são diretamente dependentes dos parâmetros de processo e irão se refletir no comportamento mecânico das peças. Os parâmetros de processo irão permitir a avaliação do processo e o controle dos parâmetros microestruturais como: tamanho de grão, microdureza, fases formadas durante o processo de sinterização e densidade.

Estes valores estão diretamente relacionados com as seguintes variáveis que influenciam a taxa de sinterização: densidade inicial, formulação, distribuição granulométrica das partículas, atmosfera do forno, temperatura de sinterização, tempo isotérmico (patamar) e taxa de aquecimento.

Os aditivos de sinterização são utilizados para acelerar o processo de densificação, necessitando de menor temperatura para a sinterização, menor tempo de patamar e controlando a formação de defeitos na microestrutura, como o crescimento de grão.

A atmosfera do forno também influi na densidade final do produto. Como existe uma grande dificuldade nos processos industriais de se trabalhar em atmosferas de alta pureza, é importante controlar a atmosfera oxidante do forno para permitir a rápida e eficiente queima da matéria orgânica usada como ligante.

Os principais aditivos utilizados no processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina são: óxido de magnésio (MgO), caulim, carbonato de cálcio (CaCO_3) e aditivos orgânicos.

A) ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O óxido de magnésio aparece sob diversas formas na natureza. Sua estrutura é de cristais cúbicos com densidade de $3,65 \text{ g/cm}^3$ e apresenta característica básica com fraca solubilidade na água. Os óxidos de magnésio de alta pureza apresentam temperatura de fusão próxima de 2800°C , com temperatura de amolecimento entre $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$.

O óxido de magnésio pode ser encontrado in natura ou produzido o mineral sintético de alta pureza por eletrofusão, material que encontra grande aplicação na produção de tijolos refratários básicos para o setor siderúrgico..

Sua dureza Mohs é 6-6,5. O óxido de magnésio é um dos óxidos mais estudados juntamente com o óxido de alumínio, principalmente pela altíssima compatibilidade dos dois, onde o óxido de magnésio desempenha uma função vital na sinterização de cerâmicas de alta alumina.

O MgO utilizado para produção de cerâmicas técnicas é de elevado nível de pureza, sendo produzido pela calcinação do carbonato de magnésio, resultando um óxido de coloração creme e de elevada densidade solta volumétrica (DSV), com níveis de pureza entre 88-94% em MgO.

Em função da exigência de pureza do processo, durante o qual o material será sinterizado em temperaturas superiores a 1600°C, o controle dos contaminantes deve ser criterioso. Por este motivo, teores de óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de ferro (Fe_2O_3) dentre outros fundentes de baixa temperatura de fusão devem ser controlados com grande cuidado. O percentual de fase vítrea desenvolvido durante o processo de sinterização será um dos itens responsáveis pelas características de resistência ao desgaste abrasivo, bem como a densidade aparente do material.

Atualmente, o sistema Al_2O_3 -MgO é bem conhecido e o óxido de magnésio é o aditivo mais largamente empregado na produção de aluminas sinterizadas [2].

Sua utilização provoca três ações benéficas ao processo:

- Evita a ocorrência de crescimento de grão,
- Acelera o processo de sinterização,
- O produto no qual foi adicionado MgO tende a apresentar grãos pequenos e uniforme.

O MgO tem forte ação sobre a microestrutura do sistema, agindo diretamente sobre a difusividade e a mobilidade atômica [9].

A análise de como a ação do MgO ocorre e a interação com os outros componentes da formulação requer testes sensíveis e conhecimento. Em casos onde os níveis de impureza presente nos sistemas cerâmicos são elevados, é difícil avaliar o comportamento, bem como a correta interpretação dos fenômenos. De qualquer forma, a adição de um novo soluto ao sistema tem diversas ações que podem ser avaliadas do ponto de vista de processo e propriedades do produto acabado.

De forma geral, a ação dos aditivos de sinterização podem ser descritos da seguinte forma: 1 - Modificar os defeitos na estrutura do solvente; 2 - Permitir a formação de fase líquida durante a sinterização; 3 - Formar uma segunda fase sólida que consegue reduzir a mobilidade do contorno de grão; 4 - Agir de forma a segregar o soluto no contorno de grão, reduzindo a mobilidade deste.

Uma das explicações mais aceitas para a ação do MgO é que este, em solução sólida, aumenta a concentração de defeitos catiônicos, aumentando o coeficiente de difusão e a razão entre a taxa de remoção de poros e a taxa de crescimento de grãos [10].

Diversos trabalhos reportam testes de adição de MgO para controle do crescimento de grão.

No uso industrial, o percentual de MgO utilizado é bem superior ao seu limite de solubilidade, inclusive pelo grande consumo de material por vaporização durante o processo de sinterização.

O MgO acima do limite de solubilidade forma inclusões da fase $MgAl_2O_4$ (espinélio) nos contornos de grão que fazem com que a mobilidade desses contornos diminua, reduzindo assim a taxa de crescimento de grão.

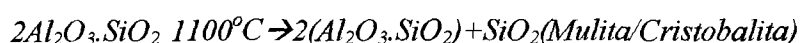
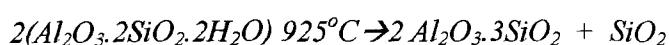
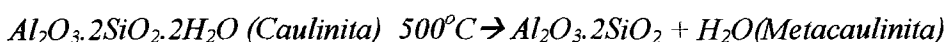
B) CAULIM

O caulim também é utilizado na formulação de elementos moedores, apresentando na análise térmica diferencial um pico exotérmico a $135^\circ C$, referente a presença de água adsorvida. O próximo pico característico ocorre na forma de um fenômeno endotérmico bastante pronunciado entre 500 e $600^\circ C$, conhecido como temperatura inicial de dissociação, devido à liberação de água de constituição com formação de metacaulinita. O próximo pico é um fenômeno exotérmico na temperatura entre 950 e $1000^\circ C$ devido à nucleação de mulita.

O Caulim é uma matéria-prima natural, com a fórmula geral de $Si_2 \cdot Al_2 \cdot O_5 \cdot (OH)_4$, apresenta uma estrutura compreendida entre tetraédrica e octaédrica. Os minerais do tipo caulim se apresentam sob a forma de plaquetas hexagonais. Os cristais de caulim apresentam um tamanho entre 0.5 a 5 μm . As argilas pertencentes ao grupo dos caulins são obtidas na etapa final do processo de decantação em tanques sendo posteriormente filtro-prensadas. Este material prensado apresenta, geralmente, resíduo zero na malha 325 ($44 \mu m$). Sua análise química indica ser uma matéria prima cerâmica com baixos níveis de contaminação para os padrões industriais. O caulim apresenta baixa reatividade em temperaturas inferiores a $1400^\circ C$ e em altas temperaturas apresenta uma grande redução na tensão superficial, com alto poder de cobertura, formando fase líquida e apresentando altas taxas de difusão no retículo e grande poder de solubilidade sobre a alumina.

A variação dos teores de caulim responde diretamente pela alteração na curva retração linear x temperatura, demonstrando sua grande importância no mecanismo de densificação.

Normalmente o caulim está associado com a fase $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. No início sua formulação é: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, que após o aquecimento, provocando perda da água de cristalização, irá passar para $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, com transformação de caulinita para meta-caulinita [28].



C) CARBONATO DE CÁLCIO

O CaCO_3 também faz parte da formulação utilizada na fabricação de alta alumina.

Usualmente o carbonato de cálcio se apresenta no sistema cristalino romboédrico, iniciando sua decomposição entre 860 a 900°C, liberando gás CO_2 e ficando na forma de CaO , estrutura que apresenta alta instabilidade podendo reabsorver o CO_2 , formando novamente o CaCO_3 . No entanto, como o CaO é bastante reativo e o sistema apresenta o caulim como aditivo de sinterização, rico em SiO_2 , forma-se condição adequada para que o CaO venha a reagir em altas temperaturas com o SiO_2 formando fases cristalinas que podem ser identificadas pela difração de Raios-X. O carbonato de cálcio também possui alta afinidade pela Alumina, formando diversas fases que apresentam comportamento bastante diferente da fase corindon, o que, em muitos casos, pode significar perda de qualidade no material desenvolvido [28], [30].

2.1.3 - ADITIVOS ORGÂNICOS

Os aditivos orgânicos são representados pelos seguintes produtos: Ligantes; Plastificantes; Antiespumantes; Dispersantes.

Os aditivos orgânicos são geralmente adicionados ao sistema na etapa final de moagem, sendo posteriormente secos no atomizador de forma a estar homogeneamente dispersos na formulação.

Os ligantes orgânicos são aditivos essenciais para o processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina pois promovem incremento na resistência a verde da peça após o processo de compactação.

O desempenho dos aditivos orgânicos está relacionado com a composição química, peso molecular, polaridade, afinidade com a água e o tipo de mecanismo de adesão.

Uma característica muito importante nos aditivos orgânicos é a completa eliminação de resíduos durante a sinterização. O nível de contaminantes deixados pelos ligantes orgânicos em produtos sinterizados de alta alumina deve ser nulo, não sendo por este motivo utilizados aditivos com radicais inorgânicos, danosos para as propriedades do material.

Os aditivos orgânicos devem ter baixa temperatura de combustão e devem apresentar alta pressão de vapor para que sua saída do interior da peça ocorra rapidamente e com pouca influência sobre a microestrutura. É importante que os poros deixados pela saída do material orgânico sejam compensados pela retração do material e pela rápida ativação do mecanismo de sinterização, resultando em baixos níveis de porosidade e absorção d'água.

Os aditivos orgânicos são importantes para a etapa de prensagem. A granulometria do atomizado de Alta Alumina é fina e o material possui baixa umidade com alta densidade do pó solto.

Devido à baixa umidade do pó atomizado de alta alumina é necessário melhorar as características de plasticidade e compactabilidade através de agentes externos, que serão eliminados na etapa inicial de sinterização (temperatura inferior a 600°C). Quanto menor a temperatura e maior a velocidade de queima destes materiais orgânicos, menor será o tempo necessário para a sinterização.

Do ponto de vista de sinterização, as matérias-primas com alto teor de desprendimento de gases são danosas ao sistema. O problema resulta da grande quantidade de poros formados (pela decomposição da matéria orgânica) que terão de ser fechados para que o material atinja uma porosidade reduzida, característica de Aluminas técnicas.

O uso de aditivos orgânicos é necessário para o processo de fabricação de cerâmicas técnicas, no entanto, as dosagens deverão ser avaliadas.

Os antiespumantes são adicionados para evitar problemas na etapa de atomização devido, principalmente, ao problema de cavitação das bombas, com queda de rendimento do equipamento.

Os aditivos utilizados para defloculação visam reduzir a viscosidade da barbotina, permitindo a adição de uma quantidade inferior de água na moagem. Menor quantidade de água na barbotina, significa maior rendimento do atomizador e menor gasto energético para a remoção da água adicionada na moagem.

2.2 - MOAGEM

A moagem é uma etapa crítica e fundamental no processo de produção de cerâmicas técnicas em Alta Alumina. A moagem da barbotina é realizada em um moinho “ALSING” (descontínuo).

Por se tratar de um processo de moagem por via úmida, a bibliografia recomenda trabalhar com velocidade de rotação do moinho próximo de 60% da velocidade crítica [15].

A moagem a úmido reduz a granulometria, sendo a reatividade térmica fortemente influenciada pelo grau de moagem das aluminas.

Os cristais aglomerados da alumina provenientes do processo Bayer devem ser completamente desintegrados para permitir um empacotamento denso durante o processo de conformação.

A moagem realizada em moinhos de esfera corresponde a um processo de baixíssimo rendimento, no qual menos de 1% da energia aplicada ao sistema é convertida em trabalho de redução do tamanho das partículas [28].

Mesmo conhecendo esta limitação, na prática industrial, não existe outro método que permita a obtenção de granulometrias tão finas como as que são geradas no processo de moagem a úmido com esferas. É importante destacar a distribuição granulométrica que se deseja obter, onde os tamanhos de partículas grandes não superiores a 50 vezes o tamanho das partículas pequenas, dentro de uma distribuição granulométrica gaussiana modal.

Este fator de empacotamento das partículas é importante no desenvolvimento da sinterização, pois a quantidade de contatos entre as partículas influencia fortemente a velocidade da sinterização.

2.3 - ATOMIZAÇÃO

O processo de secagem da barbotina com produção de pós com alta densidade solta volumétrica (DSV) e alta compactabilidade é obtido através da utilização do atomizador.

A formação dos grânulos atomizados ocorre através do encontro do fluxo de barbotina ascendente com os gases quentes da combustão descendentes. Este processo permite uma eficiente troca de calor, onde os grãos secos vão para o fundo do equipamento.

A qualidade do material atomizado dependerá de parâmetros de controle tais como: temperatura dos gases da alimentação, pressão da bomba de pistão, viscosidade da barbotina, abertura dos bicos atomizadores, pontos que terão efeito direto sobre a distribuição granulométrica, tamanho das partículas e formato dos grãos.

O atomizador é um equipamento importante para o processo de fabricação de cerâmicas técnicas em alta alumina. O pó atomizado confere características superiores de densificação a verde, melhorando o fator de compressibilidade.

O atomizador da Eliane Refratários opera com uma coroa, trabalhando com 2 ou 3 bicos atomizadores.

A alimentação da barbotina é feita pelo centro, na parte inferior, através da coroa. A barbotina, em função da alta pressão e conseqüente alta velocidade de injeção causada pela restrição do bico de saída é pulverizada.

Como este material encontra uma câmara aquecida e em depressão, o material atinge um alto espalhamento, através do qual absorve calor do sistema, reduzindo a quantidade de água, que é rapidamente vaporizada, deixando as partículas com formato característico. Como as partículas são muito pequenas, o processo não dura mais do que frações de segundo.

As partículas já com a umidade bastante reduzida têm então a oportunidade de formar uniões com outras partículas que foram secas, formados sistemas aglomerados, com excelente característica de compactabilidade.

As características do pó atomizado produzido irão depender grandemente das características da barbotina injetada, tais como: densidade, viscosidade, percentual de água, temperatura e tamanho das partículas na moagem.

Na figura 2.1 é mostrado o esquema de um sistema de atomização:

ESQUEMA DO ATOMIZADOR

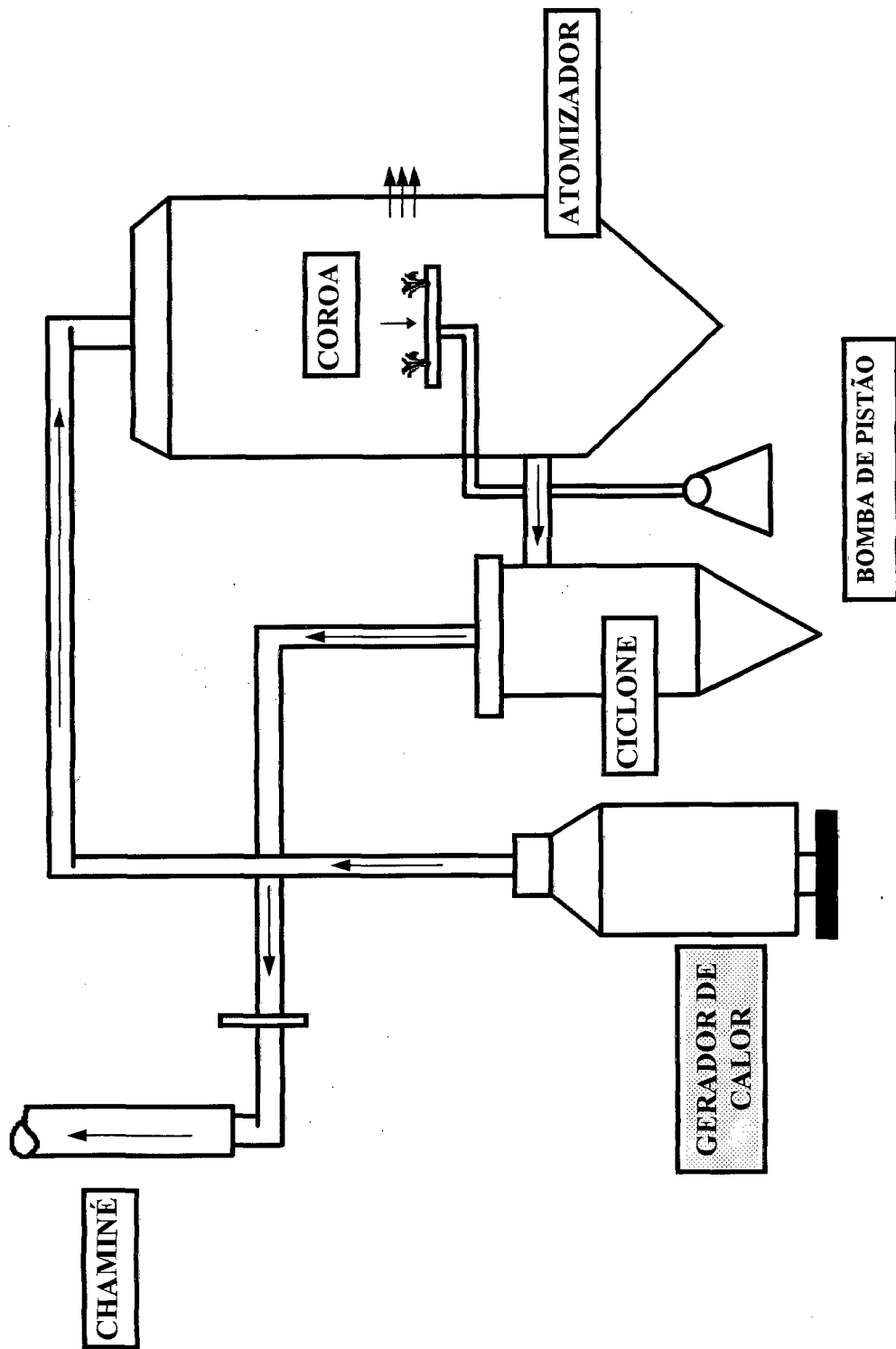


Figura 2.1 - Esquema do Sistema de Atomização

2.4 - COMPACTAÇÃO SEMI-ISOSTÁTICA.

O desenvolvimento da prensagem por compactação semi-isostática tornou possível a produção econômica de diversos tipos e formatos de peças especiais.

Dentre as vantagens oferecidas pelo sistema de prensagem semi-isostática podemos citar [3]:

- Ciclo curto de manufatura;
- Baixo consumo de energia ;
- Boa acuracidade dimensional das peças;
- Altas pressões de trabalho.

A qualidade do pó atomizado tem grande importância sobre o processo de compactação [14], [18], [19], [23].

No caso de cerâmicas técnicas prensadas isostaticamente, a granulometria do material é importante, agindo diretamente sobre a densidade a verde e a resistência mecânica. Como a prensabilidade da formulação é baixa (umidade dos pós atomizados entre 0,2-0,6% em peso), é necessário a adição de ligantes e plastificantes orgânicos que venham a contribuir na capacidade de densificação durante a prensagem e na resistência mecânica do material a verde.

As etapas da prensagem isostática de bolsa seca “dry bag”, podem ser divididas nos seguintes estágios [3]:

- A- Enchimento do alvéolo (matriz de borracha);
- B- Fechamento do estampo através do punção superior;
- C- Ciclo de pressurização, prensagem, patamar de pressão máxima;
- D- Descompressão;
- E- Retirada da peça de dentro do estampo.

O sistema isostático de prensagem tem como pré-requisito um sistema de carregamento automático para o pó atomizado, o que permite uniformidade e reprodutividade dimensional. Após o carregamento, inicia-se a aplicação da pressão hidrostática (através de óleo) sobre a matriz de borracha (alvéolo de borracha) que possui características definidas de dureza, formato e deformação específica. Com a deformação da matriz de borracha se dará a formação da peça. Após a realização dos ciclos envolvidos na prensagem a peça é removida. Dentre as vantagens oferecidas pela prensagem isostática pode-se citar:

- Diversidade de formato possíveis de serem fabricados (a limitação para o tamanho das peças são as dimensões do vaso de pressão);

- O sistema de prensagem isostático trabalha com distribuições de densidade extremamente homogêneas dentro dos compactados, onde a ação do atrito com as paredes é minimizado trazendo benefícios para a prensagem;
- Quando são comparadas as densidades a verde do processo isostático com o sistema de prensagem axial, a mesma pressão de compactação nominal é responsável por uma densidade a verde superior no processo isostático.

Na figura 2.2 pode ser visto o esquema de funcionamento de uma prensa semi-isostática:

SISTEMA DE Prensagem ISOSTÁTICO

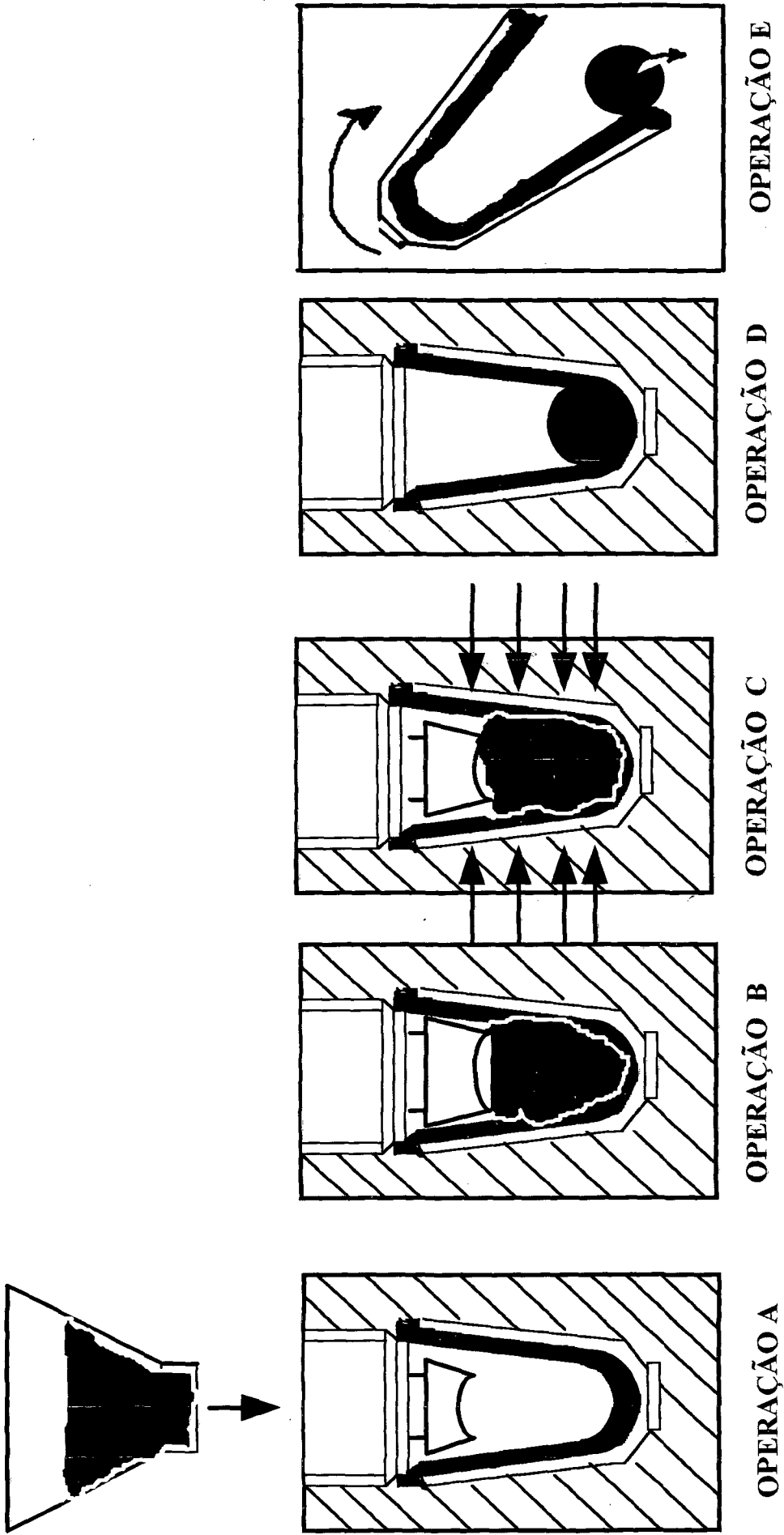


Figura 2.2 - Esquema do Sistema de Prensagem Isostático

2.5 - SINTERIZAÇÃO

Os materiais cerâmicos compactados quando aquecidos a temperaturas suficientemente altas iniciam reações que permitem a obtenção de produtos com propriedades mecânicas úteis e de interesse industrial.

O processo de sinterização consiste na remoção dos poros presentes na estrutura do material cerâmico, com retração dos componentes através da formação de ligações [2], [3].

A força motriz para ocorrer este fenômeno está relacionada com a redução da energia de superfície.

O processo de sinterização pode ser conduzido basicamente através de dois tipos:

I) Sinterização no estado sólido

II) Sinterização com presença de fase líquida.

Ambos mecanismos são importantes, no entanto a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina para uso industrial tem a sinterização com presença de fase líquida como principal forma.

O processo de sinterização, no estado sólido não será discutido neste trabalho, embora a quantidade e a qualidade de textos sobre este tema seja extenso [3], [18], [22], [25], [31].

O mecanismo de sinterização com presença de fase líquida é muito importante para a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina para uso industrial, pois a produção deste tipo de material faz uso de aditivos formadores de fase líquida em percentuais acima de 4% em peso (em muitos casos entre 2-10%).

2.5.1 - SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA (LIQUID PHASE SINTERING - LPS)

Do ponto de vista prático, a maior vantagem da sinterização por Fase Líquida é o grande aumento da velocidade de sinterização.

Na sinterização por LPS, o líquido deve ter alta capacidade de molhamento sobre os sólidos e capilares, buscando eliminar a porosidade e reduzir a energia interfacial do sistema, gerando altas taxas de densificação, sem a necessidade de uso de pressões externas. A sinterização dependerá da concentração do líquido, temperatura na qual inicia sua ação, granulometria das fase presentes e tempo de permanência nas temperaturas de processo [2].

O líquido também reduz a fricção partícula-partícula, auxiliando o rearranjo das partículas no início do mecanismo de densificação. A fase líquida consegue também a dissolução de partículas com formatos assimétricos como cantos e pontas, facilitando a aproximação das partículas sólidas e permitindo um empacotamento mais eficiente, com maior densificação.

O avanço da sinterização por fase líquida pode ser visto na figura 2.3 [3], onde o líquido está molhando a superfície do sólido, de modo a melhorar as características de sinterabilidade.

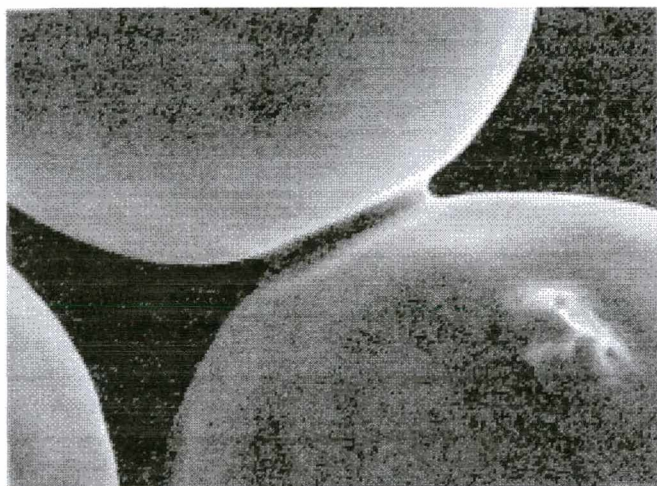


Figura 2.3 - Avanço da sinterização por fase líquida (GERMAN, 1984)

Mesmo trazendo benefícios ao processo de densificação, a presença de fase líquida deve ser analisada, pois itens como a formação de retículo cristalino fraco, segregação do fluxante no contorno de grão e segregação de fases podem ocorrer, apresentando características distintas da fase corindon.

Na produção de sinterizados, diversos mecanismos que ocorrem durante o processo podem gerar defeitos não desejáveis à microestrutura do produto.

Dentre os problemas encontrados no processo de sinterização por fase líquida, está a perda da forma estrutural devido à formação de um elevado percentual de fase líquida.

Os valores de solubilidade, viscosidade, difusividade são bastante complexos, especialmente porque as formulações apresentam matérias-primas e aditivos orgânicos com distintas propriedades.

Durante a sinterização ocorrem diversos fenômenos, dentre os quais: - remoção dos poros existentes na estrutura do corpo a verde; - retração e - desenvolvimento de ligações de alta resistência, chamados de “necks” de sinterização.

Na sinterização por fase líquida três pontos devem ser controlados [2], [3]:

- 1- Deve haver fase líquida presente no sistema na temperatura de sinterização
- 2- Deve haver bom molhamento do líquido sobre o sólido.
- 3- Deve haver alta solubilidade do sólido na fase líquida formada.

Outros itens importantes no processo de sinterização por fase líquida são:

- Tamanho de partícula do sólido moído;
- Grau de homogeneização das matérias-primas;
- Viscosidade do líquido formado e mobilidade em altas temperaturas.

Durante o aquecimento, à medida que a fase líquida vai sendo formada, as forças capilares buscam o contato nos pontos vazios e de alta concentração de defeitos causando um intenso fluxo de material. Este fluxo está dirigido, prioritariamente, para os poros existentes na estrutura [2], [4], [27].

A produção industrial de cerâmicas técnicas é realizada através da sinterização com presença de fase líquida. Na formulação destas cerâmicas, além da alumina, são adicionadas outras matérias primas, responsáveis pelo desenvolvimento da fase líquida, que irão recobrir as partículas do pó de alumina, causando uma densificação mais rápida em temperaturas reduzidas (quando comparadas as temperaturas necessárias para a sinterização no estado sólido).

A propriedade que o sistema apresenta, quando aquecido em altas temperaturas, de formar fase líquida é conhecida por molhamento (wetting). O molhamento ocorre dentro do sistema, e a fase líquida formada se distribui sobre as partículas sólidas.

A capacidade de molhamento de um líquido sobre um sólido pode ser entendido através das energias de superfície desenvolvidas entre os materiais.

Quando a tensão superficial do líquido é alta, este tende a forma esférica, formando ângulo com a superfície sólida maior que 90° , não recobrimo bem a superfície. Se o ângulo formado for menor que 90° , o líquido molha a superfície, sofrendo um bom espalhamento [2].

SEQUÊNCIA DE ESTÁGIOS:

Genericamente, a LPS é dividida em três estágios básicos, controladores da taxa de sinterização: rearranjo, dissolução/reprecipitação e coalescência [2], [3], [25].

Na prática existe dificuldade em quantificar cada etapa e a taxa de sinterização diminui à medida que o processo avança, ocorrendo diversos processos contínuos e simultâneos.

1) Rearranjo:

Inicialmente ocorre o aquecimento dos pós misturados até a temperatura de formação de fluxo viscoso líquido que molha o sólido.

A medida que a densidade do material sinterizado aumenta, as partículas sofrem rearranjos aumentando a resistência mecânica devido a grande ampliação dos pontos de contatos com as partículas vizinhas, até que a estrutura fique realmente com um empacotamento fechado.

As explicações para este fenômeno estão relacionadas com a força motriz gerada pelo aumento da pressão capilar, causado pelos seguintes fatores:

- Distribuição do tamanho das partículas
- Formato irregular das partículas
- Diferenças locais na densidade dos pós compactados
- Diferenças nas propriedades dos materiais.

A quantidade de fase líquida deve ser suficiente, na temperatura de sinterização, para iniciar a formação dos necks de contato, de modo a ocorrer molhamento e espalhamento, com penetração do líquido nos poros através da pressão capilar do fluxo viscoso líquido. Com a formação de fase líquida, ocorre uma rápida densificação inicial devido à forças capilares exercidas sobre as partículas sólidas pelo líquido. Nesta etapa pode ocorrer inchamento e/ou deslizamento de particulados. A eliminação da porosidade ocorrerá como forma do sistema minimizar a energia superficial. Durante a reorganização estrutural, o compactado responde como um sólido viscoso à ação capilar. Como consequência disto, a taxa de densificação decresce continuamente. O valor total da densificação obtido pela reorganização é dependente do total de fase líquida formada, do tamanho das partículas e da solubilidade do sólido no líquido. Normalmente partículas mais finas apresentam melhor rearranjo.

Densidade máxima (porosidade zero) é possível através do rearranjo se suficiente fase líquida estiver presente. O rearranjo inclui a formação de fase líquida, seguido pela difusão do líquido no retículo. Se a densificação por rearranjo for muito lenta, o efeito da solubilidade e da difusividade se tornam dominantes. Inicia-se então a dissolução do sólido nos centros de contato, ampliando o contato partícula-partícula.

2) Quando a etapa de rearranjo se torna pouco significativa no mecanismo de densificação, inicia o processo de dissolução do sólido nos centros de contato, ampliando muito o contato partícula-partícula. A segunda etapa de sinterização, conhecida por dissolução-reprecipitação, envolve a dissolução de regiões do material sólido em contato com o líquido. Neste fenômeno, pequenas partículas do sólido são solubilizadas pelo líquido e reprecipitadas sobre as partículas grandes.

Ocorre então o crescimento de grão através do consumo dos grãos menores. Este fenômeno ocorre pela grande variação do tamanho dos grãos. Como a solubilidade do grão varia

inversamente com seu tamanho, grãos pequenos apresentam maior solubilidade. Esta diferença na solubilidade estabelece um gradiente de concentração no líquido e o material é transportado de grãos pequenos para grãos grandes [2].

O processo tende a gerar poucos grãos grandes as custas de muitos grãos pequenos, razão pela qual a moagem e a curva de distribuição granulométrica são importantes.

A medida que aumenta o contato entre os grãos, a pressão da fase líquida na interface cresce.

A região solubilizada, formada prioritariamente pela fase líquida e pela fase sólida com afinidade pela fase líquida, tende a se transferir para outra região onde os grãos não estão sofrendo o mesmo nível de compressão. Este mecanismo corresponde a difusão da fase líquida seguida pela reprecipitação sobre o sólido que não está na área de alta pressão. Este mecanismo gera a formação de áreas multicomponentes, com altos gradientes de concentração.

Este mecanismo de transferência de massa aumenta a quantidade de pontos de contato entre as partículas, resultando numa aproximação física do pó compactado com retração significativa.

As taxas de dissolução do sólido diminuem à medida que a área de contato entre as partículas aumentam. Este fato é devido exclusivamente à redução da tensão efetiva na área de contato.

Isto ocorre pela maior solubilidade das partículas pequenas que são transferidas de uma região para outra, aumentando a densidade no contorno de grão e obrigando a estrutura a retrair para compensar os espaços que vão ficando despovoados. Além disso, o teor de MgO é importante para o controle do crescimento de grão e a microestrutura de produtos que visam alta resistência ao desgaste abrasivo devem apresentar controle do tamanho médio de grão pois o mecanismo de desgaste é acelerado quando a microestrutura apresenta incidência do fenômeno de crescimento de grão [29].

Na última etapa do processo de sinterização, quando os poros já estão fechados, a alta pressão da fase líquida transformada em fase vapor dentro destes poros, permite a continuidade do mecanismo de densificação com transferência de massa.

3) Na última etapa do processo de densificação ocorre o fenômeno conhecido por coalescência. Esta etapa inicia quando ocorre a formação de um esqueleto sólido de partículas, iniciando o fechamento dos poros abertos, com saída dos gases que estavam presentes durante as etapas iniciais. Nesta etapa, a sinterização é controlada pelo estado sólido.

A densificação neste estágio é lenta, necessitando de muita energia para que o processo ocorra. Esta etapa normalmente envolve o “Patamar de Sinterização”.

Em função da alta densidade já obtida, e do grande contato partícula-partícula, os mecanismos de difusão passam a ter grande importância [2], [7]. Nesta etapa, as propriedades obtidas pelo processo de sinterização podem ser degradadas, caso o material permaneça por longo tempo na temperatura de patamar. Durante a coalescência, ocorre a consolidação da rígida estrutura, com necks de ligação muito fortes, podendo ocorrer o crescimento de grão e coalescência de poros. Normalmente, o controle das etapas é feito através da avaliação do volume relativo da fração sólida, líquida e do total de poros.

Na LPS, o volume percentual de líquido define como a sinterização irá transcorrer.

Neste processo, duas condições de sinterização são consideradas:

- 1) A força motriz do processo é controlada completamente pela difusão da fase líquida.
- 2) A força motriz do processo é controlada pelo transporte de material através da interface controladora das reações.

Outro ponto importante é que a densificação é dependente do raio da partícula [16], [22]. Quanto menor o raio da partícula maior será a taxa de densificação e quanto maior a partícula maior será a distância de difusão do contato entre os grãos aos poros.

Quando avaliado o processo de sinterização em cerâmicas de alumina, com percentuais de fase líquida entre 4-10% em peso, percebe-se que a força desenvolvida no contato entre os grãos (resultado da fase líquida) tem efeito de exercer uma força normal compressiva no local de contato. Este mecanismo domina a densificação durante a etapa de precipitação do soluto.

Na continuação do processo de sinterização, os canais dos poros interconectados são comprimidos para formar poros fechados, com densidades que variam de 0,9 a 0,95 da densidade teórica.

Quando fala-se sobre mecanismos de sinterização estamos tratando de um tema vasto. As diferenças em níveis de pureza, composição e tipo de processamento se refletem nas características do produto. As condições de processo, tais como, temperaturas de sinterização, velocidades de aquecimento e resfriamento, granulometria dos materiais, geram características diferentes.

Por este motivo é importante definir as propriedades que o produto deve ter, para ser possível elaborar padrões para o processamento dos materiais.

Quando se analisa a microestrutura de uma cerâmica técnica em alta alumina, a concentração local dos dopantes apresenta um efeito muito forte sobre as características do Material.

Em regiões contendo pequena quantidade de vidro no contorno de grão, os poros se mantêm unidos ao contorno de grão e a distribuição de ângulos diédricos é baixa, em torno de 120° . Com um aumento no ângulo, a tendência dos poros é a separação do contorno de grão. Neste caso ocorre a presença de poros intersticiais.

Rossi e Burke [23] afirmam, em seus estudos, que o crescimento do grão é controlado pelos poros que irão se mover durante o processo de sinterização até que o compactado atinja uma densidade crítica, a partir da qual as reações interfaciais de dissolução/precipitação tornam-se controladoras do processo. Os dopantes têm ação tanto sobre as taxas de reação interfaciais como buscam a menor energia superficial.

A adição do MgO, juntamente com a presença de outros fluxantes (dopantes), conduz a uma microestrutura com distribuição de ângulos diédricos mais estreita. Isto leva a conclusão de que as energias no contorno de grão tendem a ser iguais. O MgO desta forma, tem um efeito de homogeneização na microestrutura de sinterização por fase líquida da alumina [11].

A presença de MgO aumenta a solubilidade do SiO_2 na alumina, levando a uma redução no nível de sílica livre no contorno de grão. A molhabilidade do MgO sobre a alumina está relacionada a sua mobilidade entre os contornos de grão e a fase vítrea intergranular, sendo que a distribuição homogênea da fase vítrea dificulta o crescimento de grão descontínuo. Isto leva a conclusão de que o MgO é um estabilizador de rede (quando no estado líquido).

O efeito de ancoramento “pinning” realizado pelo MgO, com redução da mobilidade do contorno de grão leva a uma menor tendência para a separação poro/grão, sendo este um ponto importante na proteção contra o crescimento de grão, gerado pela não uniformidade da formulação, má distribuição da fase líquida no processo e, principalmente, por diferenças de potencial que levam à segregação de materiais e formação de novas fases no processo de sinterização.

Com o que foi mencionado acima, pode-se concluir que o MgO é um estabilizador microestrutural, agindo no processo de sinterização por fase líquida.

As fases cristalinas são geralmente compostas por aluminossilicatos que contém os óxidos de Cálcio e Magnésio e que são identificadas por difração de Raios-X.

A fase vítrea formada pode ser vista através do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), e a forma como ela aparece dentro da microestrutura é importante, pois a quantidade e a composição de fases vítreas irão responder pelas características de resistência ao desgaste. Além da fase vítrea, também é necessário conhecer as fases cristalinas que podem ser nucleadas durante o processo de sinterização.

Analisando a sinterização, Kwon [24] observou que o processo de densificação corresponde ao escoamento viscoso em altas temperaturas, estando sujeito as forças capilares que realizam a difusão do material por todo o retículo. Durante este processo, a medida que a Temperatura cresce, aumenta a taxa de retração do material [25].

O mecanismo descrito assume a existência de espaços vazios e defeitos na estrutura.

Durante o aquecimento, a medida que a fase líquida vai sendo formada, as forças capilares buscam o contato nestes pontos vazios e de alta concentração de defeitos, causando um intenso fluxo de material. Este fluxo estará dirigido prioritariamente para os espaços vazios (poros) existentes na estrutura.

No caso de cerâmicas de alta alumina, utilizadas como elementos moedores, a qualidade da microestrutura está diretamente relacionada com o mecanismo de desgaste abrasivo/impacto.

sendo que a avaliação da microestrutura com o MEV permite a visualização do sistema de arrancamento de grãos.

Quando existe a segregação de fases, sejam elas vítreas ou cristalinas, nucleadas durante a etapa final do processo de sinterização e considerando que a microestrutura está fragilizada, é possível analisar como estão as características de resistência ao desgaste para os elementos de moagem.

Neste caso é importante a realização de ensaios para analisar o motivo desta segregação de fases, causadas principalmente pela sua elevada mobilidade em altas temperaturas, longos tempos de processamento e a tendências destas fases de se isolar em regiões, como por exemplo na região externa ao contorno de grão.

É importante observar que o desenvolvimento destas fases depende muito da composição utilizada na formulação da cerâmica de alta alumina, da temperatura de sinterização, da taxa de aquecimento e do tempo de patamar.

Na simulação, em laboratório, do processo de sinterização é possível isolar as condições e verificar os resultados apresentados pela microestrutura, analisando quais as principais fases que irão se desenvolver, e como isto ocorre.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental do trabalho foi realizada nas seguintes Instituições:

ELIANE REFRAATÓRIOS/CENTRO DE PESQUISA do Grupo ELIANE.

LABMAT, Universidade Federal de Santa Catarina - SC,

Laboratório da ALCOA em Poços de Caldas - MG,

CCDM - Universidade Federal de São Carlos - SP,

Centro de Tecnologia Cerâmica (CTC) em Criciúma - SC e

Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS.

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: Preparação e análise das Amostras; Sinterização e Caracterização do Material Sinterizado.

3.1 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS.

3.1.1 - ANÁLISES QUÍMICA/FÍSICA

Após a definição da formulação para realização do trabalho, foram realizadas análises de amostras representativas. As matérias-primas e percentuais podem ser vistos na tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Formulação utilizada na produção de elementos de moagem de alta alumina.

Nome da Matéria-Prima	Percentual (%) em peso	TIPO:
Alumina	90	MATERIAL BASE
Óxido de Magnésio	2	
Caulim	4	
Carbonato de Cálcio	4	
Ligante	1,5	ADITIVOS ORGÂNICOS (Sobrecarga)
Plastificante	0,7	
Anti-espumante	0,05	

Os lotes das matérias-primas utilizadas para a prova industrial foram separados, amostras foram coletadas e preparadas para realização da análise química (teores dos componentes e perda ao fogo) e análise física (densidade solta, área superficial e tamanho de partícula).

Os ensaios foram realizados pelo Centro de Pesquisa do grupo Eliane e pela ALCOA

Os resultados para a alumina [17] e aditivos de sinterização podem ser vistos nas tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.4a, colocadas a seguir:

Tabela 3.2 - Análise química e física da alumina.

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA	
Al ₂ O ₃ (%)	99,60	Dens. solta (g/cm ³)	0,9
SiO ₂ (%)	0,03	Área superficial (m ² /g)	0,8
Fe ₂ O ₃ (%)	0,03	Tamanho partículas	
Na ₂ O (%) (total)	0,17	D100 (µm)	422,0
		D90 (µm)	145,5
		D50 (µm)	95,1
		D10 (µm)	41,6

Análise química realizada por ICP (Induction Coupled Plasma)

Densidade solta feita pela Norma ASTM B-527-81

Distribuição do tamanho de partícula feita no granulômetro a laser (MALVERN)

Tabela 3.3 - Análise química e física do óxido de magnésio.

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA	
	MgO	Tam. partíc.	MgO
MgO (%)	92,8	D100 (µm)	95,2
Al ₂ O ₃ (%)	1,8	D90 (µm)	52,3
fundentes (%)	1,3	D50 (µm)	20,9
perda ao fogo (%)	0,3	D10 (µm)	2,5

Tabela 3.4 - Análise química e física do caulim

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA	
	Caulim	Tam. partíc.	Caulim
SiO ₂ (%)	44,4	D100 (µm)	32,1
Al ₂ O ₃ (%)	39,3	D90 (µm)	7,9
Fundentes (%)	1,7	D50 (µm)	3,9
Perda ao fogo (%)	13,3	D10 (µm)	2,1

Tabela 3.4a - Análise química e física do carbonato de cálcio

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA	
	CaCO ₃	Tam. Partíc.	CaCO ₃
SiO ₂ (%)	44,4	D100 (µm)	32,1
Al ₂ O ₃ (%)	39,3	D90 (µm)	7,9
Fundentes (%)	1,7	D50 (µm)	3,9
Perda ao fogo (%)	13,3	D10 (µm)	2,1

Dentre as matérias primas utilizadas, a alumina é o material que apresenta maior dificuldade para redução granulométrica. Os aditivos de sinterização correspondem a 10% da formulação e são importantes também para as características de fluidez da barbotina.

Na tabela 3.2 aparecem as indicações para o tamanho de partícula medida pelo analisador de partículas laser. Por exemplo, no caso da alumina o D100(µm) é igual a 422 µm. Isto significa

que 100% das partículas de alumina presentes na amostra testada estão abaixo de 422 μm . Na mesma tabela, a indicação D50 da alumina antes da moagem é igual a 95,1 μm .

Antes da moagem, foram realizados os ensaios granulométricos individuais das matérias-primas com o analisador laser e com peneiras malha 100 mesh (150 μm) e 325 mesh (44 μm).

O resultado mostra que o padrão de liberação de 0% (zero) na malha 400 mesh (37 μm) exigirá um processo de moagem eficiente, especialmente por se tratar de materiais de alta dureza.

A granulometria das matérias-primas antes do processo de moagem pode ser vista na tabela 3.5:

Tabela 3.5 - Granulometria das matérias-primas antes da Moagem

RETIDO PENEIRA	CAULIM	ALUMINA	CaCO ₃	MgO
#100 (125 μm)	0,2	3,9	0	0,1
#325 (44 μm)	6,0	88,6	0,4	18,1

Como é possível ver pela tabela 3.5, a granulometria de fornecimento da alumina apresenta mais de 88% de material retido em 44 μm .

3.1.2 - MOAGEM

Após a análise das matérias-primas foi feita a carga no moinho industrial dos lotes separados. O moinho industrial possui volume nominal de 12000 litros com capacidade de carga seca de 5500 kg, sendo adicionado 2900 litros de água, resultando uma barbotina com 37% de umidade. O restante da água, em torno de 300 litros, é adicionado, com os aditivos, no final da moagem. A rotação do moinho foi ajustada para 20 RPM, correspondendo a 60% da velocidade crítica [15].

O ensaio de moagem buscou quantificar a redução granulométrica dos agregados da alumina, e dos aditivos, em função do tempo de moagem. Além disso, avaliou-se o comportamento reológico da barbotina (fluidez e densidade) no decorrer do processo.

A distribuição do tamanho das esferas no moinho industrial pode ser vista na tabela 3.6:

Tabela 3.6 - Distribuição das esferas utilizadas como carga moedora.

DIAMETRO (mm)	PERCENTUAL(%)
60	10
50	20
40	20
30	30
20	20

Pode-se ver que a distribuição das esferas utiliza um alto percentual de esferas pequenas. A razão para o uso das esferas pequenas está relacionado com o baixo resíduo de liberação desta barbotina. Por serem esferas de pequeno diâmetro, o ângulo de fechamento entre as esferas é baixo, permitindo chegarmos a resíduos de 0% na malha 400, resíduos estes que não seriam obtidos mesmo com um grande aumento do tempo de moagem caso não tivéssemos um empacotamento adequado dentro da carga moedora de esferas.

Esta distribuição foi obtida depois de um período de testes, onde se avaliou o tempo de moagem, resíduo, consumo elétrico e desgaste das esferas e se chegou a melhor condição de trabalho. A cada 4 meses é realizado a classificação das esferas, para ser refeita a distribuição. Semanalmente é feita a reposição da carga de esferas.

Durante a moagem foram coletadas amostras para avaliação do resíduo, densidade e fluidez nos intervalos de tempo de 8/16/23/24/48/96 e 230 horas de moagem.

Para cada intervalo de moagem foram retirados 25 kg (base seca, em torno de 40 kg de barbotina) de amostra do moinho para avaliação.

As amostras foram então aditivadas (Ligante, Plastificante e Antiespumante), conforme processo industrial padrão e homogeneizada por 60 minutos no tambor plástico de laboratório de 40 litros, com 5 kg de esferas pequenas de alta alumina como elementos de dispersão.

O tempo padrão de moagem é inferior a 24 horas, quando o resíduo apresenta 0% retido na malha 400 mesh.

Após o tempo padrão de moagem de 24 horas, foi retirado do moinho industrial 400 kg de barbotina para a continuidade do teste em um moinho de volume nominal de 500 litros com a mesma distribuição de esferas do moinho industrial e com a rotação de 29 RPM, 60% da velocidade crítica.

O moinho de 500 litros foi utilizado para realizar os testes de moagem de 48 horas, 96 horas e 230 horas, quando foi então parado o teste.

Durante a moagem foi feito o acompanhamento da densidade da barbotina e da velocidade de escoamento (Fluidez) em copo Ford nº 4.

As amostras foram enviadas para a ALCOA e UFRGS para que fosse realizada a análise granulométrica da barbotina no analisador de partículas e nas peneiras #325 e # 400 mesh.

3.1.3 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A) GRANULOMÉTRIA COM ANALISADOR LASER

Foi utilizado um equipamento MALVERN, o qual analisa partículas suspensas em um meio líquido que circulam por uma célula colocada no caminho de um feixe de laser colimado e monocromático, de 18 mm de diâmetro, chamado de feixe analisador. Norma ALCOA 368 1890 03 03. À medida que o material flui através do feixe analisador, ocorrem espalhamentos instantâneos do laser cujos ângulos são inversamente proporcionais ao tamanho das partículas, que são registradas por múltiplas leituras do detector. Com isto se constrói uma matriz do espalhamento.

A diferença entre a intensidade do laser original emitido e a que chega ao detector sem sofrer desvio é utilizada para determinar a concentração ideal da amostra (obscuração).

Com isto é possível construir a curva de moagem, determinando o tamanho médio das partículas com o avanço do processo de moagem.

Com os resultados obtidos, foi possível realizar ensaios comparativos entre este método, mais sofisticado e que utiliza feixes de laser, com os ensaios utilizando peneiras nas malhas #325 mesh (44 μm) e #400 mesh (38 μm), ensaios simples e rápido.

B)- RESÍDUO EM PENEIRAS 325 E 400 MESH

Assim como no analisador de partículas MALVERN, foi também determinado os resíduos de moagem em peneiras para cada intervalo de moagem. A amostra é colocada dentro do picnômetro para medição da densidade da barbotina (g/cm^3), conforme norma interna da Eliane Refratários - DT 012.

A seguir, a barbotina com massa e umidade conhecida é colocada na peneira e passado água corrente. Após a lavagem, quando a água esta saindo sem turvação, o material é retirado da peneira e colocado para secar.

O cálculo do resíduo é feito com a seguinte expressão:

$$\text{RESÍDUO \%} = \frac{\text{Massa do resíduo seca}}{\text{Massa de barbotina} \times (1 - \text{H}_2\text{O na barbotina})} \times 100 \quad (1)$$

3.1.4 - DENSIDADE APARENTE

As medidas de densidade foram realizadas com picnômetro. O material é colocado dentro do picnômetro com massa aferida e volume padrão. Norma Interna da Eliane Refratários - DT 010.

O excesso de barbotina sai pelo orifício. O frasco deve ser limpo e seco externamente para então ser pesado. O cálculo da densidade é realizado da seguinte forma:

$$\text{DENSIDADE APARENTE} = \frac{\text{Massa da Barbotina (g)}}{\text{Volume Padrão do Picnômetro (cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

3.1.5 - FLUIDEZ

As medidas de fluidez foram realizadas com copo FORD número 4, avaliando o tempo de escoamento da barbotina, sem que ocorresse a quebra do fio. Este ensaio foi realizado segundo a norma interna da Eliane Refratários - DT 011. O tempo de escoamento é medido em segundos, fornecendo um valor comparativo do comportamento reológico da barbotina.

3.1.6 - SECAGEM

Após a homogeneização com os aditivos orgânicos, as amostras foram colocadas em bandejas metálicas onde foram secas lentamente, para não degradar os aditivos, em temperatura de 70°C.

Após as amostras estarem com a umidade residual inferior a 2%, o material foi retirado das bandejas para ser desagregado e peneirado na malha 16 mesh.

3.1.7 - ATOMIZAÇÃO.

A carga do moinho industrial, após 24 horas de moagem foi aditivada. Após 60 minutos de homogeneização, já com o resíduo zero na malha 400 mesh, a barbotina foi descarregada direto para a vasca aérea sendo imediatamente atomizada.

Com isto, foi possível comparar o material moído por 24 horas atomizado e o material moído por 24 horas seco e desagregado, permitindo avaliar a influência dos processos.

Do pó atomizado foram separados 400 kg de material para realização de ensaios de prensagem.

3.1.8 - PRENSAGEM

Na parte experimental da dissertação foram realizados diversos ensaios de compactabilidade.

Basicamente os ensaios podem ser divididos em dois grupos:

A) ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO EM PRENSA DE LABORATÓRIO.

Com as amostras de material moído, secas e desagregadas, foi feito o peneiramento na malha 28 mesh, O material passante foi homogeneizado e foram prensados os corpos de prova.

A matriz de testes criada foi então a seguinte:

Tempos de moagem: 8/16/24/48/96/230 horas, mais a amostra com 24 horas de moagem atomizado, que é o padrão de processo, para realização dos ensaios de comparação.

Para todas estas variações foram prensados corpos de prova com as seguintes pressões de compactação:

5,0 MPa / 15,0 MPa / 25,0 MPa.

Para cada condição, foram prensados 50 corpos de prova com as dimensões 50x20x5 mm.

Isto gerou um total de 1200 corpos de prova prensados.

Os corpos de prova foram secos (estufa a 110°C por 24 horas), pesados e realizado o ensaio de determinação da densidade a verde por imersão em mercúrio, conforme norma da Eliane Refratários - DT 008.

Para avaliação da retração linear, os corpos de prova foram medidos com paquímetro e micrômetro.

Foram também prensados cilindros padrões, com as dimensões de 9 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento, para os testes físicos de dilatométrica e termogravimetria.

B) ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA.

Dos 400 kg de material atomizado que foi separado para os testes, foi feita a análise granulométrica, cujo resultado pode ser visto na tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Granulometria do pó atomizado padrão

# mesh	PADRÃO (%)
48	4.5
60	9.8
100	57,7
150	16.4
250	8.1
finos	3.5
d. solta (g/cm ³)	1,10
umidade (%)	0,4

Com o pó atomizado dentro das condições padrões de processo, foram prensadas esferas diâmetro 30/40/50 e 60 mm, os quatro diâmetros de produção, conforme tabela 3.8:

Tabela 3.8 - Quantidade de esferas prensadas por diâmetro.

PRESSÃO (MPa)	30 mm	40 mm	50 mm	60 mm
45	180			
50 (Padrão)	180	100	100	100
55	180			

A esfera diâmetro 30 mm foi avaliada quanto a compactabilidade e densificação a verde para o pó atomizado padrão versus pressão isostática de compactação (45, 50 e 55 MPa), Tabela 4.4 e Figura 4.6. A umidade do pó atomizado variou entre 0,4 e 0,9%.

Estando todos os corpos de prova prontos, partiu-se para a realização da segunda etapa do trabalho que corresponde aos ensaios de sinterização.

3.2 - SINTERIZAÇÃO

A segunda etapa do trabalho consistiu na realização de ensaios de sinterização.

3.2.1 - SINTERIZAÇÃO EM FORNO INDUSTRIAL

Nesta etapa foram realizadas testes de sinterização para os diferentes tempos de moagem e pressões de compactação nas condições normais de processo industrial, com temperatura de patamar constante, variando-se o tempo total de sinterização (Ciclo rápido e Ciclo lento) e o tempo de patamar.

Os corpos de prova foram sinterizados no forno industrial da Eliane Refratários, com temperatura de termopar indicando 1620°C e a temperatura sob a carga de esferas de alta alumina, medida com pirômetro ótico, de 1560°C.

O CICLO RÁPIDO de sinterização foi realizado com tempo de patamar de 7 horas, com ciclo total de 22 horas de injeção de gás.

O CICLO LENTO de sinterização foi realizado com tempo de patamar de 9 horas, com ciclo total de 28 horas de injeção de gás.

Nestas queimas foram colocadas corpos de provas referentes aos seguintes testes:

- Tempo de moagem (conforme item 3.1.2)
- Pressão de compactação (conforme item 3.1.8) isostática e em prensa de laboratório.

Os corpos de prova foram sinterizados próximos uns dos outros, na parte superior do carro e sempre na mesma posição.

Após a sinterização, os corpos de prova foram pesados, medidos e foram realizados os ensaios de determinação da absorção da água, porosidade e densidade.

Os resultados do ciclo lento de sinterização são comparados com os resultados do ciclo rápido.

3.2.2 - SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE LABORATÓRIO

Nesta etapa foram realizadas testes de sinterização com diferentes tempos de moagem e pressões de compactação, simulando queimas em forno de laboratório, variando temperatura de patamar, tempo total de sinterização (ciclo lento e ciclo rápido) e variando tempo de patamar.

Estes testes permitiram avaliar os seguintes parâmetros:

- Temperatura de sinterização. Qual a temperatura para ocorrer a completa densificação do material em alta alumina?
- Tempo de patamar. Qual deve ser o tempo de patamar e quais são os efeitos deste sobre a microestrutura e propriedades da alumina?
- Velocidade de aquecimento. Qual o efeito da velocidade de aquecimento sobre a microestrutura e as propriedades finais do produto. Qual o real limite do processo para a redução do tempo de sinterização?

Através destes parâmetros e testando amostras com diferentes tempos de moagem, (maior tempo de moagem significando menor tamanho de grão e maior sinterabilidade), diferentes pressões de compactação (significando maior densificação a verde), buscou-se analisar qual é o efeito de cada um destes parâmetros na otimização do processo produtivo de cerâmicas especiais em alta alumina.

Na primeira etapa do item 3.2.2, foi realizada a avaliação da temperatura versus características de densificação.

Com os corpos de prova dos diversos tempos de moagem e prensados nas diferentes pressões de compactação (de 5 a 25 MPa) foi realizada a sinterização nas seguintes temperaturas:

1000°C/1100°C/1200°C/1300°C/1400°C/1500°C/1550°C/1600°C.

O ciclo de aquecimento pode ser visto na Tabela 3.9 e na figura 3.1:

Tabela 3.9 - Condições de aquecimento para os ensaios de laboratório.

CICLO	Taxa 1 (°C/min)	FAIXA 1 (°C)	Taxa 2 (°C/min)	FAIXA 2 (°C)	Taxa 3 (°C/min)	FAIXA 3 (°C)	Total (min)
RÁPIDO	20	20/800	5	800/1300	3	1300/1600	239
LENTO	5	20/800	2	800/1300	1	1300/1600	706

Obs: Após o ciclo de aquecimento, foi realizado o tempo de patamar isotérmico (0/2/7 ou 12 horas). O resfriamento foi feito ao natural, levando em torno de 8 horas para chegar aos 200°C, temperatura de abertura do forno.

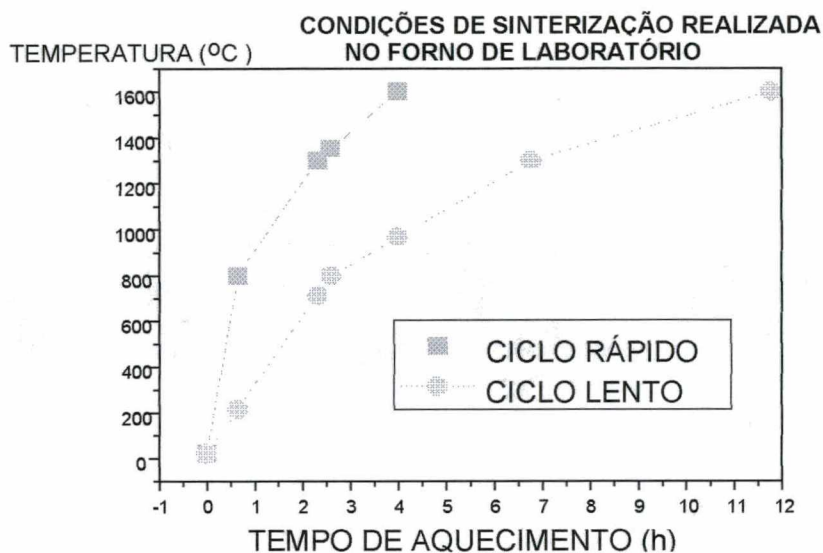


Figura 3.1 - Ciclos de aquecimento para os ensaios de sinterização em laboratório.

Os tempos de patamar isotérmico testados foram os seguintes:

Para as temperaturas de 1000/1100/1200/1300 e 1400°C foi realizado a sinterização com ciclo lento e somente um patamar isotérmico fixo de 2 horas, resultando em 5 queimas.

Para as temperaturas de 1000/1100/1200/1300/1400 e 1500°C foi realizado a sinterização com ciclo rápido e somente um patamar isotérmico fixo de 2 horas, resultando em 6 queimas.

Para as temperaturas de 1500/1550 e 1600°C, foi realizado a sinterização com ciclo lento com todos os tempos de patamar isotérmico (0/2/7 e 12 horas), resultando em 12 queimas.

Para as temperaturas de 1550 e 1600 °C foi realizada a sinterização com ciclo rápido com todos os tempos de patamar isotérmico (0/2/7 e 12 horas), resultando em 8 queimas.

No total foram realizadas 31 queimas, permitindo a montagem de um perfil bastante amplo do comportamento de materiais em alta alumina quando submetidos ao processo de sinterização.

A parte experimental foi realizada nos fornos Thermolyne do LABMAT e Lindberg da ALCOA.

A associação dos ensaios de tempo de moagem e pressão de compactação com os ensaios de sinterização, que envolveram temperaturas de sinterização, curvas de aquecimento e tempos de patamar, permitiram analisar a influência de cada um destes parâmetros, relacionando os resultados através da retração linear, densidade aparente, porosidade aparente, microdureza Vickers, perda ao fogo e absorção da água, todas elas propriedades importantes para a característica do produto final.

3.2.3 - SINTERIZAÇÃO DE ESFERAS INDUSTRIAIS EM FORNO DE LABORATÓRIO

Nesta etapa foram realizados os testes de sinterização em laboratório, utilizando o ciclo rápido de aquecimento, com temperatura final de 1600°C e variando o tempo de patamar para avaliação do avanço da sinterização em esferas diâmetro 30 e 60 mm.

A avaliação do material sinterizado foi realizada através dos ensaios de densidade, microdureza e microscopia eletrônica, comparando os resultados da parte mais externa da esfera (periferia) com o centro da esfera, para avaliar o estágio e velocidade de sinterização em função do diâmetro.

Foram realizados ensaios com tempos de 0 / 2 / 3 / 3,5 / 4 e 5 horas de patamar.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

Esta etapa consistiu na realização dos testes de avaliação do material pós sinterização.

Com os resultados obtidos foi possível descrever as características, propriedade e controles mais importantes para a produção de produtos sinterizados em alta alumina.

Os diversos métodos utilizados para esta avaliação são os seguintes:

3.3.1 - DENSIDADE POR IMERSÃO EM MERCÚRIO

Teste usado para determinação da densidade aparente do material, podendo ser utilizado tanto para a determinação da densidade nas amostras sinterizadas em baixas temperaturas e que apresentam grande porosidade, assim como para as amostras sinterizadas em altas temperaturas e onde a absorção da água e porosidade são praticamente zero [30].

Considerando que o mercúrio não penetra nos poros abertos, este teste mostra a real densificação alcançada pelo material durante a sinterização.

O cálculo é feito da seguinte forma:

- 1- Medir a temperatura do mercúrio para correlacionar com a sua densidade.
- 2- Pesar o corpo de prova em balança com resolução de 0,01 g (no mínimo).
- 3- Colocar o recipiente contendo mercúrio sobre a balança.
- 4- Colocar o corpo de prova sobre o mercúrio.
- 5- Com o sistema, pressionar o corpo de prova para este ficar totalmente imerso no mercúrio e proceder a pesagem.

O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\text{Densidade do corpo de prova} = \frac{\text{Densidade do Hg na T. do teste} \times \text{Massa do corpo de prova}}{\text{Massa do corpo de prova imerso no mercúrio}} \quad (3)$$

A densidade do mercúrio em função da temperatura pode ser vista na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Variação da Densidade do Mercúrio com a Temperatura.

Temp. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temp. (°C)	Densidade (g/cm ³)
20	13,5458	28	13,5262
21	13,5434	29	13,5238
22	13,5409	30	13,5213
23	13,5385	31	13,5189
24	13,5360	32	13,5164
25	13,5336	33	13,5140
26	13,5311	34	13,5116
27	13,5287	35	13,5091

3.3.2 - RETRAÇÃO LINEAR

O ensaio de retração linear consiste num teste simples, mas importante no controle de processo. Para a realização dos ensaios foi necessário a utilização de paquímetro e micrômetro. Através da avaliação da retração linear é possível acompanhar em que estágio está o processo de sinterização. À medida que o material densifica, sua porosidade diminui e a densidade aumenta. Com os ensaios de retração linear é possível comparar densificação do material após a sinterização com a densidade do material a verde, analisando o efeito da pressão de compactação, temperatura de sinterização, tempo de patamar e tempo de moagem.

Os ensaios de retração foram realizados segundo a norma interna da Eliane Refratários - DT 022. É importante destacar que a retração não é constante em todas as dimensões, apresentando um valor mais elevado na direção perpendicular a força de compactação.

3.3.3 - MICRODUREZA.

A microdureza é uma propriedade intrínseca do material e difícil de ser definida, mas corresponde a resistência do material a penetração de um corpo duro que irá marcar sua superfície.

Para os ensaios foi utilizado a microdureza Vickers, adequada para cerâmicas de alta dureza.

O objetivo deste ensaio foi avaliar e correlacionar as características de microdureza do material frente ao processo de sinterização nas diferentes temperaturas, relacionando estes dados com o processamento a que a cerâmica foi submetida.

A literatura [18] afirma que os materiais sinterizados produzidos a partir de grãos finamente divididos apresentam uma dureza superior aqueles com granulometria grosseira.

Com a realização dos testes de moagem foi possível quantificar e avaliar esta influência, e definir qual é a temperatura adequada para pré-sinterizar um material que será posteriormente usinado na forma de peças especiais para depois ser sinterizado até o estágio final.

Para peças que serão posteriormente trabalhadas, na forma de usinagem, é importante o conhecimento da Retração Linear e Microdureza.

É conhecido que a resistência ao desgaste abrasivo está relacionada com a microdureza do material. Por esta razão, a microdureza serve como um parâmetro no controle de qualidade, caracterizando a porosidade do material, assim como variações no tamanho de grãos [18], [29].

Elementos de moagem que apresentam uma microestrutura contendo grãos pequenos e uniformes apresentam valor superior de microdureza e de resistência ao desgaste quando comparadas com microestruturas que apresentam crescimento de grãos e grande quantidade de fases vítreas.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados nos corpos de prova para as diferentes condições de queima e tempo de moagem.

Em valores de baixa microdureza, a carga utilizada foi menor, trabalhando sempre com a carga de indentação dentro de uma região onde a microdureza não varie para diferentes cargas aplicadas. Assim, para corpos de prova sinterizados a 1000°C a carga de indentação utilizada foi de 50 gf, enquanto para temperaturas de sinterização de 1600°C foi utilizada carga de 500gf.

O ensaio de microdureza permitiu acompanhar com precisão a evolução da sinterização, sendo um ensaio rápido e cuja dispersão dos resultados oscilou na faixa de 20%.

O teste de microdureza Vickers é feito através da medida da diagonal da pirâmide que fica impressa no corpo de prova após a remoção da carga.

O tempo de impressão ou aplicação da carga é padrão para cada tipo de material e nível de dureza. Nos ensaios realizados com o material em alta alumina foi utilizado tempo de 15 segundos.

O cálculo utilizado para a microdureza Vickers é o seguinte:

$$HV = \frac{1,8544 \times P}{d^2} \quad (4)$$

onde:

P é a carga em gramas para a determinação da microdureza

d é o valor médio da diagonal.

Normalmente a simbologia para o resultado do teste é apresentada da seguinte forma:

1200HV0.5, que significa microdureza de 1200 Vickers para uma carga aplicada de 500 gramas.

As medidas de Microdureza para os corpos de prova de alta alumina sinterizados foram feitas no equipamento marca SHIMADZU do LABMAT.

Para cada corpo de prova foram feitas no mínimo 10 medidas.

A preparação do corpo de prova consistiu no polimento do corpo de prova para nivelamento da superfície. As medidas de microdureza foram feitas em diversos pontos da superfície da peça.

3.3.4. - DILATOMETRIA /TERMOGRAVIMETRIA

Foram realizados ensaios dilatométricos e termogravimétricos para avaliar o efeito do ciclo térmico e o comportamento dos materiais cerâmicos em alta alumina durante o processo de sinterização.

A dilatação e a retração são importantes pois mostram as mudanças que o material sofre a medida que a temperatura aumenta.

A análise térmica diferencial permite identificar as transformações através da avaliação de picos exotérmicos ou endotérmicos, os quais ocorrem em temperaturas definidas, tornando possível identificar qual modificação físico-química está acontecendo.

Os ensaios de dilatometria buscaram quantificar as seguintes relações:

- Velocidade de aquecimento x comportamento dilatométrico.
- Temperatura x comportamento dilatométrico
- Condição de moagem x comportamento dilatométrico.

A termogravimetria foi realizada com o objetivo de determinar em que temperatura ocorre o início de combustão dos aditivos orgânicos e qual a temperatura onde a combustão é máxima, qual o efeito sobre a microestrutura, permitindo que cada uma das reações se processe da melhor forma. A saída do material orgânico da estrutura é uma das etapas críticas no processo.

Com a realização dos ensaios de dilatometria e termogravimetria, foi possível acompanhar o processo de sinterização, comparando diferentes graus de moagem, curvas de sinterização e velocidades de aquecimento.

As amostras dos diferentes tempos de moagem foram prensadas na forma de cilindros com as dimensões de 9 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento.

A temperatura limite de ensaio foi de 1600°C.

As condições de sinterização são mostradas na tabela 3.11 e na figura 3.2.

Tabela 3.11 - Condições de Sinterização nos ensaios dilatométricos

CICLO	Taxa 1 (°C/min)	FAIXA 1 (°C)	Taxa 2 (°C/min)	FAIXA 2 (°C)	Taxa 3 (°C/min)	FAIXA 3 (°C)	Total (min)
RÁPIDO	2,5	20/500	25	500/1600	-	-	236
LENTO	2,5	20/1000	1,6	1000/1400	0,8	1400/1600	892

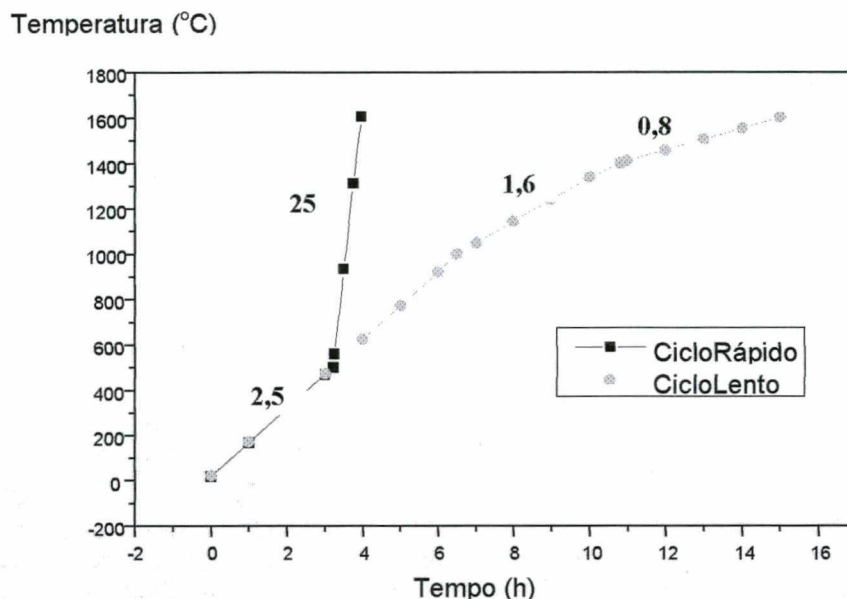


Figura 3.2 - Curvas de Aquecimento utilizadas nos ensaios dilatométricos.

3.3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/ DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização microestrutural foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), preparando-se as amostras por fratura, polimento com pasta de diamante, ataque térmico e recobrimento com ouro.

O objetivo na realização da microscopia eletrônica foi avaliar o tamanho dos grãos, a porosidade da microestrutura e quantidade de fases vítreas envolvendo as partículas de alumina em função do processo de sinterização.

Aliado à microscopia eletrônica, foram realizadas análises por difração de Raios-X visando a detecção e identificação de fases presentes nas amostras sinterizadas, buscando relacionar as estruturas formadas com o processamento ao qual o material foi submetido.

3.3.6. - DESGASTE ABRASIVO

Os testes de desgaste abrasivo foram feitos com esferas diâmetro 30 mm, utilizando o método da perda de massa em moinho de laboratório, segundo ensaio normalizado pela Eliane Refratários - DT 038. O ensaio é realizado em moinho de laboratório com volume útil de 5000 ml, 3000g de esferas de alumina, 1500 ml de água e 1000 g de alumina calcinada A1 da ALCOA. Os moinhos

operam com rotação constante, sendo que as esferas são pesadas e o desgaste total é avaliado após 500 horas de moagem.

As esferas são limpas, removendo-se o resíduo de alumina, e secas em estufa a 110°C durante 24 horas. Após resfriarem, as esferas são pesadas e a perda de massa pode ser calculada:

$$\text{Perda de Massa \%} = \frac{(\text{Massa inicial das esferas} - \text{Massa final das esferas})}{\text{Massa inicial das esferas}} \times 100 \quad (5)$$

As amostras testadas foram sinterizadas em forno industrial, no ciclo lento e ciclo rápido.

A resistência ao desgaste é a principal propriedade que se busca na produção de elementos moedores e revestimentos para moinhos em alta alumina.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados conforme a seqüência experimental, iniciando com os resultados da preparação dos materiais para os testes de sinterização que incluem: testes de moagem da barbotina; prensagem de corpos de prova e medidas de densidade a verde.

Após, serão apresentados os resultados das experiências de sinterização, onde serão discutidos os resultados dos ensaios de sinterização industrial (ciclo lento e ciclo rápido) e os ensaios realizados no forno de laboratório.

4.1. - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1. - MOAGEM E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na primeira parte dos resultados, são colocados os valores do acompanhamento da moagem de alta alumina utilizando o analisador granulométrico laser e as peneiras 325 e 400 mesh.

A figura 4.1 mostra a evolução da distribuição do tamanho de partícula utilizando o equipamento MALVERN com o tempo de moagem variando de 8 a 230 horas, para a formulação padrão da barbotina de alta alumina. Nesta figura estão colocados os valores de D90, D50 e D10.

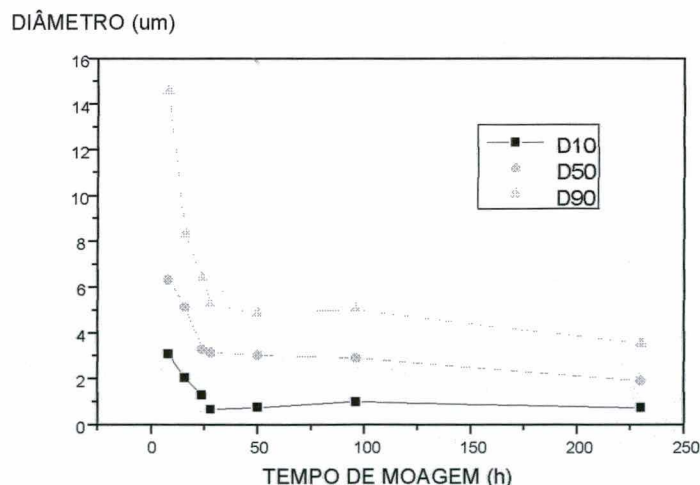


Figura 4.1 - Evolução do diâmetro de partícula acumulado (D90/D50 e D10) com o tempo de moagem.

Os dados referentes à curva de moagem no analisador do tamanho de partículas a laser podem ser visto na Tabela 4.1 junto com os resíduos nas peneiras 325 e 400 MESH.

Tabela 4.1 - Curvas de Moagem da Barbotina de Alta Alumina

TEMPO DE MOAGEM (h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	peneira #325 (44 μm) %	peneira #400 (38 μm) %
8	3,09	6,34	14,54	0,70	1,70
16	1,74	4,02	9,18	0,15	0,32
24	1,29	3,29	6,36	0,08	0,02
48 *	0,76	3,04	4,87	0	0
96 *	0,72	2,90	5,01	0	0
230 *	0,98	1,93	3,53	0	0,02

***Continuação dos ensaios em moinho semi industrial, com volume nominal de 500 litros. Umidade da barbotina: 37%**

Analisando a tabela 4.1 vemos que o efeito do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica é muito pronunciado no início do processo, onde está ocorrendo a quebra dos aglomerados. À medida que os aglomerados são rompidos, ocorre uma redução na eficiência do processo. A ruptura dos cristais de alta densidade é um processo que dificilmente ocorre.

Quando a moagem for mantida por longos períodos, é possível que através de impactos e fraturas sucessivas se consiga romper regiões com defeitos cristalográficos ou polir a superfície do cristal primário, os quais resultarão em material com maior área superficial. No caso da alumina este fenômeno é lento e difícil de ser executado.

A tabela 4.1 mostra valores importantes para as taxas de redução granulométrica. Por exemplo, no caso de D50 entre 8 e 16 horas houve uma redução próxima a 35% no tamanho de partícula (de 6.34 para 4.02 μm) para 100% a mais no tempo de moagem.

Entre 16 e 24 horas, a redução foi superior a 15% (de 4,02 para 3,29 μm). Já entre 24 e 48 horas (de 3,29 para 3,04 μm) os ganhos na redução granulométrica são pouco pronunciados (em torno de 7%), apesar do aumento de 100% no tempo de moagem.

Industrialmente, um equipamento com a carga moedora e rotação adequada terá um tempo de moagem na faixa de 18-28 horas, dependendo, é claro, da dureza do aglomerado, que é uma das propriedades que deve ser controlada pelo fornecedor de alumina.

No processo de moagem realizado na Eliane Refratários, o padrão para liberação da barbotina foi desenvolvido após realização de diversos ensaios, definindo que o D50 deve estar entre 3 e 4 μm . Nesta condição, pela distribuição modal, a massa de alta alumina apresentará alta reatividade.

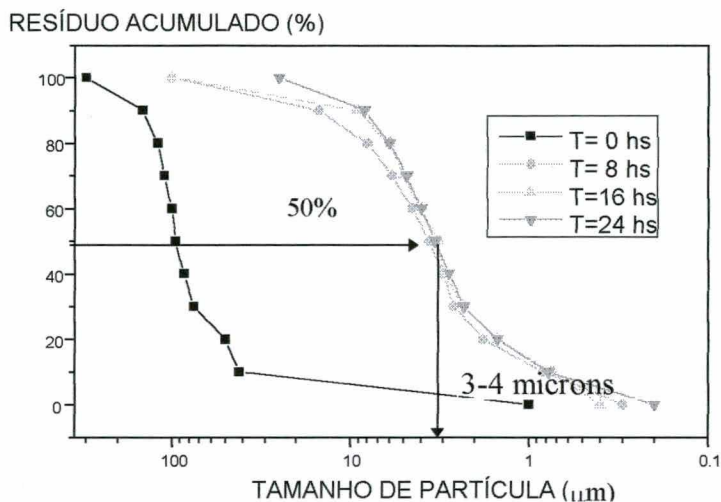


Figura 4.2 - Evolução do resíduo acumulado com o tempo de moagem.

Pelo acompanhamento da tabela 4.1 e das figuras 4.1 e 4.2, pode-se concluir que o tempo adequado para a moagem da barbotina cerâmica, com 90% de alumina, está na faixa de 24 horas. Este padrão foi obtido pela análise de diversos ensaios de moagem industrial. Além disso, foi verificado que maiores tempos de moagem significarão um custo elevado, sem trazer benefícios práticos e não se justificando industrialmente.

Por estes resultados é possível ver que depois do cristal primário de alumina ser obtido, novas fragmentações são difíceis de ocorrer.

Outro ponto que deve ser analisado é o comparativo entre o resultado da granulometria feita com o analisador laser e o resultado obtido com a peneira malha 400 mesh ($37 \mu\text{m}$).

Por exemplo, para 8 horas de moagem, 90% das partículas estão abaixo de $14,5 \mu\text{m}$, enquanto para o ensaio com a peneira malha 400 mesh, 98,3% estão abaixo de $38,0 \mu\text{m}$.

No caso do tempo de moagem igual a 24 horas, 90% das partículas estão abaixo de $6,3 \mu\text{m}$, enquanto para o ensaio com a peneira malha 400 mesh, 99,98% estão abaixo de $38 \mu\text{m}$. Ou seja, uma análise reflete que 10% do material é maior do que $6,3 \mu\text{m}$, enquanto o outro teste mostra que somente 0,02% é maior do que $37,0 \mu\text{m}$.

Estas comparações são importantes, pois indicam que os resultados obtidos com a malha 400 mesh são significativos, mostrando que o material moído a úmido que não apresente resíduo na malha 400 mesh estará com uma distribuição granulométrica com D90 inferior a $10 \mu\text{m}$, o que

significa uma distribuição granulométrica adequada para o processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina.

Neste caso, para uma distribuição com D90 igual a 10 μm , o D50 será em média inferior a 5 μm .

Durante a moagem foi realizado também o acompanhamento da densidade e fluidez da barbotina. Os resultados são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Acompanhamento do teste de moagem

Tempo de Moagem (h)	Densidade (kg/m^3) x 1000	Fluidez (s)
8	1,70	NM
16	1,75	26
23	1,81	18
24	1,82	18
48	1,80	29
96	1,73	45
230	1,59	NM

Obs: NM- Não foi possível realizar medição. O material apresentava baixíssima fluidez

Destes resultados podemos ver que na etapa inicial de moagem as matérias primas não estão bem dispersas e o empacotamento das partículas, das diversas matérias-primas, ainda é baixo. Nesta etapa a barbotina apresenta um comportamento reológico pseudoplástico, conforme ensaios realizados pela ALCOA. A medida que o processo de moagem avança, os aglomerados vão sendo fraturados em partes menores, de modo que o meio líquido tende a recobrir toda a superfície, aumentando a coesão e, conseqüentemente, aumentando a densidade da barbotina.

Quando o meio vai se tornando mais homogêneo, com os grãos primários de alumina apresentando grande contato com os grãos finos de caulim, óxido de magnésio e carbonato de cálcio, todos bem molhados pela água, aumentando significativamente a fluidez. Neste ponto se verifica a transição do comportamento reológico da barbotina para Newtoniano.

Longos tempos de moagem tendem a inverter o processo.

A explicação para estes fenômenos não foi objetivo deste trabalho, mas destacamos alguns fatores que julgamos importantes:

- (i) longos tempos de processo de moagem pode causar a absorção de ar pela barbotina, emulsionando o sistema e reduzindo a densidade;
- (ii) a quebra dos aglomerados pode significar a liberação de uma grande quantidade de sódio que estava ocluso. Este íon sódio, que pode estar na forma de óxido de sódio (Na_2O), carbonato de

sódio (Na_2CO_3) ou fluoreto de sódio (NaF), tem condições de alterar o pH, refletindo na viscosidade do sistema.

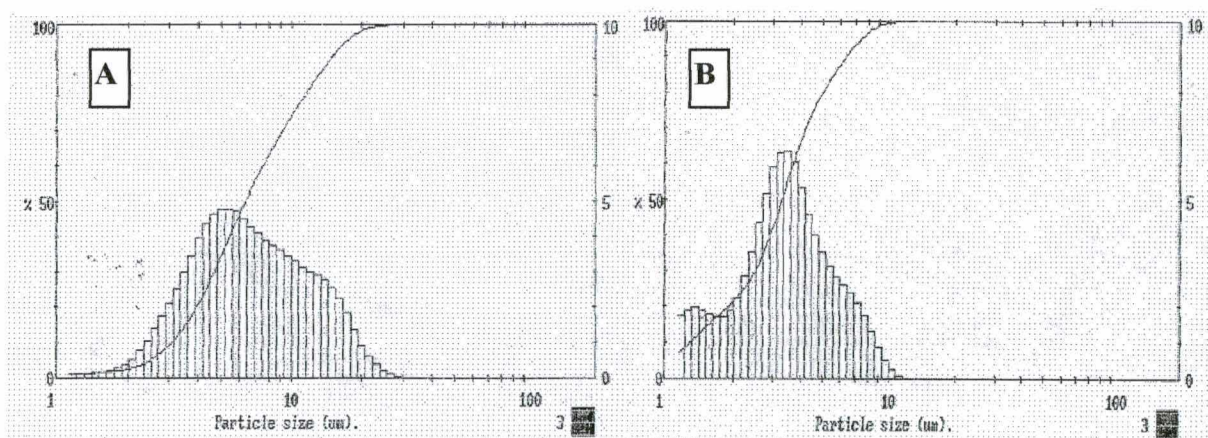
Outro ponto importante é o próprio aumento da área superficial, com maior consumo de água para se obter a mesma viscosidade. Como a quantidade de água dentro do sistema é constante, o material tende a flocular com redução da densidade.

As barbotinas de alta alumina tem tendência à diminuição da viscosidade com aumento de temperatura [1]. No entanto, a experiência não tem demonstrado isto. De qualquer forma, o controle experimental dentro da indústria não permite isolar as variáveis, avaliando o que significa a redução da viscosidade pelo aumento de temperatura e o que significa aumento da viscosidade pelos muitos fatores citados acima.

O que tem sido verificado na prática é o aumento significativo da viscosidade após um determinado tempo de processo.

Com estes resultados, confirmamos a necessidade de que a barbotina seja moída pelo tempo adequado e que um grande aumento no tempo de moagem traz poucos benefícios em termos granulométricos, prejudicando bastante as características reológicas.

Na sequência é apresentado a figura 4.3 com algumas curvas de moagem do analisador de partículas a laser para diversos tempos de moagem.



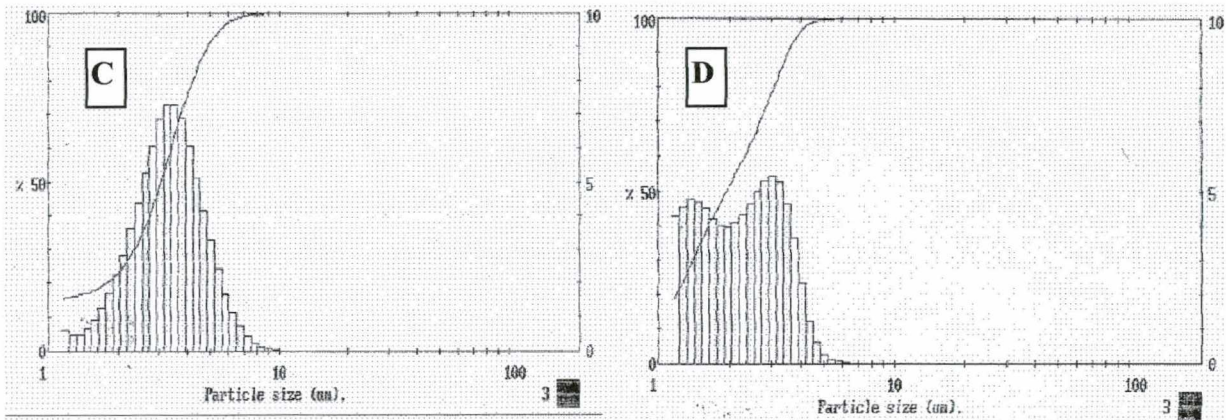


Figura 4.3 - Evolução do resíduo com o tempo de moagem: (A) 8 horas; (B) 24 horas; (C) 48 horas; (D) 230 horas.

Na figura 4.3 (A), a granulometria se apresenta grosseira. Na figura 4.3 (B), com 24 horas de moagem, o material está dentro do tamanho padrão, adequado para o processo industrial.

As figuras 4.3 (C) e (D) respectivamente para 48 e 230 horas de moagem mostram redução no tamanho dos grãos. O que ocorre é que industrialmente não se justifica este aumento no tempo de moagem, pelas dificuldades que seriam geradas no processo, bem como pelo resultado da avaliação da reatividade da barbotina, que foi pouco afetada quanto a sinterabilidade, conforme será mostrado adiante.

4.1.2 - COMPACTAÇÃO POR PRENSAGEM

A) COMPACTAÇÃO EM PRENSA UNIDIRECIONAL.

As diversas barbotinas foram secas, desagregadas e peneiradas na malha 28 mesh.

Executou-se então, os ensaios de compactação, cujos resultados da densidade aparente a verde (DAp) dos corpos de prova podem ser vistos na tabela 4.3 e na figura 4.4.

Tabela 4.3 - Densidade a verde dos corpos de prova: prensa unidirecional de laboratório.

Tempo de Moagem (h)	Densidade Aparente a Verde (kg/m^3) x 1000		
	5,0 MPa	15,0 MPa	25,0 Mpa
8	1.93	1.98	1.98
16	2.01	2.02	2.04
24 SECO/DESAGREGADO	2.01	2.07	2.09
24 ATOMIZADO	2.08	2.16	2.19
48	2.01	1.97	2.02
96	2.00	2.01	2.02
230	1.95	2.02	2.01

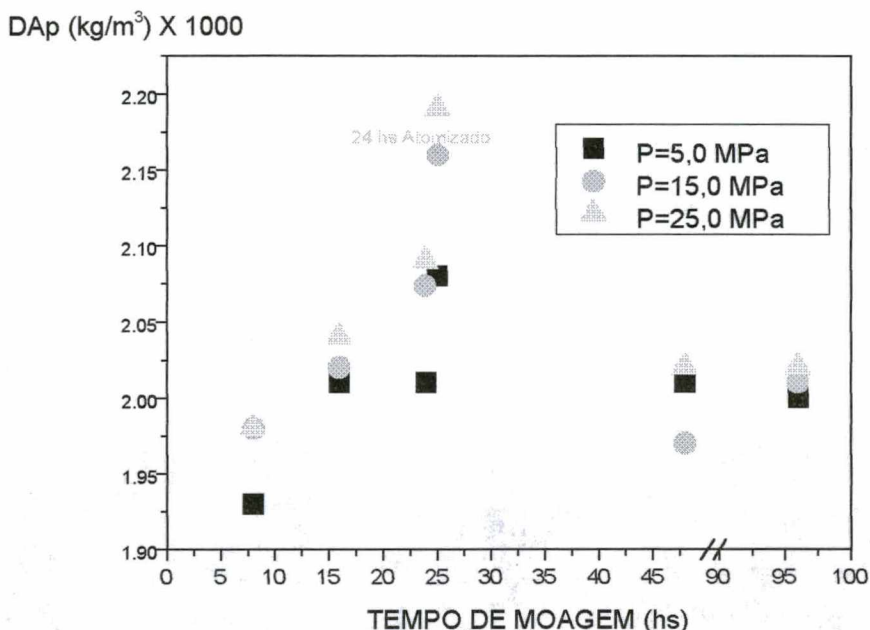


Figura 4.4 - Densidade aparente a verde (Dap). Corpos de Prova - Prensa unidirecional

Os resultados demonstram que o material apresenta o melhor resultado de compactabilidade com 24 horas de moagem. Com 8 horas de moagem a quantidade de aglomerados porosos é evidentemente alta, gerando um corpo de prova de baixa densidade a verde. Tempos elevados de moagem geram cargas eletrostáticas sobre as partículas favorecendo, a reaglomeração.

Pelos valores de densidade é possível ver uma pequena diferença entre a densidade a verde para pressões de 15 MPa quando comparadas com 25 MPa. Isto leva a conclusão de que já estamos próximo do limite de compactabilidade, especialmente pelo fato do material não ser atomizado, mas seco e desagregado.

Estes ensaios demonstraram claramente que a densificação depende do tamanho de grão e diretamente do fator de empacotamento a que os grãos estarão sujeitos.

Grãos grossos, assim como grão muito finos não apresentam um bom fator de empacotamento.

O tempo de moagem de 24 horas apresenta os melhores resultados, demonstrando a importância da correta distribuição de tamanho de grãos entre pequenos, médios e grandes.

É interessante notar que os resultados de densificação por prensagem mostram uma grande piora na compactabilidade das amostras para longos tempos de moagem, provavelmente relacionado com a carga eletrostática adquirida pelo material.

A seguir são mostradas algumas microscopias referentes as figuras 4.5 (A) e (B) comparando a prensagem do pó atomizado com 24 horas de moagem nas pressões de 15 e 25 MPa para as amostras cruas.

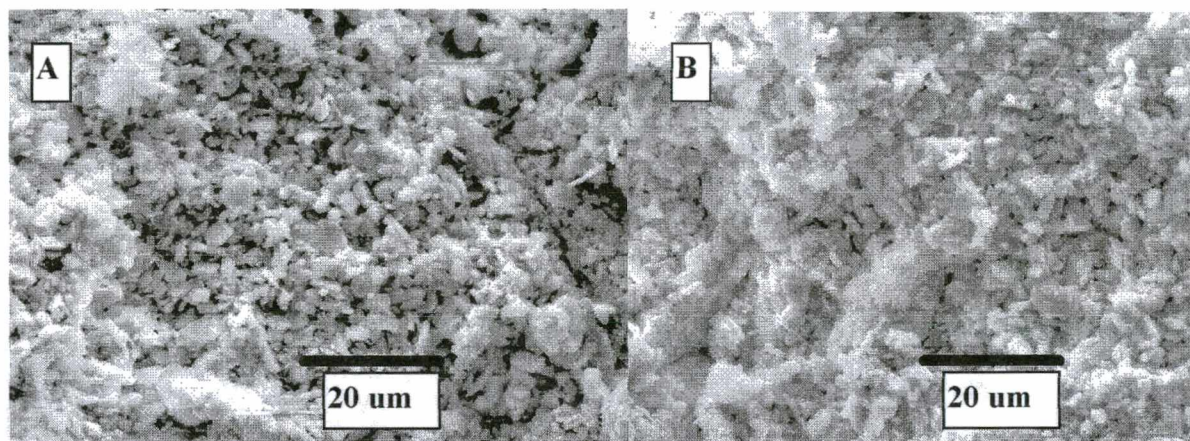


Figura 4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura das Peças cruas. (A) Pressão de Compactação de 25 MPa. (B) Pressão de Compactação de 15 MPa.

As fotos acima mostram a diferença entre a densidade a verde da amostra A e B, onde em A a pressão aplicada foi maior, mostrando maior deformação dos grãos atomizados, resultando uma menor distância entre eles. O resultado é uma maior densidade a verde, obtida pela maior pressão específica aplicada. O resultados podem ser vistos na tabela 4.3, onde para a pressão de 25 MPa (densidade a verde de 2190 kg/m^3) os grãos estão mais compactados do que com a pressão de 15 MPa (densidade a verde de 2160 kg/m^3). Também é interessante notar (conforme tabela 4.3) a grande diferença entre o pó 24 horas atomizado e o pó 24 horas desagregado. Os valores de densidade a verde para os corpos de prova prensados com pó atomizado na pressão de 25 MPa são 4% superiores aos dos corpos de prova prensados com pó desagregado.

É muito importante considerar que nestes testes estamos tratando de corpos de prova com dimensões reduzidas ($50 \times 20 \times 5 \text{ mm}$), onde as linhas de pressão são bem transmitidas, pela baixa espessura do corpo de prova (5 mm).

Esta mesma experiência realizada em corpos de prova com espessuras várias vezes superior a 5 mm na direção de compactação (acima de 20 mm) resultou em prensagens ineficientes, onde a densidade a verde obtida é baixa e o centro da peça pode estar fragilizado. Nestes casos, a diferença de prensabilidade entre o pó atomizado e o pó desagregado é muito maior. Algumas experiências chegaram a diferenças no valor da densidade a verde superiores a 10%.

B) COMPACTAÇÃO EM PRENSA ISOSTÁTICA

Na seqüência dos trabalhos experimentais, realizou-se a prensagem isostática do pó atomizado (Prensa isostática DORST - ALEMANHA) com 24 horas de moagem. Foram prensadas esferas com diâmetros de 30, 40, 50 e 60 mm. Os resultados obtidos nos ensaios de compactação isostática podem ser vistos na tabela 4.4

Tabela 4.4 - Resultado dos ensaios de Compactação Isostática para Pó Atomizado.

Pressão (MPa)	50				45	55
Diâmetro (mm)	30	40	50	60	30	30
Densidade a verde (kg/m ³)	2210	2180	2180	2150	2140	2210

OBS: DSV (Densidade solta volumétrica) do pó atomizado utilizado nos testes: 1100 kg/m³

Os dados da tabela acima podem ser vistos na figura 4.6, onde é mostrada a densidade a verde das esferas em função da pressão de compactação. A esfera diâmetro 30 mm foi prensada nas três pressões (45, 50 e 55 MPa) para mostrar o efeito do aumento da pressão sobre a densidade a verde do corpo de prova.

D_{Ap} (kg/m³) x 1000

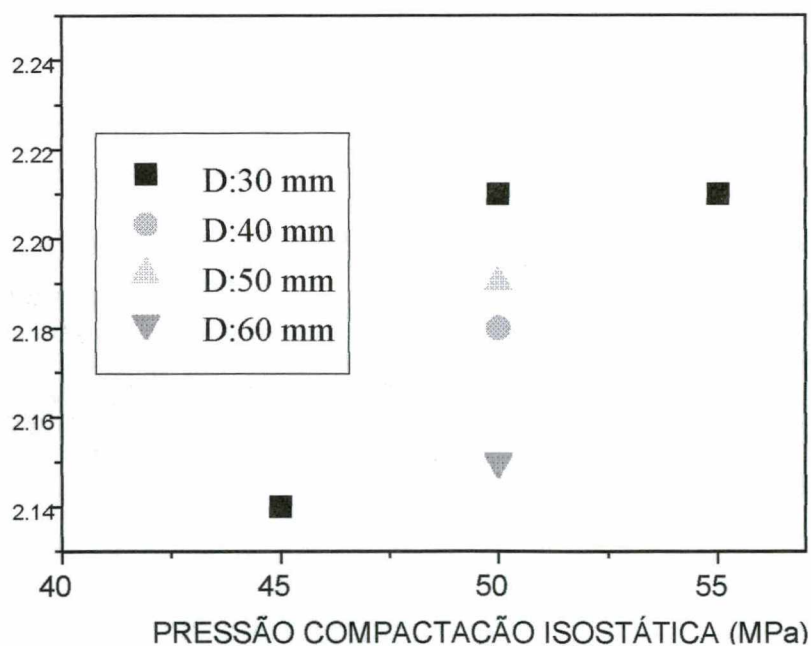


Figura 4.6 - Densidade a verde das esferas com a pressão isostática de compactação

Os resultados obtidos neste ensaio demonstram que a esfera de menor diâmetro apresenta maior facilidade de distribuição das pressões, sofrendo maior compactação com densificação superior.

No caso de pós atomizados (que apresentem uma boa distribuição granulométrica) formulados com um percentual de ligantes adequado, espera-se que estes apresentem uma alta capacidade de fluxo e deformação, com alta resistência.

Caso a pressão exercida esteja abaixo do valor necessário para iniciar este mecanismo de deformação, a resistência, assim como a densificação não são alcançadas, embora o pó apresente alta compactabilidade. Isto significa que abaixo de uma determinada pressão não é conseguida a deformação e conseqüente ruptura dos grânulos, fator responsável pela densificação através do fechamento dos espaços vazios dos poros.

Na prensagem das esferas de diâmetro de 30 mm com pressão de 45 MPa, é possível ver na figura 4.6 que os grãos ainda apresentam capacidade de deformação e conseqüente compactação.

Por outro lado acima de uma determinada pressão, onde o escoamento e conformação foram alcançados, o aumento da pressão não leva a um aumento da densidade a verde. Isto é compreensível, pois o material já alcançou a densidade limite, não havendo novos espaços dentro da estrutura para escoamento e deformação dos grânulos.

4.2 - ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO

4.2.1 - SINTERIZAÇÃO EM FORNO INDUSTRIAL

Nos testes realizados no forno industrial, as esferas prensadas isostaticamente foram sinterizadas em temperaturas de 1620°C, sendo testadas duas condições de queima:

Condição lento: Ciclo de queima com 9 horas de patamar e tempo total de queima de 28 horas.

Condição rápido: Ciclo de queima com 7 horas de patamar e tempo total de queima de 22 horas.

Estas condições surgiram de experiências realizadas no processo industrial, onde foi analisado e confirmado diferenças nas propriedades dos elementos moedores em função da curva de sinterização.

Os resultados obtidos com as esferas diâmetro 30 mm podem ser visto na tabela 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 - Resultado da sinterização das esferas diâmetro 30 mm - Ciclo lento.

	Pressão de Compactação Isostática (MPa)		
	45	50	55
Densidade aparente (kg/m ³)	3570 (100)	3610 (100)	3620 (100)
Porosidade (%)	0,11	0,04	0,04
Absorção d'água (%)	0,15	0,04	0,04
Microdureza Vickers (500 gf)	1092 (104)	1236 (138)	1240 (93)
Tamanho de Grão Médio (µm)	5,2	6,0	6,4

Tabela 4.6 - Resultado da sinterização das esferas diâmetro 30 mm - Ciclo rápido.

	Pressão de Compactação Isostática (MPa)		
	45	50	55
Densidade aparente (kg/m ³)	3560 (200)	3630 (50)	3620 (50)
Porosidade (%)	0,10	0,03	0,04
Absorção d'água (%)	0,14	0,05	0,1
Microdureza Vickers (500 gf)	1150 (72)	1270 (175)	1278 (123)
Tamanho de Grão Médio (µm)	5,1	4,6	4,9

OBS: Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão.

As tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados das propriedades físicas, microdureza Vickers e tamanho de grão, obtidos para as duas condições de sinterização das esferas diâmetro 30 mm, com tempo de moagem de 24 horas e prensadas com as pressões de 45, 50 e 55 MPa.

Verifica-se que o ciclo rápido apresenta valores superiores para os resultado da sinterização, mostrando melhor resistência ao desgaste abrasivo.

Quanto a pressão de compactação isostática, é possível verificar pelos resultados que nos caso das esferas, a pressão de 45 MPa está realmente abaixo do necessário. Este resultado já podia ser previsto em função do menor valor de densidade a verde obtido.

Quanto a comparação entre a pressão de 50 e 55 MPa, os resultados foram muito semelhantes, demonstrando que um aumento na pressão de compactação acima de 50 MPa terá pouco efeito.

Quanto aos resultados da sinterização para o ciclo lento e o ciclo rápido, as diferenças não são grandes, mas sutis, especialmente por compararmos propriedades de difícil análise e que apresentam grande dispersão nos resultados.

Na prática, o ciclo rápido proporcionou pequeno aumento na densificação, incremento de dureza e microestrutura mais homogênea. O tamanho de grão das duas microestruturas é semelhante, demonstrando que a dosagem de MgO está adequada, não permitindo o crescimento de grão.

No ciclo lento de sinterização, as propriedades obtidas foram inferiores. Este comportamento pode estar relacionado com as diferenças verificadas na microestrutura das amostras e também na análise dos difratogramas.

As evidências experimentais indicam que a maior taxa de aquecimento utilizada, ciclo rápido, permitiu alcançar a energia de ativação, onde ocorre a formação de fase líquida, necessária para iniciar as reações de sinterização, em um tempo menor. Johnson e Coble [8] demonstraram ser o MgO responsável pelo aumento na taxa de sinterização e, conseqüentemente, pode-se trabalhar em termos de redução do tempo total de sinterização, evitando a presença de fases fragilizantes, tais como: Wollastonita (CaSiO_3), Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), dentre outras minoritárias que foram identificadas por difratometrias de Raios-X.

No ciclo rápido de sinterização, os difratogramas apresentaram majoritariamente a presença da fase Corindum ($\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$) e Espinélio (MgAl_2O_4), sendo esta última fase, conforme Bruch [22] descreve, a responsável pela inibição do crescimento de grão.

A seguir são mostrados os difratogramas e a análise com microsonda das microestruturas referentes ao processos de sinterização no forno industrial. O objetivo destas micrografias é demonstrar como o tempo de processo tem influência nas características do produto e no desempenho deste material.

A figura 4.7 mostra para o processo de sinterização em ciclo lento, a formação de mulita na microestrutura do material em alta alumina.

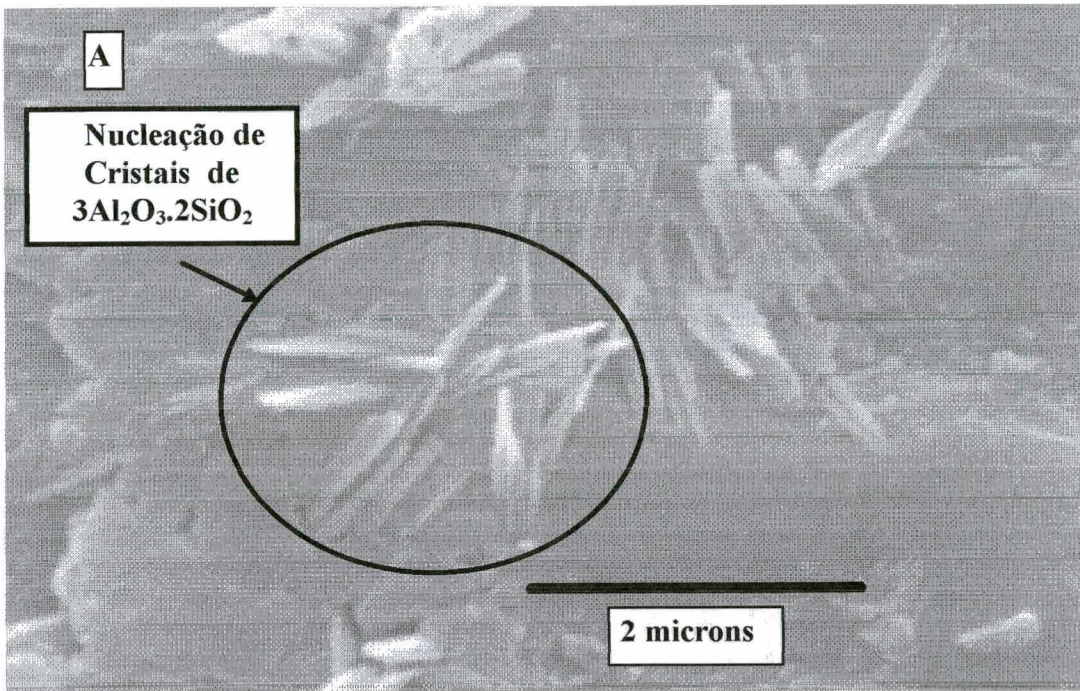


Figura 4.7 - Micrografia no MEV - Ciclo lento de sinterização. Nucleação de cristais de mulita na microestrutura. (A) 12000x

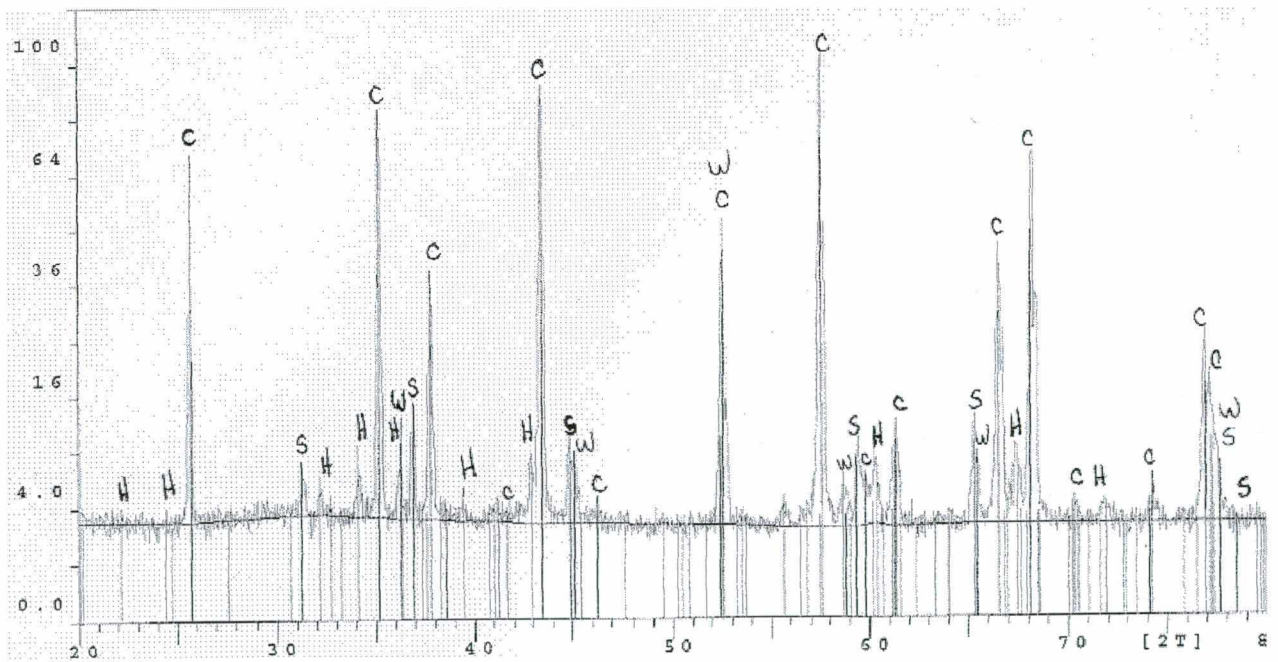


Figura 4.8 - Difratograma da amostra sinterizada no ciclo lento.

No difratograma da figura 4.8 é mostrado a presença das fases Corundun (Al_2O_3), Espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Mulita ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), Hibonita ($\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$) e Wollastonita (CaSiO_3), referentes ao ciclo lento de sinterização.

A análise com a microsonda pode ser vista na figura 4.9 e mostra uma alta concentração de alumínio, cálcio e silício na região agulhada.

Esta região mostra segregação de materiais, com formação de novas fases, os quais apresentam características distintas do restante da matriz.

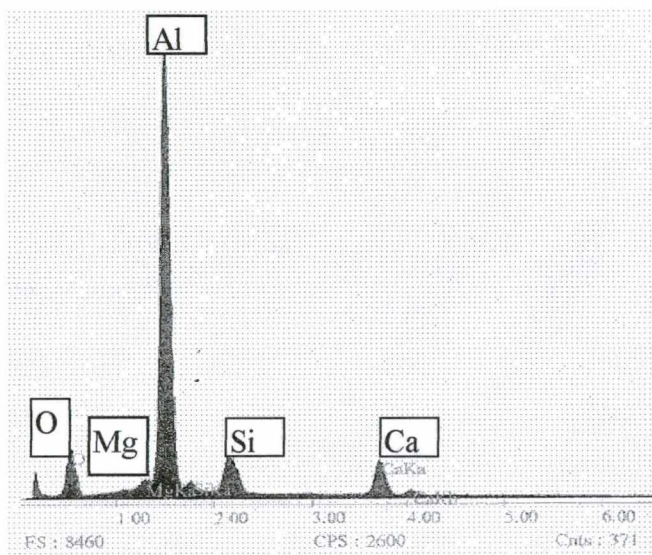


Figura 4.9 - Análise com microsonda para ciclo lento de sinterização. Região das agulhas.

A análise com a microsonda em outras regiões da figura 4.7, onde não aparece a nucleação de fases mulita e segregação de fases, é mostrada na figura 4.10, ciclo lento. Esta microsonda mostra apenas a presença de alumínio e magnésio, significando a presença das fases corindon (C) e espinélio (S). Isto demonstra que diversas regiões da peça sinterizada não apresentam segregação de material, com a microestrutura se apresentando normal.

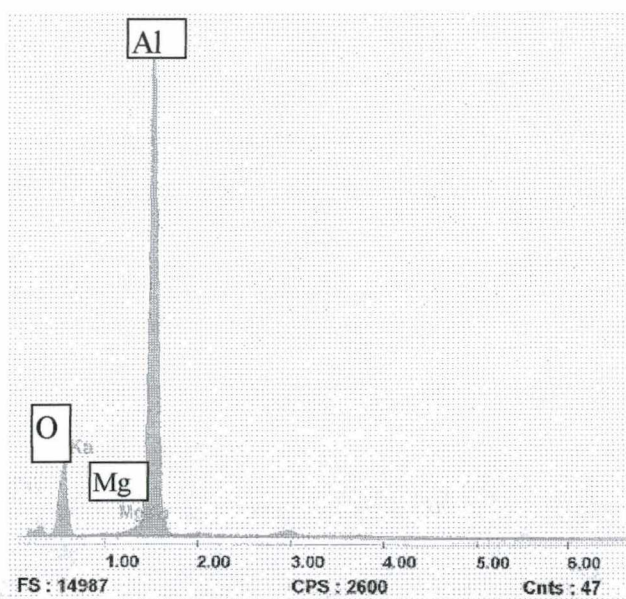


Figura 4.10 - Análise com microsonda para ciclo lento de sinterização - Região normal, sem presença de agulhas .

Analisando a microestrutura da figura 4.11, referente a uma região externa da esfera, é mostrado a presença de crescimento de grão e comparando com o baixíssimo nível de magnésio na região, apresentado pela análise com microsonda, mostrada na figura 4.10, pode-se levantar a hipótese de consumo do MgO por vaporização associado ao longo tempo de ciclo de sinterização associado ao fato do óxido de magnésio apresentar alta pressão de vapor, sendo isto evidenciado pelo crescimento de grão.

Como ponto importante destes ensaios fica a comprovação da necessidade do controle da taxa de aquecimento (que irá se refletir no tempo de processo), onde longos tempos de sinterização tendem a degradar as propriedades do material sinterizado, alterando as características e propriedades, enquanto no aquecimento rápido esta energia está disponível para a densificação.

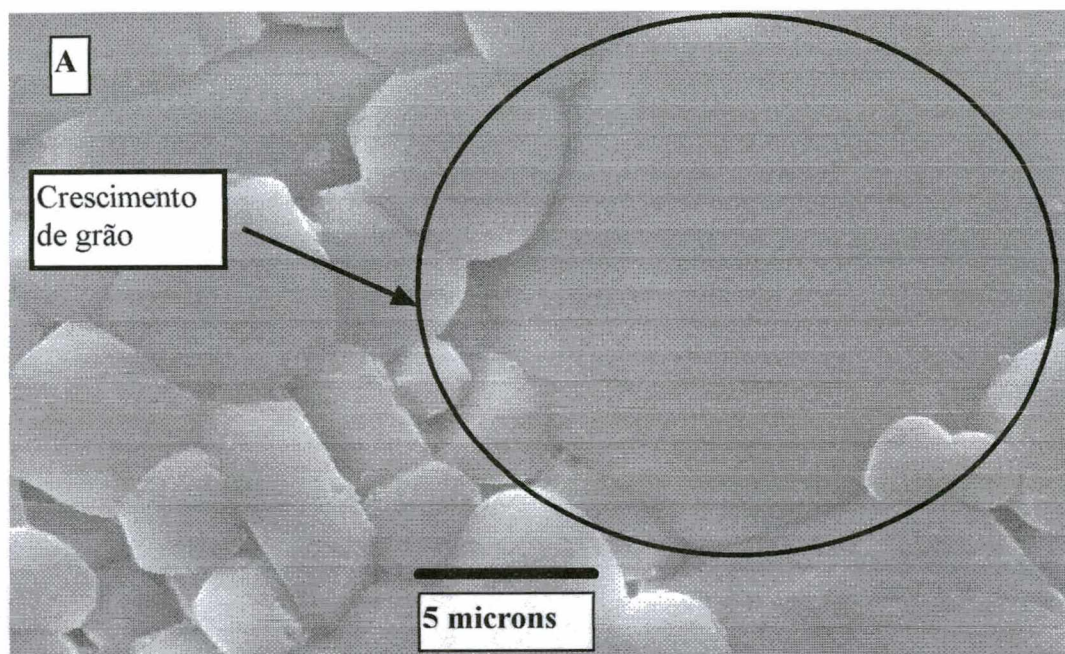


Figura 4.11 - Região superficial, mostrando o crescimento do grão. Ciclo lento. (A) 3000 x

Os resultados obtidos em forno industrial com o ciclo rápido são distintos da sinterização com ciclo lento. A microestrutura é mais homogênea e o crescimento de grãos é pouco perceptível. Não se verifica segregação de fases na microestrutura. A resistência ao desgaste é superior, como pode ser visto na tabela 4.7 e figura 4.15. A figura 4.12 mostra a microestrutura do ciclo rápido.

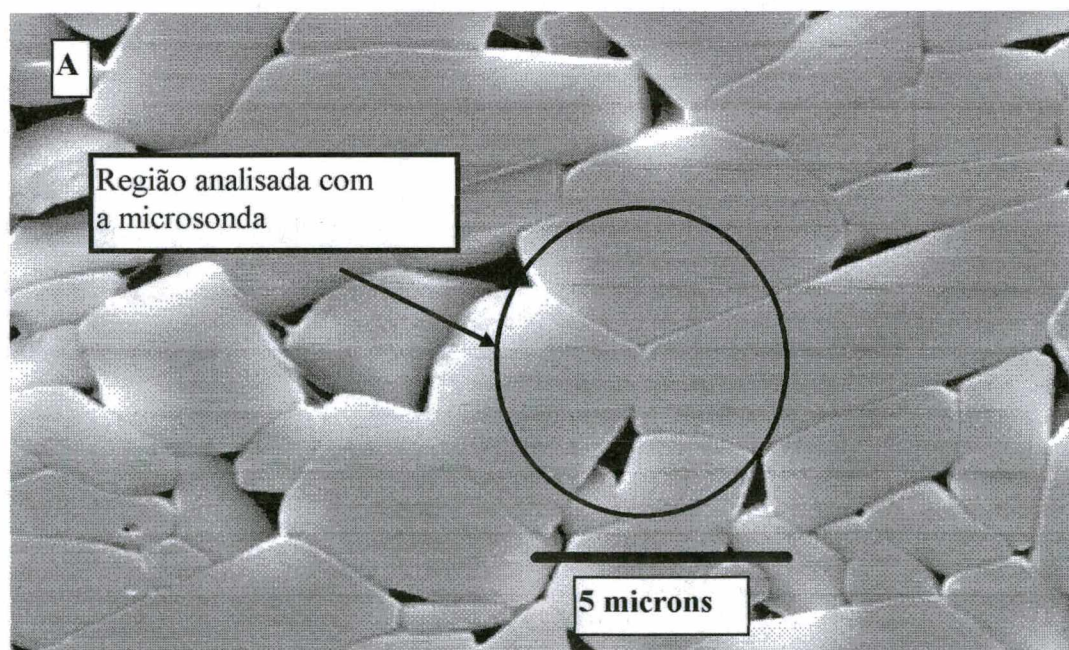


Figura 4.12 - Microestrutura da amostra sinterizada no forno industrial - Ciclo rápido com 7 horas de patamar. (A) 3000 x

A microestrutura mostrada na figura 4.12 é muito homogênea, com os grãos apresentando grande uniformidade e a região externa ao grão apresentam uma espessura fina, preenchida pela fase vítrea, distribuída homogeneamente, diferente do que ocorre com longos tempos de patamar.

Na figura 4.13 é mostrado a análise com microsonda para a região mostrada na figura 4.12.

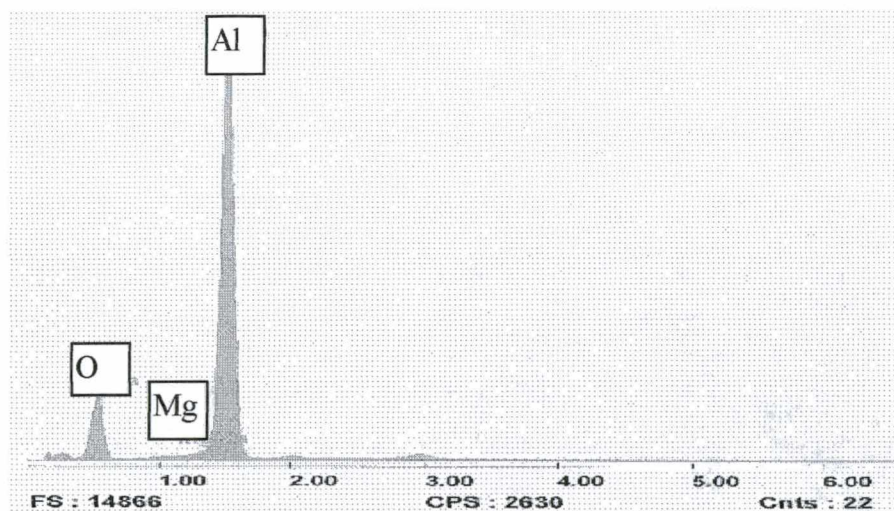


Figura 4.13 - Resultado da microsonda da região em destaque na figura 4.12.

A amostra sinterizada em forno industrial, após realização da microscopia eletrônica, foi analisada por difratometria de Raios-X. O resultado do ensaio pode ser visto na figura 4.14

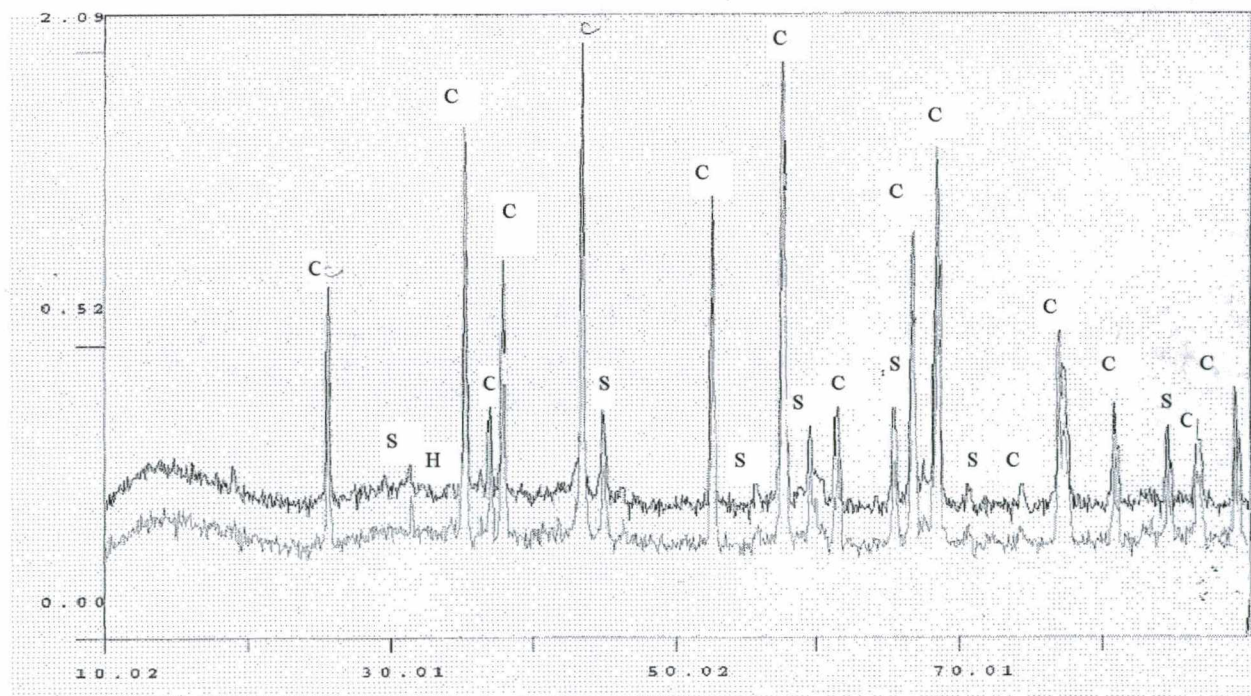


Figura 4.14 - Difratoograma da amostra sinterizada na condição 2 - ciclo rápido.

A análise da figura 4.14 mostra apenas a presença de fases coríndon (C) e espinélio (S), não sendo detectado a presença de novas fases nucleadas.

A) ENSAIOS DE DESGASTE ABRASIVO

Os resultados dos testes de resistência ao desgaste abrasivo do material sinterizado em forno industrial são apresentados na Tabela 4.7, mostrando que os valores de perda de massa são consistentes com a microestrutura obtida.

O resultado mostra que o ciclo térmico tem um papel importante na qualidade final do produto. Maior taxa de aquecimento e menor tempo total de sinterização, proporcionam maior resistência ao desgaste abrasivo.

Tabela 4.7 - Perda de massa por desgaste abrasivo para esferas diâmetro 30 mm.

PRESSÃO (MPa)	Perda de Massa (%)	
	Ciclo lento	Ciclo rápido
45	12.80	14.39
50	6.56	4.39
55	5.30	4.42

DESGASTE (%)

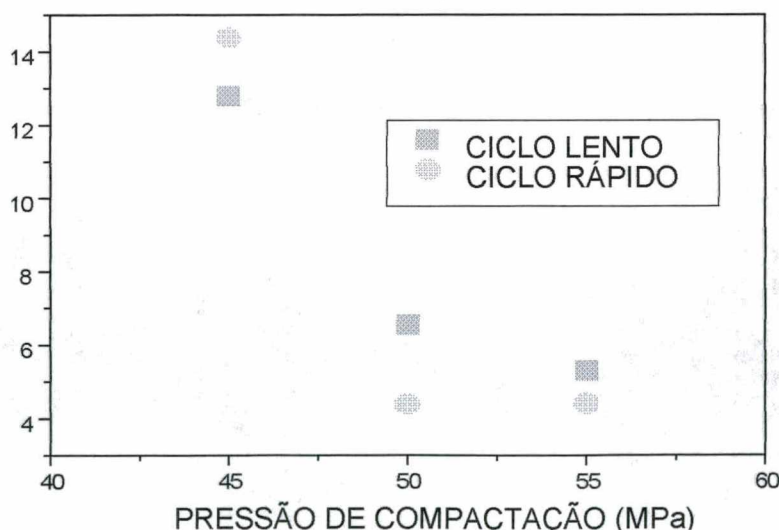


Figura 4.15 - Perda de massa por desgaste abrasivo para esferas diâmetro 30 mm Sinterizadas no ciclo lento e ciclo rápido.

Nestes ensaios, os resultados demonstram uma grande diferença nas fases presentes após sinterização. A idéia é que no ciclo rápido, a energia é utilizada para as reações de sinterização,

onde a fase líquida formada está bem dispersa pela matriz, não prejudicando a qualidade do produto e não interferindo na microestrutura.

No caso do ciclo lento, pelo longo tempo de permanência em altas Temperaturas, é possível supor que aliado ao mecanismo de sinterização, ainda se forneça energia adicional que será utilizada para formar novas fases, que não estarão homogeneamente dispersas na microestrutura, mas sim formando fases que irão nuclear como fases de composição química e cristalográfica distintas do objetivo e especialmente concentradas em algumas regiões, por exemplo de maior temperatura ou com maior teor de oxigênio, danificando as características do material cerâmico que está sendo produzido.

O problema está no fato destas fases apresentarem propriedades mecânicas distintas do restante da matriz, sendo por este motivo pontos com alta incidência de nucleação de trincas durante o uso e com um resultado final de resistência ao desgaste abrasivo muito inferior ao esperado.

De qualquer forma, o processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina necessita e prescinde (até o momento) de aditivos de sinterização que sabe-se não serem de todo benéficos. Por esta razão é tão importante conhecer a ação que estes aditivos terão sobre a microestrutura do material sinterizado quando este estiver em uso.

4.2.2 - SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE LABORATÓRIO

Nos testes em forno de laboratório, os corpos de prova (prensagem unidirecional) foram sinterizados nas temperaturas de: 1000/1100/1200/1300/1400/1500/1550 e 1600°C, com os seguintes tempos de patamar: 0/2/7/12 horas e com os ciclos rápido e lento de aquecimento.

O objetivo destes testes foi avaliar as características de sinterabilidade em diversas temperaturas, com diferentes condições de moagem, compactação, ciclo de aquecimento e tempo de patamar.

Os resultados destes diversos testes são avaliados em termos de:

Densidade aparente (kg/m^3), retração linear (%) e microdureza Vickers.

A) DENSIDADE APARENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Nos ensaios realizados, são mostrados os resultados referentes ao valor da densidade aparente (Dap) com as diversas temperaturas de sinterização.

Além da temperatura, foi analisado o efeito das variáveis: tempo de moagem, pressão de compactação, ciclo de aquecimento e tempo de patamar.

Na tabela 4.8 são mostrados os valores da Dap com a temperatura, para a barbotina moída por 24 horas atomizada e para a desagregada.

**Tabela 4.8 - Testes de sinterização realizados em laboratório - Ciclo lento.
Pressão de compactação de 25 MPa. Tempo de patamar: 2 horas**

Temp (°C)	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (kg/m^3) x 1000	
	24 hs desagregado	24 hs atomizado
1000	1.98	2.05
1100	2.12	2.16
1200	2.13	2.19
1300	2.36	2.46
1400	2.70	2.77
1500	3.34	3.38
1550	3.54	3.62
1600	3.60	3.64

Dap(kg/m³) x 1000

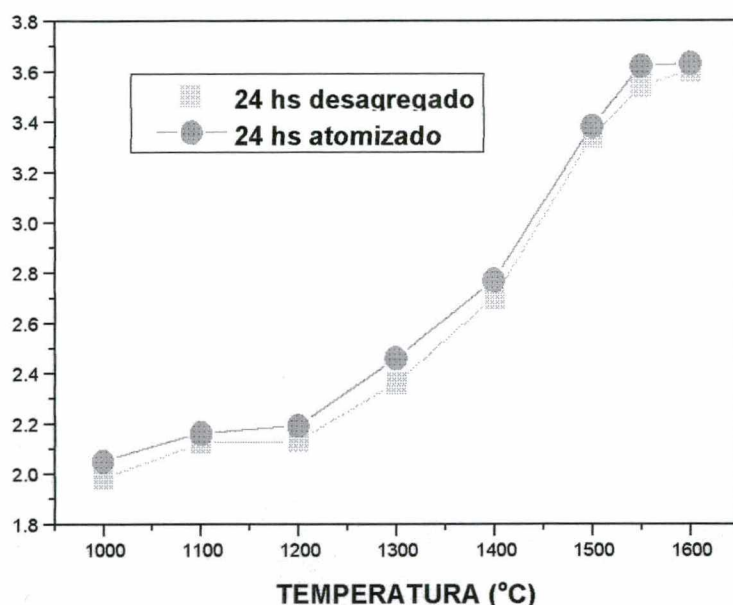


Figura 4.16 - Densidade aparente dos corpos de prova com a temperatura de sinterização para os testes com pó atomizado e desagregado.

Tabela 4.9 - Densificação dos corpos prova prensados em função da temperatura. Ciclo lento. Tempo moagem 24 horas - Material atomizado. Patamar de 2 horas.

Temp (°C)	DENSIDADE APARENTE (kg/m ³)		
	Pressão de Compactação (MPa)		
	5	15	25
1000	1940	2020	2050
1100	2090	2140	2160
1200	2100	2090	2190
1300	2250	2360	2460
1400	2510	2700	2770
1500	3210	3360	3380
1550	3410	3600	3620
1600	3460	3610	3630

Os resultados da Tabela 4.9 podem ser vistos na Figura 4.17

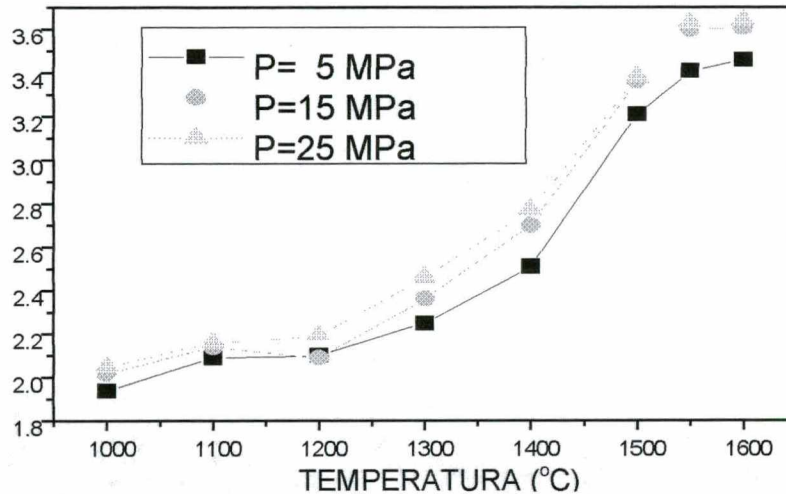
Dap (kg/m^3) x 1000

Figura 4.17 - Densidade Aparente com a temperatura de sinterização para as pressões de compactação testadas. Tempo de patamar de 2 horas. Material 24 horas atomizado.

Tabela 4.10 - Densificação dos corpos de prova prensados em função do tempo de moagem - Ciclo lento. Pressão de compactação de 25 MPa.

Densidade aparente em kg/m^3 . Tempo de patamar: 0/2/7 e 12 horas.

Temp (°C)	Patamar (h)	DENSIDADE APARENTE (kg/m^3)							
		Tempo de moagem (horas)							
		8	16	23	24	24ATO	48	96	230
1500	0	3010	3130	3150	3150	3170	3220	3290	3300
	2	3100	3300	3360	3340	3380	3330	3350	3370
	7	3260	3340	3400	3400	3430	3370	3300	3380
	12	3210	3320	3210	3410	3400	3340	3290	3310
1550	0	3040	3160	3250	3250	3290	3230	3300	3280
	2	3420	3530	3540	3540	3620	3500	3500	3540
	7	3430	3560	3570	3550	3650	3650	3590	3590
	12	3410	3570	3560	3600	3600	3570	3600	3570
1600	0	3100	3230	3280	3260	3340	3350	3380	3380
	2	3500	3570	3600	3600	3640	3510	3500	3430
	7	3530	3580	3600	3610	3640	3640	3600	3640
	12	3520	3600	3610	3590	3610	3620	3540	3620

Pelos valores apresentados na tabela 4.10, pode-se ver que em temperaturas mais baixas o efeito da moagem por um tempo mais longo é mais pronunciado sobre o mecanismo de densificação. No entanto, a medida que a temperatura aumenta, esta diferença decresce e torna-se pouco significativa, indicando que o material após 24 horas de moagem já se encontra num tamanho

suficientemente reduzido, com elevada reatividade, não muito diferente da alcançada com um longo período de moagem.

A densidade dos corpos de prova é função da temperatura de sinterização. No entanto, a densidade também depende da pressão de compactação e da granulometria do pó, fatores que importantes para a densidade a verde do corpo cerâmico.

Esta observação visa destacar a importância de cada uma das etapas de preparação do material, onde uma peça mal compactada não atingirá alto valor de densidade, mesmo sendo submetido a altas temperaturas, assim como um material bem compactado não atingirá alta densificação em temperaturas baixas.

Quanto aos resultados obtidos, comparando o processo industrial com o processo de laboratório, as diferenças são significativas.

No processo industrial, as queimas são realizados em fornos que utilizam gás liquefeito de petróleo (GLP) como combustível, já o forno de laboratório é elétrico.

Diversas observações são pertinentes neste momento:

Em primeiro lugar, a forma como se dá a transferência de calor no processo industrial é bem distinta do processo laboratorial. No forno industrial os gases com alta temperatura circulam dentro do forno com alta velocidade, pressionando o forno e melhorando a transferência de calor sobre a carga. Isto resulta em um maior aquecimento da carga, permitindo trabalhar com temperaturas mais baixas.

No forno elétrico, este tempo de contato deve ser maior para que a temperatura dentro do forno se homogenize. O aquecimento elétrico depende principalmente do mecanismo de irradiação e do fluxo convectivo, que devido às baixas velocidades envolvidas é pequeno.

Outro ponto é a atmosfera do forno [3], [26]. Sendo a atmosfera do forno oxidante, a “queima” do material orgânico presente na formulação é facilitada.

No caso do forno elétrico, não sendo um equipamento com atmosfera controlada, não haverá como criar uma atmosfera oxidante. Se a taxa de circulação dentro do forno for baixa, a atmosfera logo acima do material será bastante redutora, atrasando o processo de combustão da matéria orgânica (na forma de ligantes, plastificantes e aditivos de sinterização) presente na formulação da cerâmica em alta alumina.

A etapa inicial, quando ocorre a saída dos gases de combustão com conseqüente criação de uma grande quantidade de poros, consiste numa das etapas mais sensíveis do processo, devendo ser

executada com uma curva de sinterização adequada para que o material orgânico não exploda dentro da estrutura, caso o gradiente de aquecimento utilizado seja extremamente alto.

Por outro lado, se a velocidade de saída deste material orgânico estiver ocorrendo de forma muito lenta, especialmente em corpos de maior espessura (acima de 10 mm), pode ocorrer um diferencial muito elevado entre a porosidade na superfície do corpo, que pode já estar no estágio final de sinterização, enquanto o centro da peça ainda se apresenta bastante poroso e com alta taxa de queima dos aditivos orgânicos.

A tendência é de que o material orgânico não consiga sair, criando uma alta pressão interna.

Caso a pressão gerada pela combustão do material orgânico seja superior a resistência da parede externa já sinterizada, pode ocorrer o rompimento com a geração de grande quantidade de microtrincas na superfície do material, resultando no enfraquecimento da estrutura.

Caso a pressão interna não seja suficiente para vencer a resistência da sinterização periférica, ocorrerá a formação de uma grande quantidade de gases no interior da peça que irão encerrar o processo de combustão do material orgânico da região central, resultando uma estrutura com alta pressão de material queimado (bolsões de gases) e ainda com alto índice de material orgânico. Este fenômeno em cerâmica recebe o nome de “coração negro”. Este defeito de sinterização é comum de ocorrer em cerâmicas técnicas de alta alumina devido ao alto percentual de aditivos orgânicos adicionados à formulação.

Com relação ao tempo de patamar (tempo isotérmico), ficou claro que existe um tempo adequado para homogeneização da temperatura no interior da peça. Após este tempo, quando o material já atingiu sua densificação limite, demonstrada pelo valor da densidade e pela retração, tempos superiores não contribuem ao processo, pelo contrário, a tendência é prejudicar as características do material, através da redução da densidade, redução da microdureza e mesmo formação de novas fases de características inferiores ao produto que se está buscando.

B) RETRACÃO LINEAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nos ensaios realizados são mostrados os resultados referentes ao valor da retração linear com a temperatura de sinterização. Além da temperatura, foi analisado o efeito das variáveis: tempo de moagem, pressão de compactação, ciclo de aquecimento e tempo de patamar.

Na tabela 4.11, são mostrados os valores da retração linear com a temperatura para as pressões de compactação de 5/15 e 25 MPa, sendo mantido fixo o tempo de moagem de 24 horas, com pó

atomizado. O tempo de patamar para as diversas temperaturas foi mantido constante e a velocidade de aquecimento foi lenta.

Tabela 4.11 - Retração linear em função da temperatura para diferentes pressões de compactação. Ciclo lento. Tempo de moagem 24 horas atomizado. Patamar de 2 horas.

Temperatura (°C)	RETRAÇÃO LINEAR (%)		
	Pressão de Compactação (MPa)		
	5	15	25
1000	0.08	0.05	0.04
1100	0.21	0.14	0.13
1200	0.79	0.55	0.56
1300	6.80	6.35	6.65
1400	10.10	10.10	10.01
1500	16.17	14.57	13.84
1550	16.32	16.27	16.30
1600	18.24	17.73	17.30

RETRAÇÃO LINEAR(%)

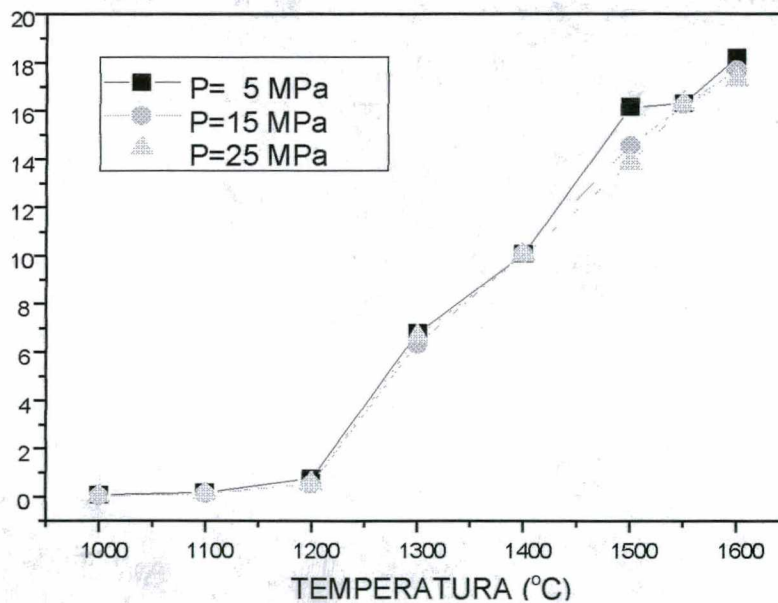


Figura 4.18 - Retração linear em função da temperatura para diferentes pressões de compactação. Ciclo lento. Tempo de moagem 24 horas atomizado. Patamar de 2 horas.

Os resultados deixam bem claro a grande diferença de retração quando alcançado o estágio de reativo, após a formação de fase líquida. Baseado nos resultados, foram realizados vários ensaios de dilatometria e termogravimetria para identificar a temperatura onde se alcança a região termicamente ativada, necessária para ocorrer o fenômeno de sinterização (retração, formação de fase líquida, etc...).

C) MICRODUREZA VICKERS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.

Nos ensaios são mostrados os resultados da microdureza Vickers com as diversas temperaturas de sinterização.

Os ensaios de microdureza tem por objetivo fornecer dados para permitir a análise do avanço da sinterização. A microdureza permite “mapear” as diversas regiões da peça, mas principalmente as regiões internas e periféricas, onde geralmente se percebe grandes diferenças nas propriedades do material sinterizado.

Como a região periférica da peça está sujeita a um maior tempo de exposição ao calor e por conseqüência a uma maior temperatura, suas características devem ser distintas das características do interior da peça.

Além da temperatura, foi analisado o efeito das variáveis: tempo de moagem, pressão de compactação, ciclo de aquecimento e tempo de patamar.

Na tabela 4.12 são mostrados os valores da microdureza obtidos no processo de sinterização com os diferentes tempos de moagem.

Na tabela 4.13 são mostrados os valores de microdureza obtidos no processo de sinterização em diversas temperaturas, comparando as pressões de compactação de 5, 15 e 25 MPa, sendo mantido fixo o tempo de moagem de 24 horas, com pó atomizado.

Na tabela 4.14 é realizada uma comparação entre a microdureza em diversas temperaturas para amostras sinterizadas em ciclo lento e ciclo rápido, com tempo de patamar de 2 horas e pressão de compactação de 25 MPa, sendo mantido fixo o tempo de moagem em 24 horas, com pó atomizado.

Tabela 4.12 - Demonstrativo dos testes de microdureza Vickers com o tempo de moagem. Sinterização realizada em laboratório - Ciclo lento. Pressão de compactação de 25 MPa. Tempo de patamar: 0, 2, 7 e 12 horas. Carga de indentação: 500 gf

			MICRODUREZA VICKERS			
			Tempo de moagem (h)			
Temp (°C)	Patamar (h)	Carga (gf)	8	24	24 ATO	48
1500	0	500	304	589	692	545
	2	500	825	781	908	904
	7	500	860	858	922	835
	12	500	885	919	948	893
1550	0	500	663	914	958	965
	2	500	993	930	1057	1124
	7	500	1122	1144	1215	1231
	12	500	1176	1219	1228	-----
1600	0	500	1035	1155	1183	1130
	2	500	1236	1253	1291	1218
	7	500	1237	1262	1243	1210
	12	500	1176	1228	1252	1190

Tabela 4.13 - Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização para diferentes pressões de compactação. Sinterização realizada em laboratório - Ciclo lento Tempo de Patamar: 2 horas. Tempo de moagem 24 horas atomizado.

		MICRODUREZA VICKERS		
		Pressão de Compactação (MPa)		
Temp (°C)	Carga (gf)	5	15	25
1000	50	4.1	7.1	12.2
1100	100	4.7	6.7	14.9
1200	100	14.7	16.9	22.9
1300	200	153	170	223
1400	200	187	228	202
1500	500	650	1010	908
1550	500	960	1040	1050
1600	500	1170	1250	1290

Tabela 4.14 - Microdureza Vickers em função do ciclo de sinterização. Ciclo lento x Ciclo rápido. Sinterização realizada em laboratório. Pressão de compactação de 25 MPa. Tempo de patamar: 2 horas . Material moído por 24 horas atomizado.

		MICRODUREZA VICKERS	
Temp (°C)	Carga (gf)	CICLO LENTO	CICLO RÁPIDO
1000	50	12.2	10.4
1100	100	14.9	14.0
1200	100	22.9	19.8
1300	200	223	183
1400	200	202	226
1500	500	908	835
1550	500	1050	1093
1600	500	1290	1190

Quando se analisa os resultados de microdureza, à medida que a temperatura de sinterização aumenta os valores de microdureza também aumentam. No entanto, amostras sinterizadas na mesma temperatura, mas que não apresentam a mesma distribuição granulométrica e densidade a verde, geram resultados diferentes para a microdureza. Isto está relacionado com o fato, de que a medida de microdureza avalia o estado de coesão dos grãos sinterizados. Supondo que grãos de diferentes tamanhos atinjam os mesmos níveis de dureza, isto não significa que atingirão os mesmos resultados de coesão. Neste ponto, a microdureza tem muito relação com a densidade ou porosidade. Materiais que atingiram altos níveis de densificação, apresentam alta coesão dos grãos aglomerados, apresentando por isto alta dureza superficial e baixa porosidade.

Os resultados industriais mostraram que os valores de microdureza são semelhantes para as mesmas condições de compactação, no entanto, diferenças de densidade a verde não são recuperadas no processo de sinterização industrial.

Outro ponto, é quanto ao maior tempo de permanência do material em temperaturas de patamar. Pelos resultados foi possível concluir que a tendência da microdureza é aumentar com o tempo de patamar, até um determinado intervalo, quando inicia então a redução do valor.

Com isto podemos perceber que a tendência das propriedades do material cerâmico é atingir um valor máximo, no tempo adequado de sinterização, e então começar a diminuir à medida que o tempo de sinterização for prolongado. Este é um ponto que mostra ser inadequado trabalhar com processos de sinterização com cargas muito pesadas e onde a velocidade de transferência de calor seja baixa, exigindo um longo tempo de patamar para homogeneizar a temperatura dentro da carga, resultando um produto onde as propriedades não serão uniformes.

Com certeza, enquanto a fração mais distante estará recebendo menos energia que o necessário, a fração mais próxima da fonte térmica terá passado do ponto final de sinterização.

A figura 4.19 mostra o efeito da velocidade de aquecimento sobre a microdureza dos materiais, conforme tabela 4.14. Os resultados mostram que num intervalo reduzido de temperatura a microdureza aumenta muito.

MICRODUREZA (Vickers)

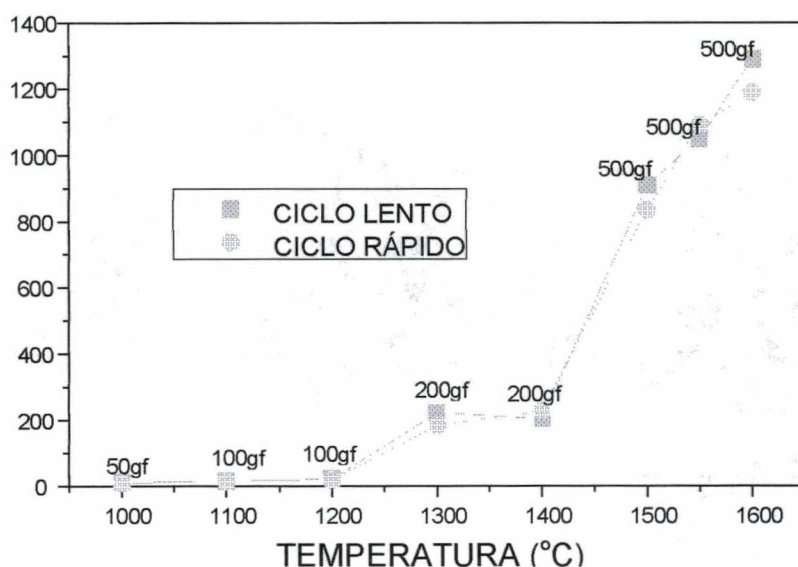


Figura 4.19 - Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização. Ciclo lento e ciclo rápido.

D) DILATOMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.

A realização de ensaios dilatométricos e termogravimétricos é muito importante. Através destes testes é possível analisar em “tempo real” o que está acontecendo com o material.

Os resultados dos ensaios demonstraram características importantes. Por estes resultados foi possível analisar a sinterabilidade do material frente a granulometria. Na prática a dilatometria apresentou diferenças mais significativas nas primeiras horas de moagem. A partir de um determinado tempo de moagem, em torno de 24 horas, as alterações observadas não são significativas.

Os testes de sinterabilidade com o tempo de moagem são importantes para a determinação do ponto ideal entre o tempo dispendido na moagem (redução da granulometria) e as vantagens obtidas na sinterização, em termos de redução do tempo de processo.

Sobre taxas de aquecimento é importante colocar os seguintes pontos:

1- A homogeneização da taxa de difusão durante o aquecimento pode afetar o total de fase líquida formada na temperatura de sinterização, alterando a composição inicial do líquido e desta forma, alterando a molhabilidade da fase líquida sobre os cristais.

2- Baixas taxas de aquecimento podem suprimir totalmente a formação de líquidos. Por este motivo o aquecimento rápido tem mostrado melhores resultados no processamento de cerâmicas técnicas em alta alumina.

Os benefícios do rápido aquecimento da peça cerâmica devem ser avaliados, no entanto este processo está compelido por limitações práticas. Na prática a temperatura de aquecimento deverá ser bem superior àquela necessária para a formação de fases líquidas. Isto aumenta a razão de difusão da fase líquida, o molhamento dos cristais de alumina e principalmente, aumenta a solubilidade do sólido no líquido [27].

Também ocorrerá menor segregação interfacial em altas temperaturas. No início do processo os grãos de alumina apresentam um grande livre caminho médio. Como em baixas temperaturas não ocorre nenhum fenômeno relacionado com a densificação, a mudança irá iniciar em temperaturas acima de 1200°C. A rápida transformação, gerada principalmente pela formação da fase líquida, permite que em pouco tempo ocorra o deslizamento dos grãos, com grande redução do livre caminho médio entre as partículas, às custas da grande quantidade de energia superficial que o material finamente dividido apresenta.

Este fato deve ser rapidamente aproveitado, pois se a taxa de aquecimento for baixa, a força motriz para o processo de sinterização, que é a redução da área superficial, irá ocorrer de forma dispersa e o resultado líquido não se traduzirá num ganho significativo de densificação e redução da porosidade.

Em termos práticos devemos saber direcionar as energias, a fim de obtermos o máximo efeito de sinterização. Como a força motriz para a sinterização é a redução da área específica, deve-se otimizar a temperatura em que ocorre a retração da peça para que isto se transforme em ganhos na redução da porosidade e aumento da densidade do produto.

Grande parte do processo de retração ocorre durante o aquecimento. No caso de cerâmicas técnicas em alta alumina, na temperatura de 1300°C já é sensível o início da retração, com valores de retração superiores a 30% do total (6%). A 1500°C têm-se valores de retração de 14%, o que corresponde a mais de 75% do total da retração (limite 18,5%).

Os valores de retração obtidos na etapa de aquecimento são importantes para o resultado final da sinterização, definido em altas temperaturas na etapa isotérmica, quando a porosidade residual será eliminada, permanecendo realmente poucos pontos de porosidade fechada e nenhum resíduo de porosidade aberta.

Pela análise dos resultados dos ensaios de sinterização, percebe-se a importância do período de aquecimento sobre a retração do material em função da temperatura, bem como a necessidade da otimização do processo através do conhecimento desta variável.

O processo de sinterização pode gerar fases com características indesejáveis como, por exemplo, o aumento do percentual de fases vítreas, com baixo valor de dureza quando comparado com os cristais de alumina e que não estejam bem dispersas na região externa ao contorno de grão.

Como a sinterização industrial na Eliane é realizada em fornos intermitentes, o processo apresenta uma restrição que é a taxa máxima de aquecimento do forno, devido a inércia térmica, onde as taxas de aquecimento são inferiores as do forno de laboratório.

Outro ponto limitante na velocidade do processo é a alta carga de uma batelada. No caso das esferas, alguns diâmetros são sinterizados em pilhas superiores a 12 camadas, caso da esfera diâmetro 60 mm, onde a peça a verde apresenta 74 mm de diâmetro e cuja altura total da carga tem mais de 650 mm.

A realização de testes e avaliações das propriedades do material em alta alumina para definir qual a melhor condição de sinterização é importante para o processo atual e, especialmente, para um importante projeto que é a utilização de um forno túnel contínuo de alta temperatura para a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina.

Considerando que a parte experimental e a simulação das curvas de sinterização estão sendo realizadas em forno elétricos de laboratório, sabe-se na prática que trabalhando com fornos a gás, com altas taxas de circulação dos gases aquecidos, os resultados de troca térmica serão melhores.

Como na sinterização de cerâmicas técnicas em alta alumina se procura reduzir a temperatura para valores relativamente fáceis de serem obtidos e mantidos industrialmente (em termos de consumo de combustível, resistência do material refratário, etc...), é necessário a utilização de aditivos de sinterização, que pela formação de fase líquida ou pela ativação do mecanismo de sinterização em fase sólida auxiliem o processo de sinterização e permitam a formação de eutéticos com a alumina, reduzindo significativamente a temperatura de sinterização, tornando possível a obtenção de valores bastante próximos da densidade teórica, com baixa porosidade e absorção d'água.

A realização destes ensaios teve por objetivo reduzir o tempo de sinterização no forno industrial. Na prática, verificou-se que a utilização de 2 horas a mais no tempo de moagem (alcançando 0% de resíduo na malha 400 mesh), significava uma redução superior a 2 horas no patamar de sinterização e pelo menos 2 hora na etapa de aquecimento do forno. Quando quantificou-se esta redução, comparando o custo do GLP mais o desgaste do forno na temperatura de patamar com o custo da energia elétrica gasta para realização da moagem por um tempo superior, a economia gerada no gasto com combustíveis e o desgaste do forno superava diversas vezes o gasto com a energia elétrica. Para mostrar um breve comparativo, apenas o custo do combustível (GLP) para as 4 horas a mais no tempo de sinterização significam em valores algo em torno de US\$ 105,00/queima, contra um gasto de energia elétrica, fora do horário de ponta, para um motor de 75 Cv operando com uma corrente média de 80 A no valor de US\$ 10,00/moagem. Neste dado não está sendo quantificado o aumento na vida do forno, que irá operar menos horas na temperatura de patamar, responsável pelos maiores danos ao refratário.

O menor tempo de sinterização também apresentou ganhos na qualidade do produto, conforme os ensaios de desgaste dos elementos moedores, mostrados na tabela 4.7 e gráfico 4.15.

A explicação para estas diferenças está relacionada com a microestrutura e fases desenvolvidas durante o processo de sinterização, onde a análise termodinâmica do processo mostra que maior taxa de aquecimento significa aproveitar melhor a grande energia superficial que o material apresenta no início do processo de sinterização.

Na tabela 4.15 estão os resultados para os tempos de moagem de 8/16/24 e 96 horas, onde para a análise de perda de massa não houveram diferenças.

Nos ensaios dilatométricos, comparado o ciclo rápido e o ciclo lento, as diferenças de temperatura/tempo para as reações são significativas. A curva obtida com o ciclo rápido está bem deslocada, principalmente no aspecto da temperatura, quando comparada com o ciclo lento.

Este comportamento alerta para o processo de Sinterização, mostrando que em determinadas temperaturas é necessário reduzir o gradiente de aquecimento para permitir a saída dos gases, cuja velocidade dependerá da quantidade de material orgânico e da distribuição granulométrica. É importante ressaltar que os materiais orgânicos que fazem parte da formulação são rapidamente moídos, quando comparados com a alumina, o que explica a pequena diferença entre os diversos tempos de moagem.

Por exemplo, 8 horas de moagem para o carbonato de cálcio já o reduz a uma granulometria muito fina, que não deverá ser alterado com o aumento do tempo de moagem.

Fora desta regiões, a taxa de aquecimento deve ser alta pois o material em alta alumina prensado isostaticamente e com baixa umidade apresenta bons resultados quando submetido a altas taxas de aquecimento.

Os resultados da termogravimetria e dilatometria podem ser vistos na tabela 4.15 e figuras 4.20 e 4.21.

Tabela 4.15 - Resultados da análise térmica-diferencial e da termogravimetria.

FENÔMENO - TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE MOAGEM (horas)			
	8	16	24	96
Liberção de Água de Constituição	537	528	559	550
Decomposição Térmica do CaCO₃	795	783	811	785
Perda de Massa Total (%)	4.15	4.21	5.58	4.04
Perda de Massa (T. Ambiente até 500°C) (%)	2.37	1.60	3.1	2.37
Perda de Massa (500°C até 1000°C) (%)	1.79	2.61	2.44	1.67

Um ponto importante, confirmado pelos testes, é a necessidade do material que será sinterizado já vir pré-aquecido (150-200°C). Isto pode ser feito com a instalação de um secador.

Neste caso, a velocidade inicial de aquecimento pode ser aumentada pois a etapa inicial do processo que corresponde a saída da água absorvida (com alta demanda de energia e de tempo de processo) já foi realizada e a temperatura no centro do material já está homogênea.

Quanto ao ensaio dilatométrico, os resultados mostraram as transformações importantes e em que estágio a temperatura deve ser elevada mais lentamente. O resultados comparativos da dilatometria entre o ciclo rápido e o ciclo lento são discutidos abaixo:

No ciclo lento, o processo de retração iniciou na temperatura de 1250°C tendo uma grande inclinação (alta taxa de retração) até os 1450°C. Próximo desta temperatura ocorre a redução da taxa de retração, embora esta continue ocorrendo até a temperatura de 1600°C, ou seja, já estaríamos no patamar isotérmico e ainda estaria ativado o mecanismo de retração, embora com taxas reduzidas quando comparadas as taxas de retração do ciclo rápido.

Entre 1250 e 1450°C, no ciclo lento de aquecimento, a retração do corpo de prova foi de 15,7% (15,7% em 200°C, 0,0785%/°C).

Entre 1300 e 1375°C, no ciclo lento de aquecimento, a retração do corpo de prova foi de 10% (10% em 75°C, 0,133%/°C), demonstrando ser esta região a etapa de maior atividade no processo e merecendo um controle especial para evitar danos à peça.

Devemos considerar que este material no processo industrial é sinterizado em bateladas o que significa diversas peças superpostas. Se a sinterização, por exemplo das peças da camada superior ocorrer numa velocidade muito diferente das peças das camadas inferiores é possível gerar tensões que deverão levar as peças intermediárias ao rompimento, seja pelo tracionamento entre os pontos de apoio, ou pelo cisalhamento gerado pela força peso, que tem dificuldade em suportar a movimentação da carga.

A faixa de aquecimento compreendida entre 1300 e 1400°C é, sem dúvida, uma região onde o gradiente de aquecimento deve ser reduzido, para permitir a máxima ativação da retração de forma a beneficiar a densificação final. Além disso, nesta temperatura o material apresenta características definidas com relação a sua formulação, onde já se atingiu a temperatura necessária para os fenômenos relacionados com a molhabilidade da fase líquida, mas ainda não se atingiu a temperatura necessária para formação de outras fases.

A redução da taxa de retração pode ser um indício que do total de energia fornecida (embora a temperatura do sistema ainda esteja baixa) parte pode estar sendo utilizada para um outro processo, que seria a reação química entre as fases sólidas (caracterizada principalmente pela Al_2O_3 alfa) com a fase líquida formando uma nova fase sólida, com grande influência no desenvolvimento da sinterização e principalmente nas propriedades da cerâmica técnica.

O longo tempo de processo, ditado pelo ciclo lento, entre a redução da taxa de retração e a temperatura de início de Patamar, onde irá ocorrer o estágio final da Sinterização pode significar um tempo adequado para a nucleação de fases indesejáveis.

No ciclo rápido de aquecimento, os resultados da retração são diferentes.

Os testes de sinterização buscaram avaliar melhor o efeito da taxa de aquecimento, elevando a temperatura rapidamente na região crítica, para permitir que o processo de densificação ocorra com a quantidade de calor/tempo adequado para a densificação e retração do produto em alta alumina..

Os resultados para o ciclo rápido podem ser vistos abaixo:

No ciclo rápido até 1310°C, não era perceptível retração, diferente do ciclo lento, cuja retração iniciou na temperatura de 1240°C.

Isto é compreensível pela própria inércia de um material que apresenta alta capacidade térmica e também alta densidade a verde.

Entre 1320 e 1450°C, no ciclo rápido de aquecimento, a retração do corpo de prova foi de 7,5% (7,5% em 130°C, 0,057%/°C).

No ciclo rápido, diferente do que ocorreu com o ciclo lento, onde o gradiente da retração linear foi diminuindo após os 1450°C para um valor de 0,05%/°C até próximo de 1550°C, o gradiente em altas temperaturas se manteve alto, na faixa de 0,0645%/°C até os 1600°C.

Isto demonstra que a energia que está sendo fornecida ao sistema continua sendo utilizado para as reações de sinterização como pode ser visto pelos valores da retração.

Este motivo pode ser uma explicação para as diferenças analisadas em termos de microestrutura e fases formadas durante os diferentes processos de sinterização quando foi variado o tempo total de ciclo e, especialmente, o tempo de patamar.

Depois de ocorrer a retração será necessário grande quantidade de energia para a última etapa do processo de densificação, onde ocorre a coalescência dos poros.

O que se deseja explicar é que durante o processo de sinterização, as etapas de densificação seguem uma seqüência. Se a retração do material ocorrer em temperaturas inferiores a 1500°C e o material, devido a baixa taxa de aquecimento, for mantido por um longo tempo em temperaturas onde não seja possível ocorrer o estágio final de sinterização (chamado de coalescência) que é a etapa mais energética do processo, pode ocorrer reações que não a densificação mas sim outros processos que levam a degradação das propriedades de uma cerâmica técnica.

No ciclo rápido, devido as altas taxas de transferência de calor a que o material está sujeito, o material entra na temperatura de patamar mais cedo de modo a permitir que a etapa de coalescência, com fechamento dos poros e onde a fase líquida deve estar bem dispersa, inicie antes.

Quanto ao tempo de patamar isotérmico, este deve ser respeitado pois as principais reações que irão conferir as propriedades de uma cerâmica técnica de alta performance terão seqüência neste estágio.

As curvas dilatométricas para o ensaio comparativo entre o ciclo rápido e ciclo lento podem ser vistas na Figuras 4.20 e 4.21.

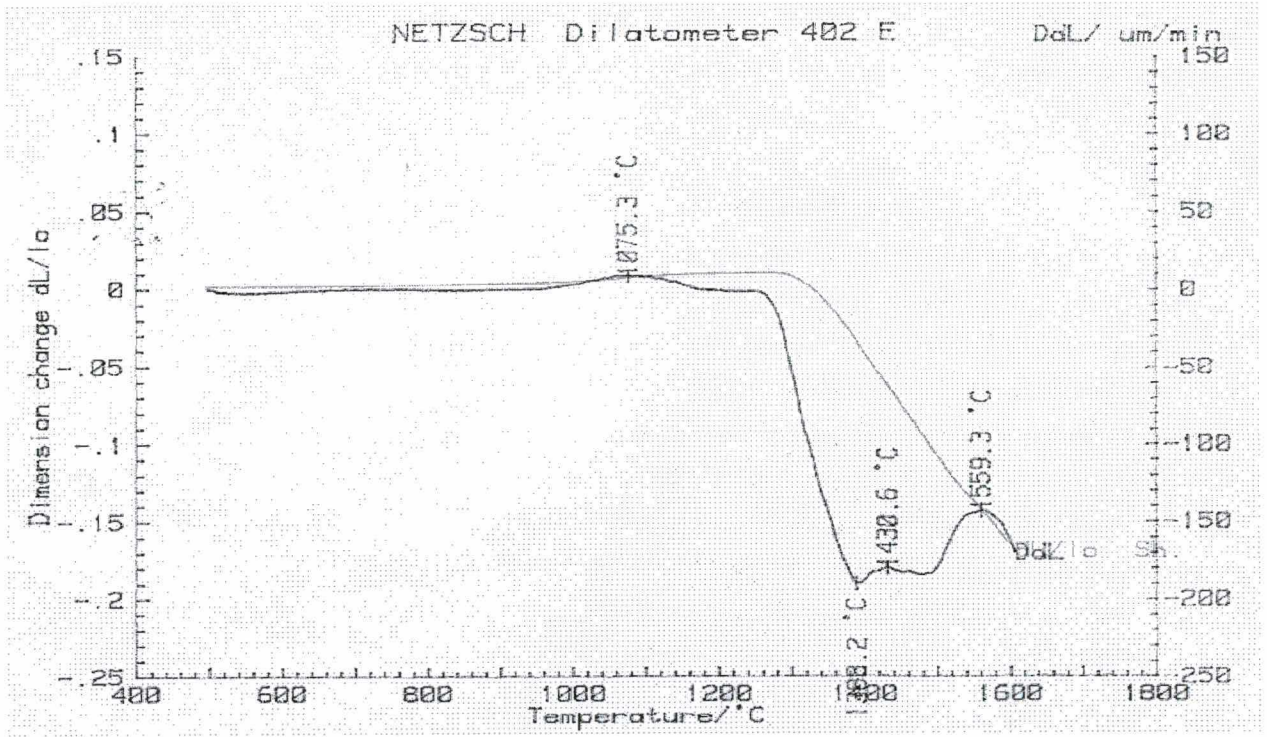


Figura 4.20 - Dilatometria da amostra normal. Ciclo rápido.

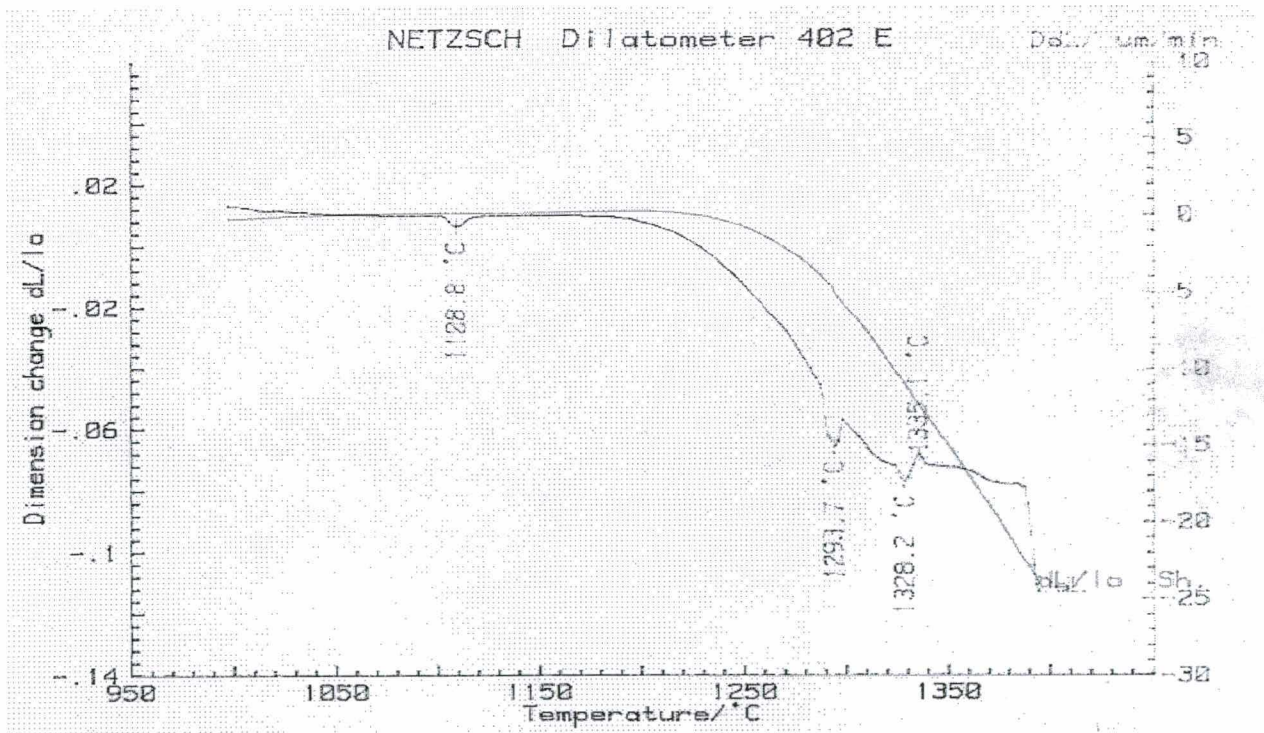


Figura 4.21 - Dilatometria da amostra normal. Ciclo lento.

E) MICROSCOPIA ELETRÔNICA E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante ferramenta para a avaliação do processamento de cerâmicas técnicas. Através da MEV é possível analisar qualitativa e quantitativamente o processo, identificando como estão as características do produto.

Como a quantidade de amostras processadas foi grande, separou-se algumas para mostrar o resultado e a avaliação. A microscopia eletrônica de varredura é um ensaio sofisticado, envolvendo diversas etapas de preparação das amostras e com um alto valor para a execução dos ensaios.

No item 4.2.1 foram mostradas diversas micrografias referentes aos produtos sinterizados no forno Industrial, ciclo lento e ciclo rápido.

As amostras sinterizadas no forno de laboratório, mostrando características e propriedade, podem ser vistas a partir da figura 4.22:

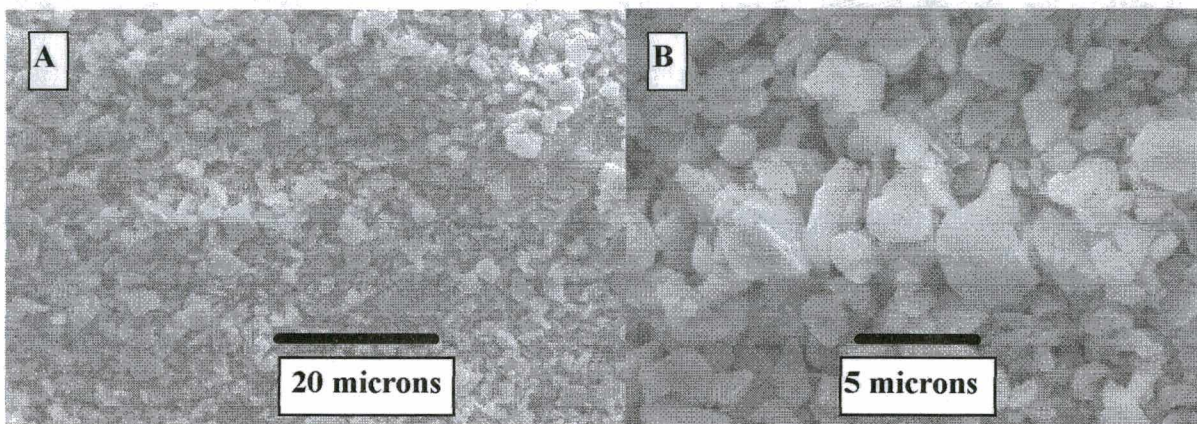


Figura 4.22 - Amostra sinterizada a 1000°C - Forno de laboratório. (A) 1000x ; (B) 3000x

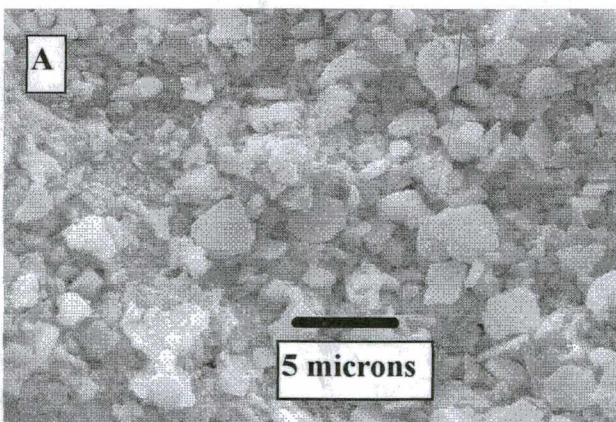


Figura 4.23 - Amostra sinterizada a 1100°C - Forno de laboratório. (A) 3000x

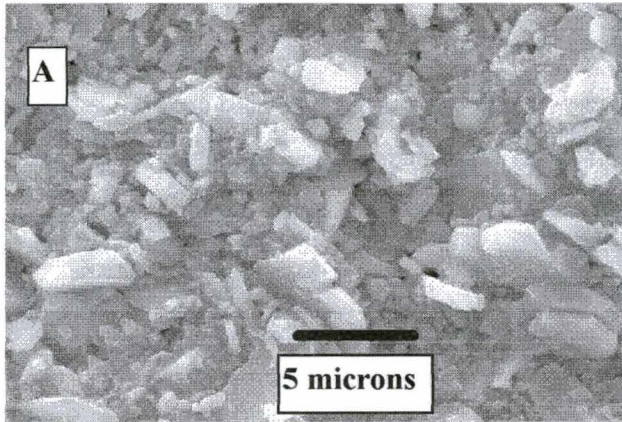


Figura 4.24 - Amostra sinterizada a 1200°C - Forno de laboratório. (A) 3000x

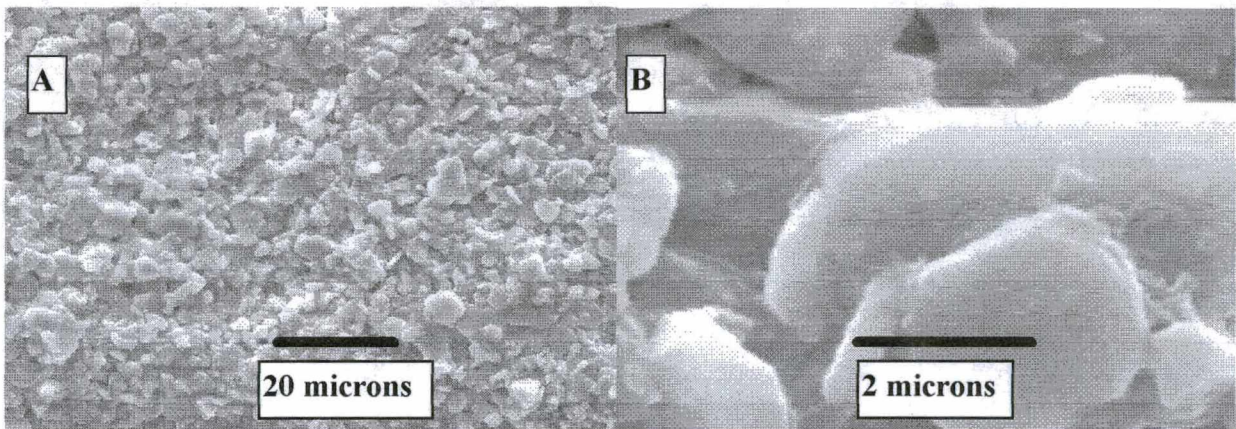


Figura 4.25 - Amostra sinterizada a 1300°C - Forno de laboratório. (A) 1000x ;(B) 12000x

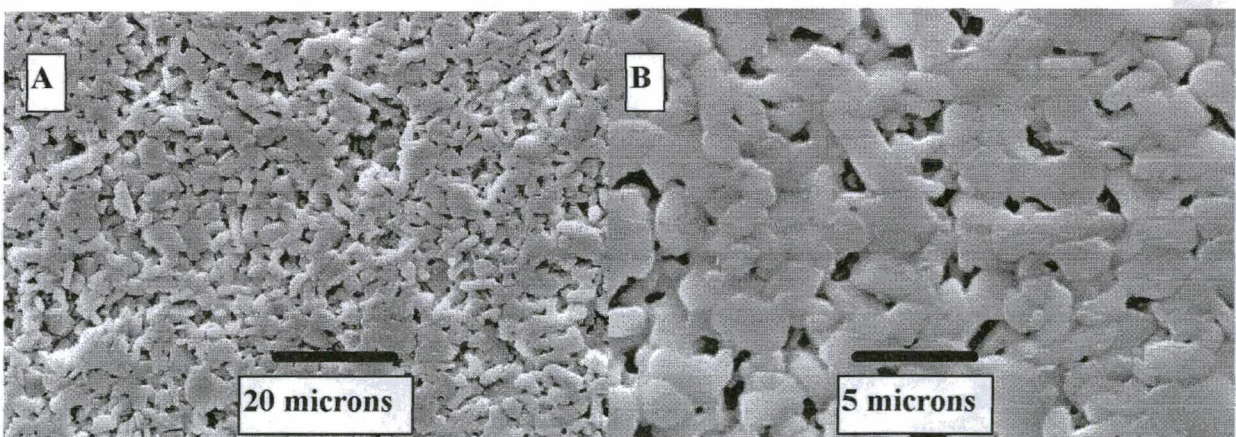


Figura 4.26 - Amostra sinterizada a 1400°C - Forno de laboratório. (A) 1000x ; (B) 3000x

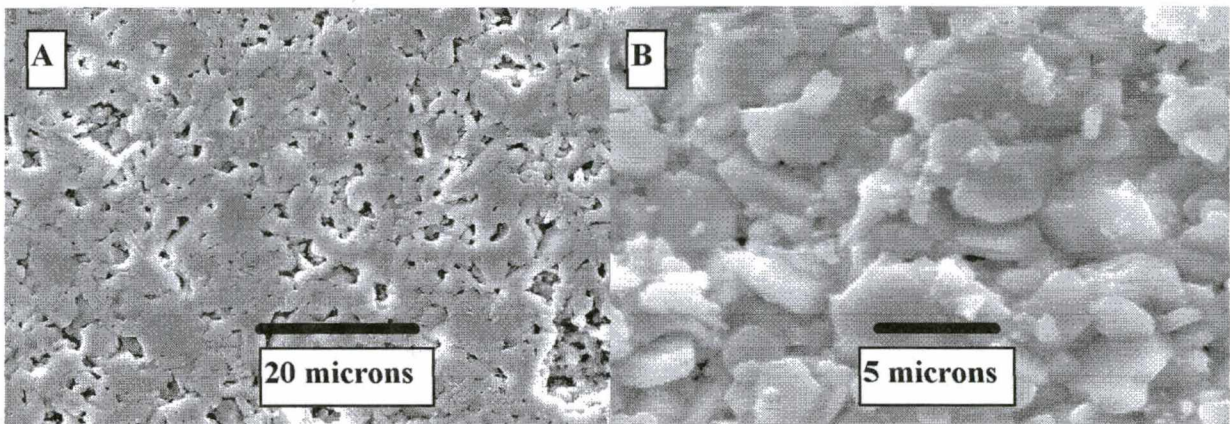


Figura 4.27 - Amostra sinterizada a 1500°C - Forno de laboratório. (A) 1000x; (B) 3000x

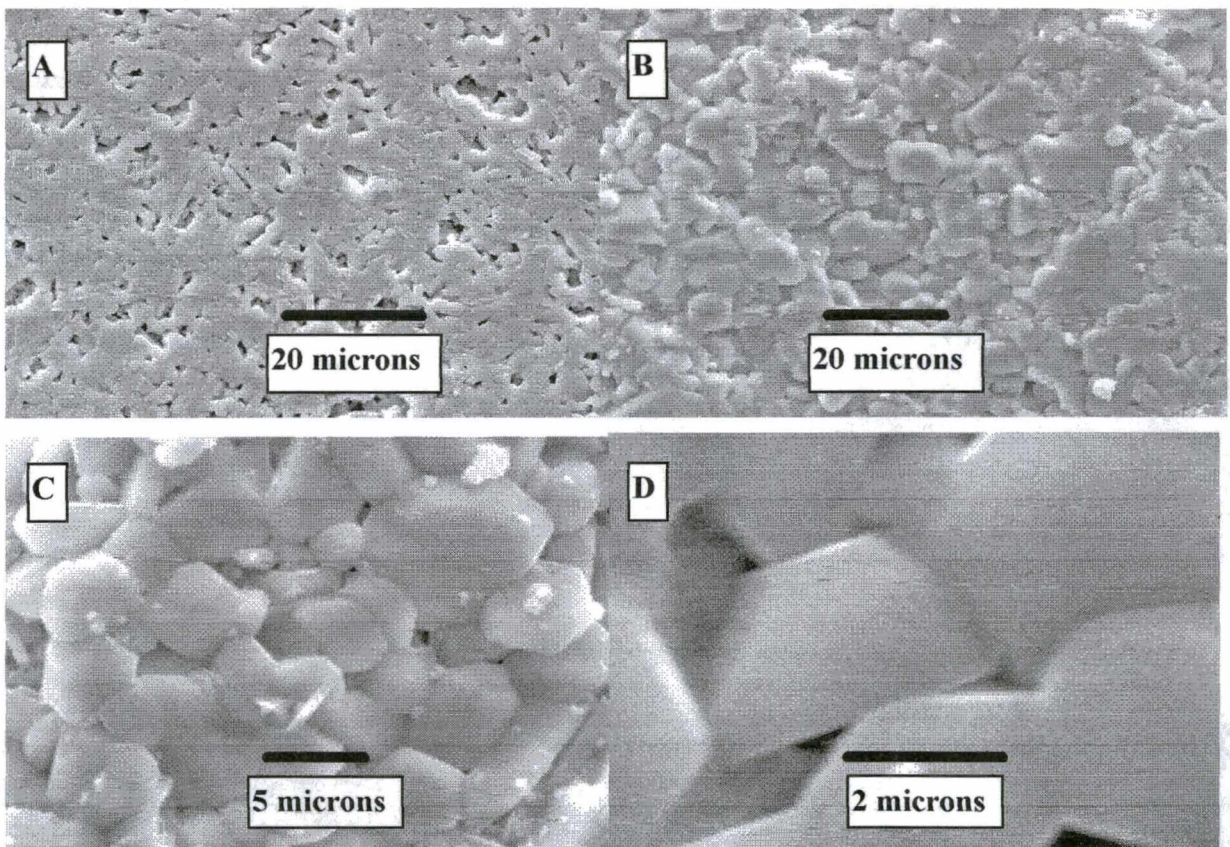


Figura 4.28 - Amostra sinterizada a 1550°C - Forno de laboratório. (A) 1000x; (B) 1000x (C) 3000x ; (D) 12000x

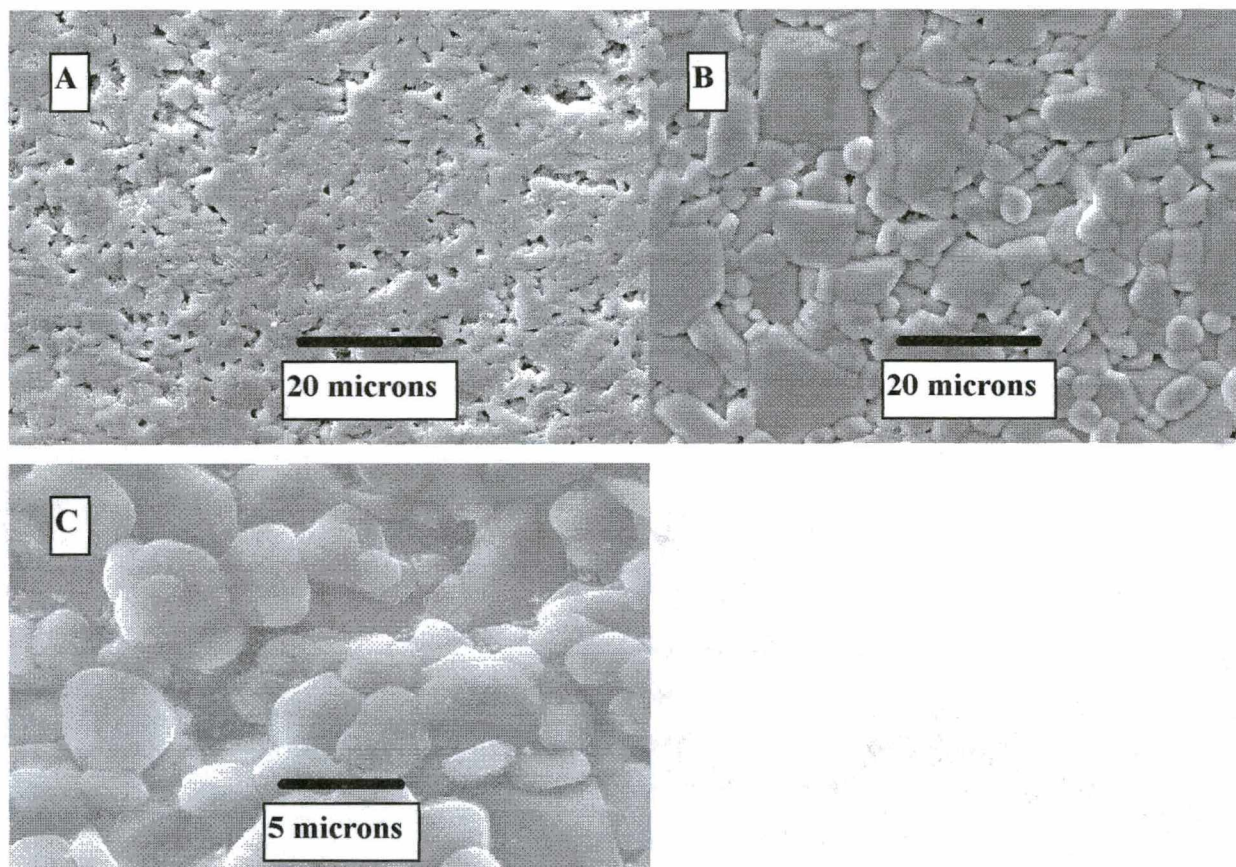


Figura 4.29 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório. (A) 1000x; (B) 1000x; (C) 3000x.

Na próxima sequência de fotos pode ser visto o avanço do mecanismo de sinterização na temperatura de 1600°C , para os tempos de patamar de 0, 2 e 7 horas.

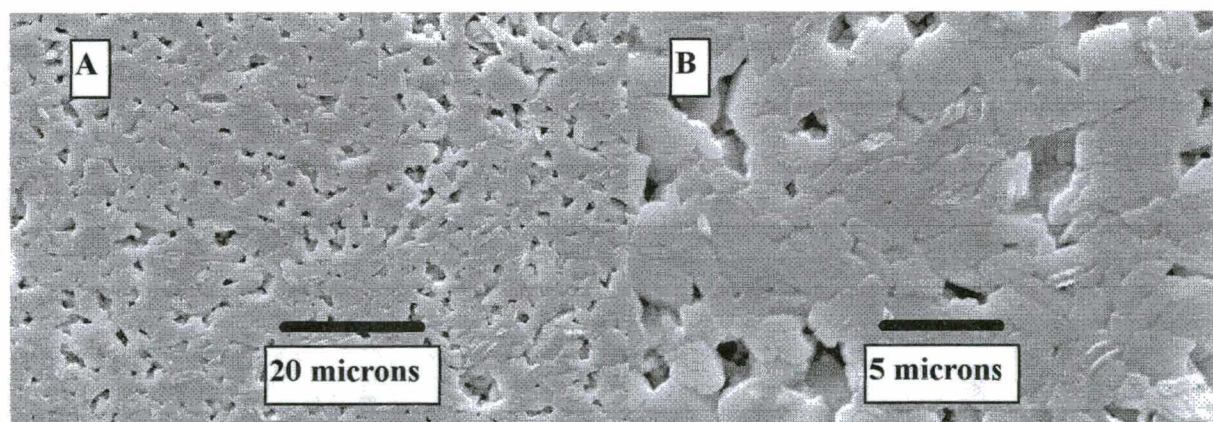
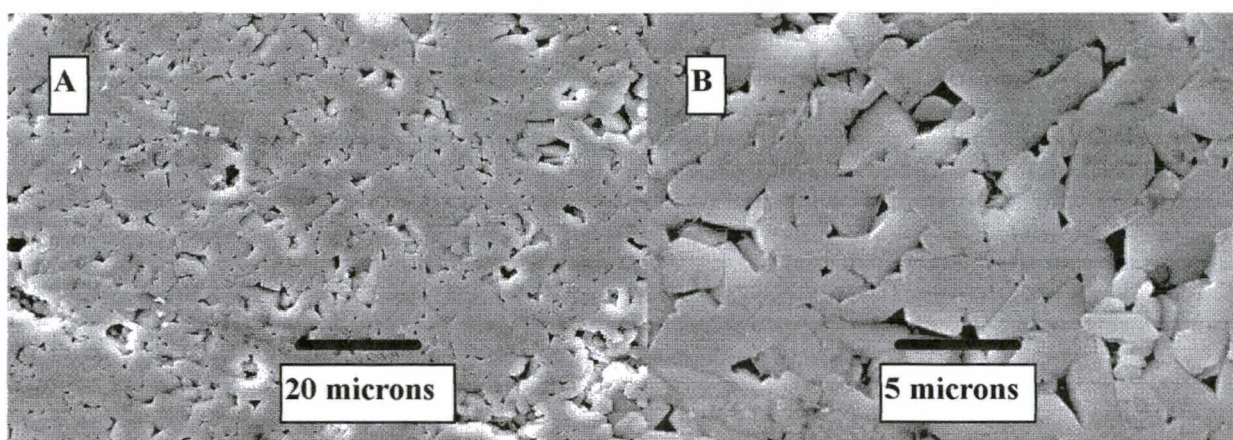
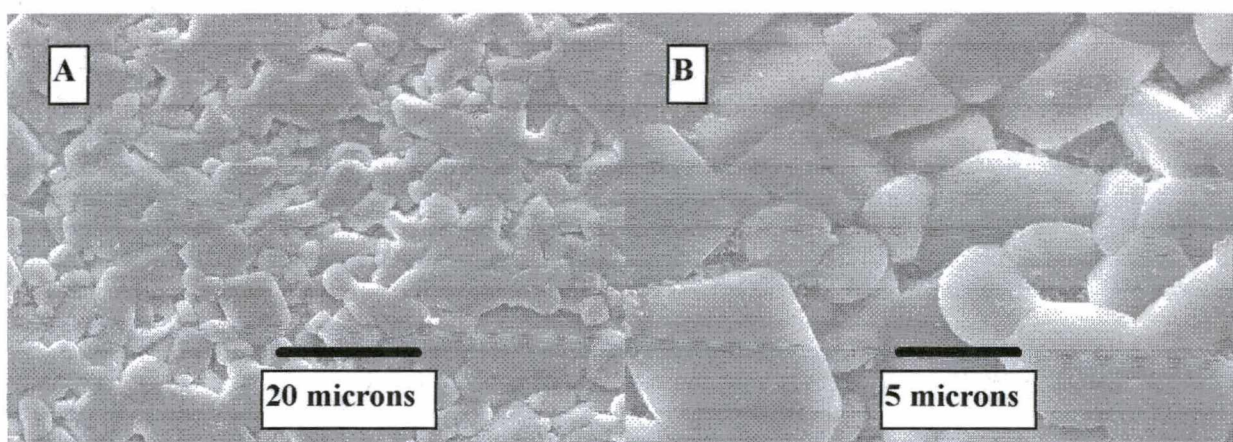


Figura 4.30 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório, sem patamar. (A) 1000x; (B) 3000x.



**Figura 4.31 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório, 2 horas de patamar.
(A) 1000x; (B) 3000x**



**Figura 4.32 - Amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório, 7 horas de patamar.
(A) 1000x ; (B) 3000x.**

A figura 4.32 e a figura 4.33 permitem comparar o resultado das microestruturas entre 7 horas de patamar em forno de laboratório e 7 horas de patamar em forno industrial.

A figura 4.32 corresponde a sinterização em laboratório, ciclo rápido, temperatura de 1600°C, conforme curva descrita pela Tabela 3.9 e gráfico 3.1.

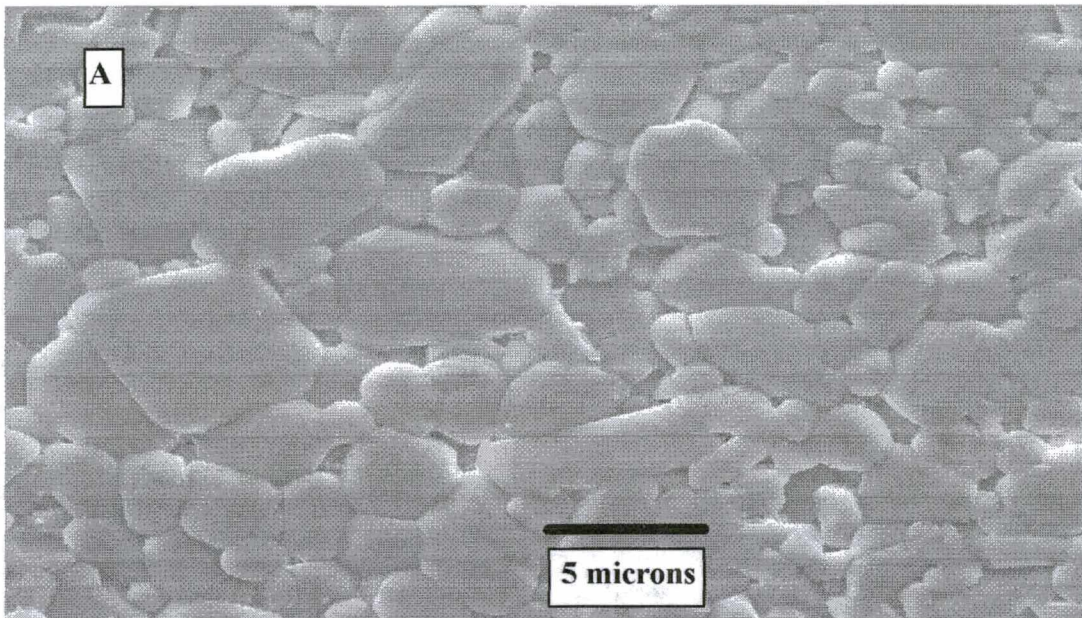


Figura 4.33 - Sinterização 1600°C. Forno industrial - 7 horas de patamar. (A) 3000x.

A figura 4.33 corresponde ao ciclo de sinterização industrial, ciclo rápido, temperatura de 1600°C, conforme descrição no ítem 3.2.1. As microestruturas e o ensaio de porosidade, absorção d'água e densidade mostram que ambas amostras estão bem sinterizadas, com uma microestrutura muito boa, pequeno crescimento de grão e são bastante semelhantes.

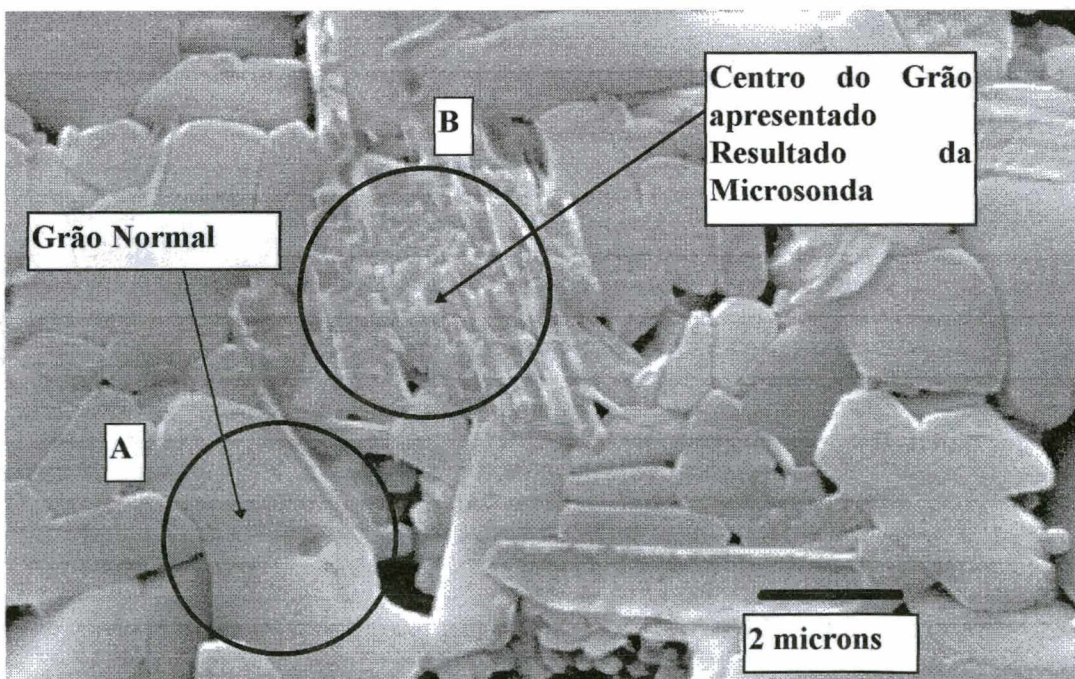


Figura 4.34 - Sinterização a 1600°C. Forno de laboratório. Patamar de 12 h. (A) 12000x

Na figura 4.34 (1600°C, 12 h de patamar) é possível verificar a formação de fase vítrea em regiões externas ao contorno de grão, nucleadas, supostamente, durante o longo tempo de patamar isotérmico. Quando a amostra foi submetida ao ensaio de difração de raios-x, mostrado na figura 4.35, também detectou-se a presença de fases cristalinas hibonita (H), além da fase corindon (C) e espinélio (S).

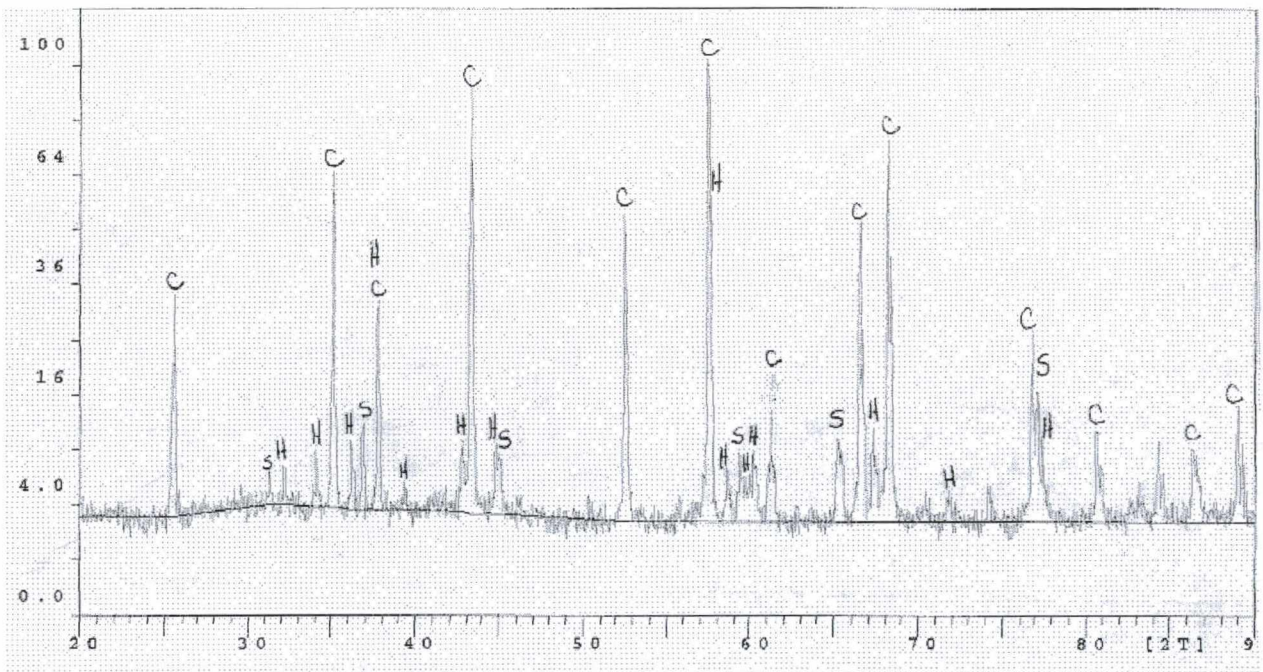


Figura 4.35 - Difratograma da amostra sinterizada a 1600°C - Forno de laboratório. Patamar de 12 h.

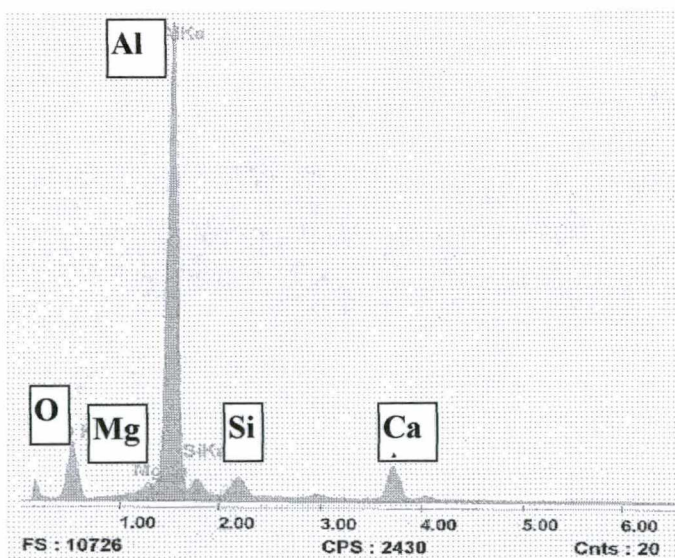


Figura 4.36 - Microsonda da região B, em destaque, na Figura 4.34. Patamar de 12 horas.

A avaliação das microestruturas, através da microscopia eletrônica, mostra que a evolução da sinterização ocorre entre 2 e 5 horas de patamar. Também foi possível detectar que após a densificação do material, a medida que o material foi mantido na temperatura do patamar isotérmico, a quantidade de defeitos aumenta muito.

As amostras sinterizadas nas diversas temperaturas mostram a redução da porosidade com conseqüente aumento da densidade do corpo sinterizado.

Os resultados dos diversos testes (densidade, porosidade, absorção da água, microdureza) permitem juntos com a microscopia eletrônica, a identificação do estágio de sinterização e da qualidade do processo.

Através dos resultados, foi possível ver que o material necessita de uma temperatura superior a 1550°C para que a densificação alcançada seja máxima.

Os resultados da sinterização mostram que em temperaturas inferiores a 1550°C, mesmo com longos tempos de Patamar Isotérmico, não se obtêm produtos com alta densidade e o material sinterizado apresenta um comportamento mecânico inferior, conforme resultados apresentados na tabela 4.10 e tabela 4.12.

4.3. - SINTERIZAÇÃO EM LABORATÓRIO DE ESFERAS INDUSTRIAS

Esta experiência buscou simular a operação industrial, avaliando o avanço da sinterização através da microdureza Vickers e densidade aparente com o tempo de patamar.

A idéia deste trabalho é de substituição do processo atual de sinterização, em forno intermitente, por um processo em forno contínuo.

A curva de aquecimento utilizada foi o ciclo rápido, cujos valores podem ser vistos na tabela 3.9, onde é mostrada a velocidade de aquecimento até 1600°C.

A definição do ciclo rápido de aquecimento está baseada em resultados experimentais onde foi possível verificar, em laboratório, um bom comportamento do material em alta alumina frente a altas taxas de aquecimento.

Os testes de sinterização no forno de laboratório foram realizados com esferas diâmetro 30 e 60 mm. Sobre o processo de sinterização, através da experiência prática industrial, e pelos diversos ensaios realizados em laboratório, com o uso de termopares e cones pirométricos, é possível estimar que a temperatura real do material sinterizado no forno de laboratório esteja em torno de 50°C abaixo da temperatura do termopar no momento de atingir o patamar.

No caso dos fornos industriais, a experiência tem demonstrado valores em torno de 120°C abaixo da temperatura de termopar quando se atinge o patamar.

O tempo de patamar é importante, justamente, para permitir que a temperatura lida no termopar seja alcançada no interior da peça, mais o tempo para ocorrer os fenômenos da sinterização.

As esferas foram pesadas e medidas antes do início da sinterização. O tempo de patamar foi variado de 0 a 5 horas.

Os resultados da densidade aparente, por imersão em mercúrio, com o tempo de patamar estão na tabela 4.16 e na figura 4.37.

Tabela 4.16 - Avaliação da densidade aparente com o tempo de patamar (Ciclo Rápido). Temperatura de 1600°C. Esferas diâmetro 30 e 60 mm

DIÂMETRO (mm)	TEMPO DE PATAMAR (h)					
	0	2	3	3.5	4	5
30	3.23	3.57	3.62	3.65	3.63	3.65
60	3.15	3.53	3.59	3.62	3.63	3.63

Pelos resultados da densidade é possível ver que para a esfera diâmetro 30 mm a densificação máxima é atingida logo após o início da 2ª hora de patamar. No caso da esfera diâmetro 60 mm este tempo é maior, devido ao tempo necessário à transferência do calor ao centro da peça.

Outro ponto importante para o processo de densificação é a saturação da atmosfera devido a baixa velocidade dos gases dentro do forno de laboratório, que é elétrico, levando o forno a ter um comportamento reductor.

Se este fato ocorrer, a velocidade de sinterização será inferior ao que seria esperado dentro de um forno industrial, onde a atmosfera deve ser oxidante e com alta taxa de circulação de gases.

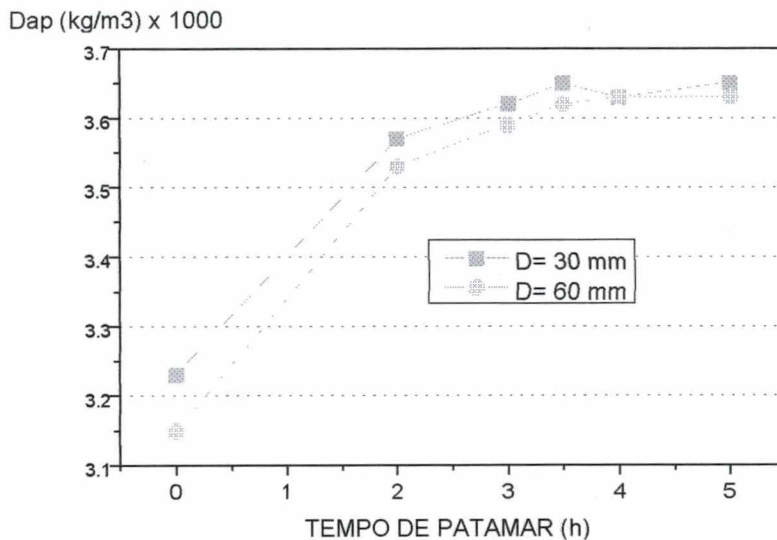


Figura 4.37 - Densidade das esferas sinterizadas com o tempo de patamar - Ciclo rápido.

Pelos resultados da tabela 4.16, vemos que um tempo de patamar entre 2 a 5 horas é adequado para que as esferas em alta alumina atinjam alta densidade, com baixa porosidade.

Os ensaios de laboratório também mostraram que para a otimização da velocidade de sinterização, deve-se trabalhar com carregamentos leves, o que permite reduzir o tempo total de sinterização. Pelos testes definiu-se que o melhor carregamento não deve ser superior a 5 esferas diâmetro 60 mm, de modo a permitir uma excelente circulação e rápida transferência térmica.

Quanto ao ciclo, os testes mostraram que para um sistema de baixa carga inercial pode-se reduzir o ciclo de aquecimento de 18 horas para 6 horas, o tempo de patamar de 7 horas para 4 horas e o resfriamento de 12 horas para 5 horas. Com estes dados é possível simular um ciclo de queima com tempo total de 15 horas (contra um tempo de 37 horas), reduzindo o tempo de processo em

60%. Isto permite reduzir significativamente o consumo de combustível, desgaste e gasto dos materiais refratários e, principalmente, melhoria na qualidade do material produzido.

Atualmente o sistema de carga é extremamente denso e pesado. O processo é intermitente e pode-se afirmar que a estrutura refratária do forno está no limite da resistência, devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Outro aspecto importante diz respeito ao consumo térmico, pois no processo em batelada, além de sinterizar o material é necessário aquecer toda a estrutura refratária.

Convém lembrar que a temperatura no forno intermitente é elevada por igual, estando toda a estrutura refratária no interior sujeita as mesmas condições de patamar, diferente de um forno túnel, ou um forno a rolos, onde cada região opera a uma determinada temperatura que deve ser mantida o mais constante possível, e somente uma região conhecida por zona de queima estará sujeita a operação em alta temperatura, onde se processa o período de patamar isotérmico. A grande diferença é que esta região não é continuamente aquecida e resfriada, o que significa um consumo de combustível muito inferior ao do processo intermitente.

Outro ponto importante é o desgaste dos refratários. Comparando o desgaste da zona de queima de um forno túnel com o de um forno intermitente, o forno túnel apresenta um desgaste inferior, não ocorrendo o desgaste por choque térmico e pela própria movimentação da estrutura que tende a criar zonas de alta pressão entre os tijolos, que se movimentam e podem se soltar, permitindo que a montagem entre em colapso.

Todos estes itens, tanto o aspecto da estrutura refratária e conseqüente custo médio de manutenção, assim como os dados referentes ao altíssimo gasto específico de um forno intermitente devem ser levados em conta na avaliação da operacionalidade do equipamento.

A curva atual de sinterização tem um ciclo de queima de 24 horas mais o tempo de resfriamento de 1600°C a 200°C, necessitando em torno de 12 horas, dando um ciclo total de 36 horas para o reinício de outra queima. Quando do início do processo de produção de cerâmicas técnicas na Eliane, com uma formulação de 82% de Al_2O_3 (porcelana), o tempo total de ciclo era de 72 horas, para temperatura de 1480°C. Deste período até hoje, diversas alterações de formulação e no processo ocorreram, até chegar-se na condição atual e nas conclusões sobre o que devemos fazer para o futuro. O que estudou-se neste trabalho, é a possibilidade de se trocar o processo em batelada por um processo contínuo. Para isto, necessita-se conhecer perfeitamente o que ocorre com o material em cada instante do processo de sinterização, de acordo com os parâmetros de controle adotados.

Espera-se com isto melhorar a qualidade do produto, reduzir os tempos de processo e conseguir operar com um custo de produção mais baixo.

Para dar uma idéia de como estas análises são importantes, o processo de produção de cerâmicas técnicas em alta alumina já apresentou um consumo específico superior a 20000 kcal/kg de material sinterizado. Com as diversas modificações realizada, hoje o consumo está na faixa de 5200 kcal/kg, uma diferença superior a 70% de redução no consumo de GLP.

Além disso, o melhor conhecimento das propriedades de sinterização em cerâmicas técnicas de alta alumina permitiu reduzir significativamente o tempo de processo, aumentando muito a capacidade de produção dos fornos, que anteriormente configuravam “gargalo” de produção.

No entanto, a empresa continua buscando melhores índices que permitam mantê-la competitiva, através da redução nos gastos com combustível, melhorias de processo, redução do custo de manutenção refratária e maior velocidade de produção.

Os testes desenvolvidos durante a dissertação permitiram projetar um consumo específico, dentro da nova concepção de processo, trabalhando com forno túnel, na ordem de 3200 kcal/kg, o que seria uma nova redução significativa. Com os dados obtidos, simulou-se a nova curva de queima mostrada na figura 4.38, analisando inclusive o melhor carregamento para o ciclo rápido e em que momento a carga é limitante no processo.

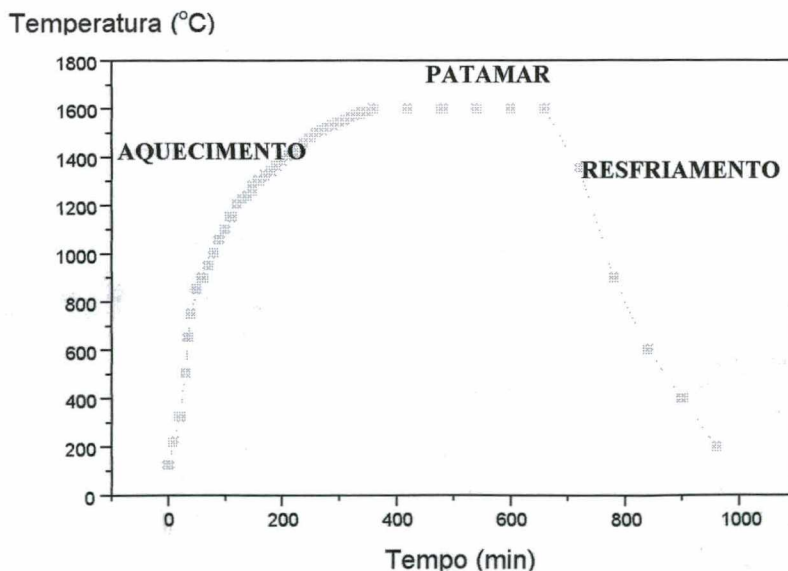


Figura 4.38 - Curva otimizada de sinterização de esferas. Forno túnel.

Com as amostras sinterizadas no forno de laboratório procedeu-se com os ensaios de microdureza. Os ensaios de microdureza foram realizados com o objetivo de mapear a sinterização da peça, externa e internamente.

Através destes ensaios foi possível avaliar como a Sinterização ocorre, qual o tempo mínimo de patamar e temperatura necessários. Os resultados da microdureza Vickers podem ser vistos na tabela 4.17, mostrando o avanço da microdureza com o tempo de patamar para esferas diâmetro 30 e 60 mm.

Tabela 4.17 - Microdureza Vickers com o tempo de patamar (ciclo rápido) para esferas diâmetro 30 e 60 mm. Temperatura de sinterização de 1600°C.

PATAMAR (h)	DIÂMETRO ESFERA (mm)			
	30 mm		60 mm	
	SUPERFÍCIE	CENTRO	SUPERFÍCIE	CENTRO
0	1030	830	1030	690
2	1210	1180	1210	870
3	1250	1200	1250	1130
3.5	1275	1230	1290	1190
4	1290	1240	1250	1205
5	1330	1210	1285	1230

Pelos resultados da tabela acima é possível ver a grande diferença entre as taxas de sinterização dos diferentes diâmetros. Para um determinado tempo de processo, enquanto a esfera de pequeno diâmetro já está sinterizada a outra esfera ainda se apresenta porosa.

Baseado nos diversos resultados apresentados, fica evidente que a sinterabilidade dos sistemas de alta alumina está intrinsecamente relacionada com a curva de sinterização.

A possibilidade da redução do ciclo total de sinterização é benéfica para as características do produto. Nestas condições é possível obter uma microestrutura mais homogênea, com menor tamanho de grão e isentas (ou apresentando apenas traços) de fases vítreas ou cristalinas frágeis.

O material densifica à medida que transcorre o tempo de patamar, no entanto, acima de um determinado intervalo a densidade do material decresce.

A explicação encontrada para este fenômeno está relacionado com a possibilidade de evaporação da fase líquida, deixando espaços abertos na microestrutura recém sinterizada e a migração da fase líquida para a superfície, deixando o centro da estrutura poroso e reduzindo a densidade.

A influência da fase líquida no mecanismo de densificação é alta, sendo por este motivo fundamental o controle nos percentuais utilizados e a maneira como será realizado o processo de sinterização.

A vaporização da fase líquida, facilita o transporte de massa pela condensação do vapor sobre as partículas de alumina que não estão em contato direto com a fase líquida.

A redução do tempo total de sinterização e da temperatura permitem um menor crescimento de grão, características benéficas ao produto.

As propriedades de resistência ao desgaste abrasivo, densidade e dureza são otimizadas quando os % de fases vítreas formadas são menores e, especialmente, quando estão bem dispersas por toda a matriz.

Na sinterização por fase líquida de cerâmicas técnicas devemos procurar trabalhar com a quantidade exata de fluxantes. Isto se deve ao fato de que embora os fluxantes tenham um papel fundamental no mecanismo de sinterização por fase líquida, eles apresentam características distintas do material que estamos produzindo. Quanto menor a quantidade e os tipos de fases vítreas no contorno de grão, melhor serão as características da cerâmica técnica.

Os ligantes e plastificantes, utilizados como aditivos, também são danosos ao processo de sinterização, embora sejam importantes na compactação e densificação a verde. Como objetivo de processo, deve-se buscar a otimização dos resultados de densidade a verde e compactação com a mínima quantidade de ligantes e plastificantes. Não devemos esquecer também o alto preço destas matérias-primas.

A sinterabilidade da formulação da cerâmica técnica em alta alumina é diretamente dependente de sua granulometria. Quanto mais fina a granulometria, em menor temperatura iniciam-se as reações. No entanto, após um determinado tamanho, longos tempos de moagem influem pouco na reatividade da barbotina. Neste caso, dizemos que grande quantidade de cristais de alumina está na forma de cristal primário.

A importância deste teste está em determinar o ponto ideal entre tempo dispendido na moagem (redução da granulometria) com a variação no tempo de processo (sinterização).

Na prática, verificou-se que a utilização de 3 horas a mais no tempo de moagem (17 horas para 20 horas), significou uma redução de mais de 2 horas no patamar de queima. Quando

quantificada esta redução em termos financeiros, Preço por kg de GLP e consumo horário de GLP (cada hora de queima significa 100-150 kg de GLP), estes dados passam a ser muito importantes.

Outro aspecto avaliado nestes ensaios foram os resultados de desgaste, mostrando o ganho de qualidade do produto pelas análises realizadas (conforme tabela 4.7 e figura 4.15).

A explicação dada para este fenômeno está relacionada com a microestrutura desenvolvida durante o processo de sinterização e, principalmente, com as fases presentes.

Estas fases podem agregar características indesejáveis como, por exemplo, o aumento do percentual de fases cristalinas, com baixa dureza quando comparado com os cristais de alumina.

O desenvolvimento destas fases está ligado a granulometria, mas principalmente as taxas de aquecimento, sendo que este permite a nucleação de fases de alta mobilidade que reagem com outros aditivos formando fases vítreas que podem levar a perda da resistência ao desgaste abrasivo.

Os resultados mostram que de acordo com o processo de sinterização é possível a formação de fases diferentes, que dependem de tempo e temperatura. Estes detalhes podem ser vistos nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Para a produção de cerâmicas técnicas em alta alumina é necessário a adição de aditivos de sinterização, que através da formação de fase líquida auxiliam o processo de sinterização permitindo a redução da temperatura através da formação de eutéticos com a alumina. Este processo reduz significativamente a temperatura de sinterização (1600°C), tornando possível a obtenção de valores bastante próximos da densidade teórica, com baixíssima porosidade e absorção d'água.

Um dos pontos analisados neste trabalho foi o comportamento dilatométrico das formulações da cerâmica técnica em alta alumina. O conhecimento deste parâmetro permite detalhar e otimizar a curva de queima. Como é possível verificar nos ensaios de retração e dilatométricos, existem regiões onde nenhuma mudança está ocorrendo sobre o material, permitindo que nestas temperaturas a taxa de aquecimento do material seja alto. No entanto, em zonas críticas, onde ocorre alta taxa de densificação, com pronunciada redução dimensional, é necessário atenção para não passarmos dos limites de trabalho, sob risco do material apresentar trincas ou microtrincas, extremamente danosas para o mecanismo de densificação desejado. A experiência mostra que este tipo de análise permite realmente otimizar a condição de processo, passando rápido por pontos

críticos onde, por exemplo, inicia a nucleação de fases indesejáveis e aquecer mais lentamente em regiões onde a sinterização não pode ser acelerada.

Esta avaliação foi realizada para diferentes velocidades de aquecimento e tempos de patamar, mantendo a mesma temperatura e buscando demonstrar os efeitos da Temperatura x Tempo, na características de materiais cerâmicos.

Na segunda etapa, em laboratório e na indústria, foram realizados diversos ensaios para quantificar a importância das diversas variáveis de processo na produção de aluminas técnicas.

O tempo de moagem, granulometria, atomização, pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização são importantes para o resultado do produto final.

O fluxo viscoso gerado pela fase líquida formada consegue alto recobrimento sobre as partículas. Neste mecanismo, é necessário que boa quantidade de fase líquida seja formada de modo que a retração inicie.

Pelos resultados podemos concluir:

A parte mais significativa da retração da alta alumina ocorre durante o período de aquecimento, antes de entrar no patamar. No entanto, não é possível a completa sinterização apenas com a etapa de aquecimento, devendo existir um patamar isotérmico.

No processo de sinterização, quando avaliamos a diferença entre os corpos de prova feitos de amostras moídas por 8 horas, e que apresentam uma granulometria bastante alta retida na malha 400, e os corpos de prova feitos de amostras moídas por 96 horas, as diferenças são significativas. A amostra com 8 horas de moagem demonstram serem sinterizadas principalmente por um mecanismo de escoamento dos defeitos entre as partículas. Estes defeitos, permitem a entrada da fase líquida para o interior dos poros gerando altas taxas de retração em temperaturas mais baixas. A medida que a sinterização avança, ocorre um decréscimo na taxa de sinterização. No estágio final, conhecido como patamar isotérmico, a densificação final é obtida pelo mecanismo de difusão volumétrica.

Através dos ensaios dilatométricos foi possível trabalhar na otimização de curvas de sinterização, que realizadas em laboratório, mostraram bons resultados.

O conhecimento profundo do que ocorre durante a densificação permite a redução do tempo de processo, conhecendo exatamente as temperaturas onde ocorrem mudanças mais sensíveis, onde a taxa de aquecimento deve ser mais lenta, e faixas de temperatura onde não ocorre nenhum fenômeno especial, significando que as taxas de aquecimento podem ser aumentada sem risco.

É importante identificar quais são as regiões críticas, onde ocorre alta taxa de densificação, de modo a não se criar condições para que ocorra propagação de trincas ou microtrincas, danosas para as propriedades do material. A experiência mostra que este tipo de análise permite otimizar as condições de processo.

CAPÍTULO V - COMENTÁRIOS E SUGESTÕES

Como esta dissertação foi realizado dentro de um tema de interesse da indústria (Grupo Eliane) e por ser o primeiro trabalho sobre aluminas realizado no Labmat, é importante que esta linha de pesquisa continue, aprofundando os conhecimentos e a experiência nesta área.

Diversos dos comentários e sugestões estão relacionados com o processo industrial, onde novas idéias podem ser rapidamente colocadas em prática, gerando benefícios e, especialmente, mostrando a importância da associação das Empresas com a Universidade.

- Dentre as linhas de pesquisa, devemos destacar a moagem. O efeito da moagem sobre a sinterabilidade é um importante parâmetro de avaliação da qualidade e custo do processo. Estudos para redução do tempo de moagem e otimização da densidade a verde terão grande efeito sobre os resultados finais do produto.

- Outro ponto importante, e que deve ser pesquisado com interesse, é justamente sobre a grande diferença que existe nos ensaios realizados em forno de laboratório (elétrico) e o forno industrial (gás). A atmosfera e fluxos de calor são parâmetros fundamentais para a sinterização e devem ser estudados com rigor técnico. Esta é uma das áreas onde pode-se obter importantes resultados práticos, frente a grande dificuldade, ainda hoje, de correlacionar ensaios de laboratório com ensaios industriais.

- Estudo sobre aditivos orgânicos, inclusive com maior contato com fornecedores, é um outro ponto que requer atenção. A utilização de aditivos orgânicos é fundamental para a produção de cerâmicas técnicas. O estudo sobre a ação dos aditivos, redução da temperatura de saída do sistema, pressão de vapor, aumento da resistência a verde com menor consumo de ligantes, melhoria da plasticidade do material, aumento no poder de cobertura, dentre outras, podem gerar grandes benefícios ao processo e devem ser tema de outros estudos.

- Necessidade de aprofundar estudos sobre aditivos de sinterização, identificar fases, diagramas e cinética de sinterização por fase líquida. Esta linha de pesquisa pode mudar conceitos tradicionais, mostrando inclusive que alguns aditivos comumente utilizados são inadequados para a microestrutura e propriedades mecânicas do sistema.

- A modelagem do processo térmico em materiais cerâmicos é uma área ampla e permite trabalhos de excelente conteúdo. Como sugestão, procurar realizar dissertações correlatas, onde dentro do mesmo tema se estude o processo e a modelagem. Esta área de pesquisa tem demonstrado sua importância e deve-se ampliar o conhecimento.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

- A distribuição granulometria da barbotina para a produção de elementos de moagem, utilizando alumina calcinada, deve estar na faixa de D_{50} 3-4 microns e D_{90} 6-8 microns. A malha 400 mesh com 0% de resíduo é um bom parâmetro de controle fabril.
- A temperatura mínima de sinterização de elementos de moagem em alta alumina deve estar entre 1580 a 1600°C, com patamar definido pela espessura da peça variando de 2,5 a 4,5 horas (máximo).
- Evidências experimentais mostram que a permanência em altas temperaturas, acima de um determinado tempo, danifica a microestrutura, isto é evidenciado pela formação e segregação de fases, aumento da porosidade, redução na microdureza Vickers e aumento do desgaste.
- Através dos ensaios experimentais, determinou-se uma curva padrão para o processo de sinterização contínuo (em forno túnel) de elementos de moagem em alta alumina.
- A microdureza Vickers embora seja um método que apresenta alta dispersão dos resultados, permite caracterizar o grau de sinterização da peça cerâmica, especialmente pela possibilidade de realização do mapeamento das características no eixo da peça.
- O ciclo rápido de sinterização permite a obtenção de uma estrutura mais homogênea e com melhores resultados de resistência ao desgaste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- ALUMINA CHEMICALS, SCIENCE AND TECHNOLOGY HANDBOOK. The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio (1985),
- [2]- GERMAN, R. M. - Liquid Phase Sintering. Plenum Press. 1985✓
- [3]- THÜMMLER, F.; OBERACKER R. - Introduction to Powder Metallurgy. 1993✓
- [4]- KINGERY, W. D. - Densification During Sintering in the presence of a Liquid Phase . I Theory, J. Appl. Phys., Vol 30 (Nº1), 1950, p 301-306.
- [5]- CARBONE, T. J.; REED, J. S. - Dependence of Sintering Response with a Constant Rate of Heating on Processing-Related Pore Distributions - Am. C. Soc. Bull., 57 [8] 748-755 (1978)✓
- [6]- KISS, S.; KOSTIC , E. - Approach to Equilibrium during Reactive Liquid Phase Sintering of Alumina - Interceram, Nº4 ,408-410 (1981)
- [7]- MOCELLIN, A .; KINGERY W. D. - Microstrutural Changes During Heat Treatment of Sintered Alumina - J. Amer. Ceram. Soc., 56 [6] 309-314 (1973).
- [8]- JOHNSON, W. C.; COBLE R. L. - A Test of the Second-Phase and Impurity -Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina. - J. Amer. Ceram. Soc., 61 [3-4] 110-114 (1978).
- [9]- JORGENSEN, P.J. - Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in Al_2O_3 - J. Amer. Ceram. Soc., 48 [4] 207-210 (1965).
- [10]- HEUER, A . H. - The Role of MgO in the Sintering of Alumina - J. Amer. Ceram. Soc., 62 [5-6] 317-318 (1979)✓
- [11]- PEELEN, J.G. - Influence of MgO on the Evolution of Microstructure of Alumina - Mat. Sci. Res., 10, 443-453 (1975).
- [12]- BERRY, K. A .; HARMER, M.P. - Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 . - Journal of The American Ceramic Society, 69 [2] 143-149 (1986).
- [13]- JOHNSON, D. L.; CUTLER I. B. - Diffusion Sintering: II, Initial Sintering Kinetics of Alumina - J. Amer. Ceram. Soc., 46 [11] 545-550 (1963).
- [14]- DYNYS, F. W.; HALLORAN J.W. - Compaction of Aggregated Alumina Powder - J. Amer. Ceram. Soc., 66 [9] 655-659 (1983).
- [15] FERRARI, R. - Manuale della Macizazione com Mulini a Tamburo Rotante - Ed. Faenza - Itália (1985).

- [16]- YEH, T. S.; SACKS, M. D. - Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina - J. Amer. Ceram. Soc., 71 [12] C484 -C487 (1988).
- [17]- CARBONE, T. J. - Aluminas para Indústria Cerâmica - Revista Cerâmica, 32 [203] 309-314 (1986).
- [18]- MORREL, R. - Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics. National Physical Laboratory. London 1989 ✓
- [19]- SCHULZ, P. - Investigation of the "Green Compact" of Alumina Related to the Sintering Properties - Interceram, N°4 ,396-399 (1981)
- [20]- RAO, W. R.; CUTLER, I. B. - Initial Sintering and Surface Diffusion in Al_2O_3 . - J. Amer. Ceram. Soc., 55 [3] 170-171 (1972).
- [21]- COBLE, R.L. - Sintering Crystalline Solids.II Experimental Test of Difusion Models in Powder Compacts. - J. Appl. Phys., 32, [5] 793-799 (1961).
- [22]- BRUCH, C. A. - Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process. - Ceramic Bulletin, 41 [12] 799-806 (1962).
- [23]- ROSSI, G.; BURKE, J. E. - Influence of Additives on The Microstructure of Sintered Al_2O_3 - J. Amer. Ceram. Soc., 56 [12] 654-659 (1973).
- [24]- KWON, O . H. - Liquid Phase Sintering - J. Amer. Ceram. Soc., 73 [2] 285-289 (1989).
- [25]- TOMANDL, G.; RODEL, J. - Sintering of Ceramics - Supplement to Interceram - Interceram, N°33, (1984) [5] 1-9.
- [26]- COBLE, R.L. - Sintering Alumina: Effect of Atmospheres - Journal of The American Ceramic Society, 45, [3] 123-127 (1962).
- [27]- SCHATT, W.; FRIEDRICH, E. - Progress in Understanding Sintering - Engineering Materials, Vol.29-31 (1989) pp. 73-88.
- [28]- NAVARRO, J.; ALBARO, J.L.; FUSTER, M. - Tecnologia Cerâmica - Instituto de Química Técnica - Universidade de Valência - Vol.III - Tecnologia de la Fabricacion Cerâmica. Preparacion de Pastas y Processos de Formacion de Piezas. (1986) ✓
- [29]- PEARSON, A .; MARHANKA, J. E.; MacZURA, G.; HART,L.D. - Dense Abrasion Resistence 99,8% Alumina Ceramic - Ceramic Bulletin, 47, [7] 654-658 (1968)
- [30]- SEBASTIA, A . C.; RENAU, R. G. - Apuntes de Operaciones Basicas - Instituto de Formacion Profesional, N° 2, Castellón - 1993 - ESPAÑA.
- [31]- YAN, M.F. - Solid State Sintering - Advances in Ceramics, Vol.21. Ceramic Powder Services, American Ceramic Society, p.635-669 (1987).