



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DE DIFERENTES PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE
MULITA PARA APLICAÇÃO REFRAATÁRIA**

Daniel Pereira
00143184

Orientador:
Altair Soria Pereira

Co-orientador:
Rafael Vieira Camerini

Julho, 2011

Agradecimentos

À minha família que foi a base de toda minha formação.

Aos meus colegas de trabalho e graduação, em especial ao Felipe Vogt, Gustavo da Silveira e Guilherme Biasibetti, pelo convívio e amizade.

Ao orientador Altair Soria Pereira, agradeço aos incentivos, dinamismo e confiança.

Ao co-orientador Rafael Vieira Camerini, muito obrigado pelo apoio, cobranças e ajuda quando precisei.

Ao LAPMA, em especial ao Seu Otelo, por todas as solicitações de DRX e orientações concedidas.

Ao LACER, em especial ao Antônio Takimi e bolsistas do laboratório, pela disponibilidade.

Enfim, a todos que contribuíram para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	3
Resumo.....	6
Abstract.....	7
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Mulita.....	16
3.1.1 Propriedades da Mulita.....	16
3.1.2 Aplicações da Mulita.....	18
3.1.3 Composição química da Mulita.....	20
3.2 Diagrama de fases Al ₂ O ₃ – SiO ₂	20
3.3 Processo de sinterização.....	21
3.3.1 Sinterização em fase líquida e em fase sólida.....	23
3.4 Processos de obtenção de Mulita.....	24
3.4.1 Síntese de mulita.....	24
3.4.2 Efeito das impurezas.....	25
3.4.3 Mulita obtida através da sinterização reativa de alumina e sílica.....	26
3.4.4 Mulita obtida através da caulinita.....	27
3.4.5 Mulita obtida por eletrofusão.....	28
3.5 Matérias-Primas para obtenção de corpos sinterizados de Mulita.....	29
3.5.1 Alumina.....	29
3.5.2 Sílica.....	31
3.5.3 Caulim.....	32
3.6 Métodos experimentais de análise.....	33
3.6.1 Caracterização de materiais por difração de raios-X.....	33
3.6.2 Análise granulométrica a laser.....	34
3.6.3 Ensaio de flexão em três e quatro pontos.....	35
3.6.4 Medida de dureza.....	36
3.6.5 Medidas de densidade.....	37
3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	38

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1	Definição das rotas de obtenção de mulita	39
4.2	Pesquisa de mercado e seleção das matérias-primas.....	39
4.3	Caracterização dos pós de partida	40
4.3.1	Análise granulométrica dos pós.....	40
4.3.2	Análise das fases presentes dos pós de partida	40
4.4	Beneficiamento das matérias-primas e preparação das misturas dos pós	40
4.4.1	Moagem do pó de mulita eletrofundida	40
4.4.2	Mistura e adição de ligantes.....	41
4.4.3	Secagem e preparação dos pós para prensagem	41
4.5	Prensagem e sinterização dos corpos de prova.....	41
4.6	Caracterização das fases presentes nos corpos cerâmicos sinterizados	42
4.7	Caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados	43
4.8	Medidas de densidade e porosidade	43
4.9	Medidas de dureza	43
4.10	Medida da resistência de flexão	44
4.11	Ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Pesquisa de mercado e seleção das matérias-primas.....	46
5.2	Caracterização dos pós de partida	48
5.2.1	Análise granulométrica dos pós.....	48
5.2.2	Análise das fases presentes	48
5.3	Beneficiamento das matérias-primas e preparação das misturas dos pós	50
5.3.1	Moagem do pó de mulita eletrofundida	50
5.4	Processo de sinterização dos corpos de prova	51
5.4.1	Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 1.....	51
5.4.2	Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 2.....	56
5.4.3	Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 3.....	60

5.5	Medidas de densidade e porosidade	64
5.6	Ensaio de flexão.....	64
5.7	Medidas de dureza	65
5.8	Ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico	67
5.9	Avaliação da relação custos/benefício de cada processo.....	68
6	CONCLUSÕES	70
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo de três diferentes métodos de obtenção de peças cerâmicas de mulita. Na primeira rota, as peças foram produzidas por um processo de sinterização reativa, que envolve a decomposição térmica da caulinita e posterior reação com a alumina. A segunda rota utilizou uma sinterização reativa decorrente da reação no estado sólido de fontes puras de alumina e sílica amorfa. A terceira rota utilizou pó comercial de mulita eletrofundida. As misturas dos pós foram prensadas uniaxialmente e sinterizadas em temperaturas entre 1000°C e 1600°C, utilizando um forno resistivo. A identificação das fases presentes foi realizada pelo método de difração de raios X. A microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização tecnológica das amostras foi feita a partir de medidas de densidade e porosidade realizadas pelo método de Arquimedes. Medidas de microdureza Vickers e ensaios de flexão a quatro pontos foram utilizados para avaliar a resistência mecânica dos corpos sinterizados. Por último, foi realizada uma análise qualitativa da resistência ao choque térmico, através de um ensaio a 1000°C, com resfriamento em água.

O estudo mostrou que as três rotas desenvolvidas no trabalho foram capazes de produzir corpos cerâmicos sinterizados com alto teor de mulita. Os melhores resultados para as medidas de densidade e resistência a flexão foram das amostras sinterizadas a 1600°C pela primeira rota, que também apresentaram bons resultados no ensaio de choque térmico. Essa condição de sinterização foi a que apresentou a melhor relação custo/benefício entre todos os processos estudados.

Palavras-chave:

Mulita, cerâmica refratária, sinterização reativa, caulinita, mulita eletrofundida.

Abstract

In this study, we have investigated the sintering of mullite by three different methods. In the first case, the mullite was reaction sintered by thermal decomposition of kaolinite, followed by reaction with alumina. The second method involved reaction sintering of mullite by solid state reaction of pure silica and alumina. The third route employed commercial electrofused mullite powder. The mixtures of powders were compacted by die-pressing and sintered at temperatures between 1000 ° C and 1600 °C using a resistive furnace. The phase identification was performed by X-ray diffractometry. The microstructure was studied by scanning electron microscopy (SEM). The technological characterization of the specimens was made by measurements of density and porosity using the Archimedes method. The four-point bending technique and Vickers microhardness were used to measure the mechanical properties. The thermal shock resistance was qualitatively evaluated by quenching in water of pieces heated to 1000 ° C.

Sintered ceramic bodies with a high content of mullite were produced following the three investigated routes. The higher values of density and bending strength were achieved by specimens produced by the first method and sintered at 1600 °C, which also showed good results in the thermal shock test. These sintering conditions showed the better Cost/Benefit relationship between all the studied processing routes.

Keywords:

Mullite, ceramic refractory, reactive sintering, kaolinite, electrofused mullite.

Lista de Figuras

Figura 1 – Diferentes geometrias de peças cerâmicas de mulita.....	16
Figura 2 - Tijolo refratário de mulita fundida frequentemente utilizado em tanques de fundição de vidro (Schneider, 2007).	18
Figura 3 – a) Exemplo de aplicação técnica de revestimento de mulita em painel para veículos espaciais. b) Microestrutura de um plasma a vácuo de compósito C/C-Sic revestido com mulita. (Schneider, 2007).	19
Figura 4 - Exemplos de aplicações técnicas de compósitos de matriz de mulita. a) Componentes e estruturas de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras de mulita. b) Peças fabricadas com WHIPOX para aplicações em sistemas de combustão de turbinas (Schneider, 2007).	19
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ – SiO ₂ proposto por Aksay e Pask em 1975 (Magliano, 2010).	21
Figura 6 - Diferentes mecanismos de movimento atômico durante o processo de difusão (Coutinho, 2007).	22
Figura 7 - Figura esquemática mostrando a taxa de sinterização, dada pela da razão X/D, onde X representa o tamanho relativo do pescoço e D, o diâmetro da partícula (Coutinho, 2007).....	22
Figura 8 - Desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. a) Início da ligação entre as partículas b) etapa inicial de sinterização c) etapa intermediária de sinterização d) etapa final de sinterização (Coutinho, 2007).....	23
Figura 9 - morfologias de grãos de mulita formados a partir de (a) fontes puras, (b) caulim e α -Al ₂ O ₃ e (c) unicamente caulim (Magliano, 2010).	26
Figura 10 - Refinaria de alumina Alcoa em Nery na Austrália (Barry, 2007).....	29
Figura 11- Representação de uma família de planos em um sistema cristalino (Coutinho, 2007).....	34
Figura 12 - Demonstração de uma interferência construtiva na difração de raios-X em um sistema cristalino (Coutinho, 2007).	34
Figura 13 - Duas geometrias possíveis para o ensaio de resistência à flexão e os respectivos momentos máximo em cada barra (Barry, 2007).....	35

Figura 14 - Representação do processo utilizado para medida de dureza Vickers, onde a dureza é determinada pelas dimensões da impressão gerada.....	37
Figura 15 - a) Forno resistivo utilizado para a sinterização dos corpos de prova. b) Prensa hidráulica uniaxial utilizada para a prensagem dos corpos de prova.	42
Figura 16 - Balança analítica e aparato utilizado para as medidas de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes.	43
Figura 17 - Microdurômetro utilizado para as medidas de dureza Vickers.	44
Figura 18 - Máquina Universal de Ensaios da marca Shimadzu utilizada no ensaio de flexão em quatro pontos.....	44
Figura 19 - Corpo de prova durante o ensaio de flexão em quatro pontos.....	45
Figura 20 - Forno resistivo da marca Lavoisier utilizado para o ensaio de choque térmico.....	45
Figura 21 - Comparação entre a sinterização a 1600°C do pó da Treibacher (esquerda) e Elfusa (direita), sendo constatadas evidências de contaminações na peça produzida a partir do pó da Elfusa.	47
Figura 22 - Difratoograma do pó de mulita da Elfusa, onde foi identificada uma quantidade considerável da fase alumina.....	47
Figura 23 - Difratoograma do de mulita eletrofundida produzido pela Treibacher.	49
Figura 24 - Difratoograma do pó de caulim produzido pela Brasil Minas.	49
Figura 25 – Difratoograma da sílica produzida pela Perkasil podendo ser observado um padrão característico de uma estrutura amorfa.....	50
Figura 26 - Padrão de difração encontrado para a alumina produzida pela Almatris.....	50
Figura 27 - Curva de Tempo de Moagem X Diâmetro Médio de Partícula construída a partir do processo de moagem realizado.....	51
Figura 28 – Sequência de difratogramas mostrando a evolução das fases presente durante o processo de sinterização reativa do pó de alumina e caulim.	52
Figura 29 – Micrografia da superfície polida da dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 1).	53

Figura 30 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 1).....	54
Figura 31 -Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando o formato acicular dos grãos, aumento 11000X (Rota 1).....	55
Figura 32 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando o formato acicular dos grãos, aumento 23000X (Rota 1).....	55
Figura 33 - Difratoograma mostrando a evolução das fases durante o processo de sinterização da mistura de alumina e sílica amorfa	56
Figura 34 - Resultados de difração de raios-X obtidos para as amostras sinterizadas a 1600°C com quatro variações de parâmetros.....	57
Figura 35 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 2).....	58
Figura 36 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 2).....	59
Figura 37 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 11000X (Rota 2).	59
Figura 38 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 23000X (Rota 2).	60
Figura 39 - Difratoogramas em diferentes temperaturas evidenciando o aumento da fase alumina nas peças produzidas pela rota 3.....	61
Figura 40 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 3).....	62
Figura 41 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 3).....	62
Figura 42 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 11000X (Rota 3).	63
Figura 43 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 23000X (Rota 3).	63
Figura 44 - Resultados das medidas de densidade e porosidade realizadas pelo método de Arquimedes.....	64

Figura 45 - Valores de tensão de ruptura encontrados para o ensaio de flexão em quatro pontos.....	65
Figura 46 - Resultados das medidas de microdureza Vickers realizados nas amostras sinterizadas a 1600°C.....	66
Figura 47 – Impressões feitas para medida de microdureza Vickers em uma amostra produzidas pela rota 1 e sinterizadas a 1600°C.....	66
Figura 48 -a) Corpo de prova sendo retirado do forno durante o ensaio de choque-térmico. b) Corpos de prova rompidos após um determinado número de ciclos de choque-térmico.	67
Figura 49 - Resultados do ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico.	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades termomecânicas da mulita e de outros óxidos cerâmicos avançados (Schneider, 2007).	17
Tabela 2- Formas polimórficas da sílica e seus respectivos sistemas cristalográficos e densidades (Coutinho, 2007).	32
Tabela 3 - Parâmetros de sinterização testados para as diferentes rotas de obtenção de mulita.....	42
Tabela 4 -Informações de mercado para as matérias-primas utilizadas.....	46
Tabela 5 - Composições químicas fornecidas pelas fabricantes das matérias-primas selecionadas para o trabalho	46
Tabela 6 - Diâmetro médio de partícula encontrado para os pós de partida....	48
Tabela 7 - Dados comparativos das propriedades e custos envolvidos nos três processos desenvolvidos no trabalho.	69

1 INTRODUÇÃO

Na indústria cerâmica, especialmente no setor de cerâmicas técnicas, o estudo dos custos energéticos e de matéria-prima envolvidos no processo, bem como a caracterização das propriedades finais do material são determinantes para a definição de uma rota de produção que permita a redução de custos e o aumento da qualidade do produto final. Alternativas bem planejadas e com custo/benefício favoráveis são fundamentais para o desenvolvimento de um novo produto. Dessa forma, analisar a viabilidade econômica dos diferentes processos de produção possíveis é extremamente importante para que um produto entre no mercado de uma forma competitiva. No caso da mulita, existem diversas rotas de produção, de forma que a matéria prima utilizada e o processo de fabricação alteram significativamente os custos e as propriedades finais das peças produzidas e conseqüentemente seu potencial de aplicação.

A mulita, hoje muito utilizada industrialmente, foi descoberta na ilha de Mull, na Escócia, e sua ocorrência é muito rara na natureza, explicando, assim, a necessidade de sintetizá-la. É a única fase cristalina intermediária estável no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e sua faixa de estabilidade varia de 71,8 a 74% em peso de alumina ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ a $1,64\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$). O desenvolvimento nos estudos e no uso industrial da mulita se deve às suas propriedades de interesse para aplicações em altas temperaturas, tais como: baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, resistência a fluência, boa estabilidade química, boa resistência ao choque térmico, densidade baixa (Coutinho, 2007). Além disso, a mulita vem tendo uma crescente demanda em aplicações eletrônicas, ópticas e estruturais em altas temperaturas, devido à sua baixa constante dielétrica, sua boa transparência à luz infravermelha média e ótima resistência à fluência (Anggono, 2005).

A mulita possui aplicações como material refratário no setor metalúrgico, sendo utilizada em fornos elétricos e em fornos de indução. Na indústria do vidro, é bastante utilizada em tanques para fundição do vidro. É frequentemente utilizada em placas e pinos usados na queima de porcelanas e em revestimentos para as mais variadas aplicações. Nos últimos anos, o potencial da mulita passou a incluir aplicações em matrizes para o desenvolvimento de materiais compósitos para elevadas

temperaturas, componentes de turbinas, revestimentos protetores para reatores e janelas de infravermelho especiais para fornos de altas temperaturas (Anggono, 2005).

Corpos cerâmicos de mulita podem ser produzidos de diversas formas, como pela sinterização da mistura de pós de alumina e sílica ou também pela calcinação de minerais contendo esses óxidos em suas estruturas, como é o caso da caulinita. Outro método utilizado industrialmente é a sinterização do pó comercial de mulita, obtido pela fusão do quartzo e alumina em forno elétrico a arco (Coutinho, 2007).

Neste trabalho foram estudadas e desenvolvidas diferentes rotas de produção de peças de mulita de acordo com a necessidade da Jomon Cerâmicas Avançadas, empresa interessada no desenvolvimento tecnológico proposto. Os materiais cerâmicos resultantes foram caracterizados e avaliados utilizando os seguintes critérios: resistência mecânica, característica microestrutural, viabilidade técnica e razão custo/benefício. Nesse contexto, foi realizada a caracterização microestrutural e de fases presentes dos materiais obtidos, além de medidas de dureza, resistência à flexão, densidade e porosidade aparente. Foram avaliados, ainda, os custos do processo e das matérias primas envolvidas.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principais objetivos:

- Obtenção de corpos cerâmicos de mulita partindo de três processos de sinterização distintos.
- Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas dos corpos de prova de mulita obtidos.
- Comparação da relação custo/benefício dos diferentes processos de obtenção de mulita desenvolvidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Mulita*

A mulita foi descoberta na ilha de Mull na Escócia e sua ocorrência é muito rara na natureza, o que explica a necessidade de sintetizá-la. A sua formação na ilha de Mull deve-se provavelmente a atividades vulcânicas, onde, depósitos de minerais argilosos eram aquecidos a elevada temperatura pelo contato com o magma, formando a fase mulita (Schneider, 2007).

A mulita é o único composto cristalino termodinamicamente estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à pressão atmosférica. Devido à sua rara ocorrência na natureza e por ser confundida com o mineral silimanita, sua importância como material cerâmico foi reconhecida apenas no século passado. Apenas a partir de 1970, quando estudos do comportamento mecânico em amostras de mulita livre de fase vítrea começaram a ser realizados, suas propriedades foram devidamente reconhecidas (Coutinho, 2007; Anggono, 2005).



Figura 1 – Diferentes geometrias de peças cerâmicas de mulita.

3.1.1 Propriedades da Mulita

Nos últimos anos, a importância da mulita em aplicações tanto em cerâmicas convencionais como em cerâmicas avançadas vem crescendo significativamente. Tal importância pode ser explicada por propriedades como: alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica, alta resistência à fluência,

estabilidade química, densidade baixa, boa resistência mecânica e tenacidade (Coutinho, 2007).

A Tabela 1 mostra algumas propriedades termomecânicas da mulita e de outros materiais cerâmicos avançados, medidas por (Schneider, 2007).

Tabela 1 - Propriedades termomecânicas da mulita e de outros óxidos cerâmicos avançados (Schneider, 2007).

Propriedade	Tialita	Cordielita	Espinélio	α -Alumina	Zircônia	Mulita
Composição	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	$2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	ZrO_2	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1860	1465	2135	2050	2600	≈ 1830
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.68	2.2	3.56	3.96	5.60	≈ 3.2
Expansão térmica linear ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	≈ 1	≈ 0	9	8	10	≈ 4.5
Condutividade térmica $\text{kcal}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$						
20 $^{\circ}\text{C}$	1.5–2	$\approx 10\text{--}15$	13	26	1.5	6
1400 $^{\circ}\text{C}$	2.5	-	4	4	2	3
Resistência mecânica (MPa)	30	120	180	500	200	≈ 200
Tenacidade à fratura K _{1c} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	-	≈ 1.5	-	≈ 4.5	≈ 2.4	≈ 2.5

* Caso não indicado, os valores foram medidos a temperatura ambiente.

Devido à sua ótima resistência a fluência e resistência à compressão em altas temperaturas, a mulita tem sido usada em elementos submetidos a situações críticas de temperatura. Essas propriedades são afetadas significativamente com a presença de inclusões vítreas, sendo que na ausência destas, a mulita policristalina pode conservar até 90% da sua resistência mecânica em temperatura ambiente, a 1500 $^{\circ}\text{C}$, com boa resistência ao choque térmico e baixa condutividade térmica. Dependendo da microestrutura da mulita, a baixa tenacidade à fratura pode ser considerada um fator limitante para sua aplicação. Além disso, a estabilidade térmica em elevadas temperaturas requer um contorno de grão livre de fase vítrea (Anggono, 2005).

A mesma cinética de difusão lenta que dificulta o processo de sinterização da mulita, causa sua excelente estabilidade microestrutural em altas temperaturas. A fase vítrea no contorno de grão tem efeito crítico nas suas propriedades, podendo ocorrer um rápido amolecimento da fase e o surgimento de microtrincas se a temperatura for elevada. No caso da mulita, geralmente a fase vítrea é mínima e, se houver, os danos causados por este efeito são minimizados. De qualquer forma, a resistência à flexão da mulita pode variar, podendo ser parcialmente explicada em termos da densidade

alcançada, da morfologia dos grãos formados e da presença de fase cristalina e vítrea adicional (Anggono, 2005).

3.1.2 Aplicações da Mulita

A mulita possui uma larga variedade de aplicações. Basicamente três tipos de cerâmicas policristalinas de mulita podem ser distinguidos quanto suas aplicações:

3.1.2.1 Cerâmicas de mulita

Cerâmicas de mulita têm sido largamente utilizadas tanto em aplicações tradicionais como em avançadas. Podem ser citados como materiais importantes, louças, porcelanas, cerâmicas de engenharia, refratários, fornos, materiais resistentes a fluência, substratos para conversores catalíticos, dispositivos eletrônicos, e outros materiais avançados (Schneider, 2007). A Figura 2 mostra um exemplo de aplicação técnica da mulita como tijolo refratário de mulita fundida.



Figura 2 - Tijolo refratário de mulita fundida frequentemente utilizado em tanques de fundição de vidro (Schneider, 2007).

3.1.2.2 Revestimentos protetores de mulita

Muitos materiais metálicos e cerâmicos sofrem degradação quando expostos a ambientes oxidantes, redutores ou outros ambientes químicos agressivos em elevadas temperaturas. Um projeto prevendo um revestimento superficial adequado para estas condições pode ser uma solução para este problema. A mulita tem obtido bons resultados quando aplicada como revestimento em estruturas cerâmicas para as mais variadas situações, como ilustra a Figura 3 (Schneider, 2007).

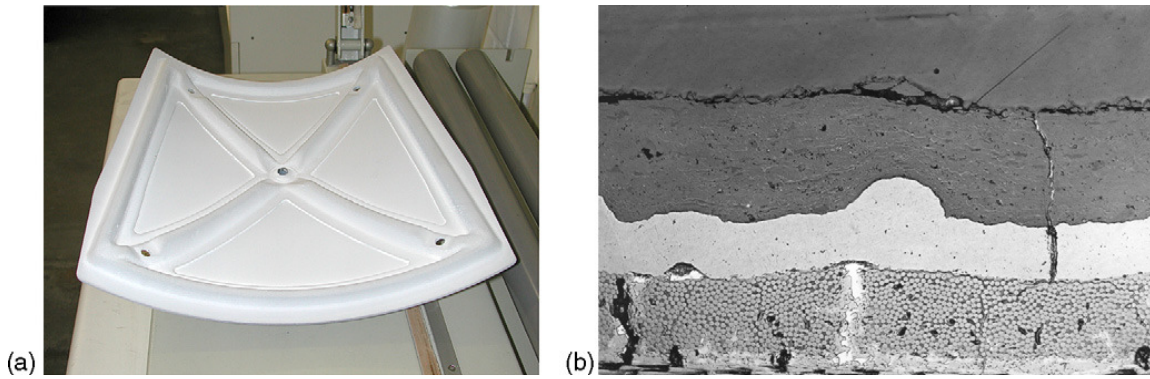


Figura 3 – a) Exemplo de aplicação técnica de revestimento de mulita em painel para veículos espaciais. b) Microestrutura de um plasma a vácuo de compósito C/C-Sic revestido com mulita. (Schneider, 2007).

3.1.2.3 Compósitos de mulita

Este grupo de materiais inclui compósitos com matriz de mulita e fibras de mulita. O principal objetivo da pesquisa e desenvolvimento no campo de compósitos de mulita é a redução da fragilidade inerente do sistema pela aumenta da sua tenacidade. Entretanto, muitos esforços para melhorar o comportamento termo-mecânico de matrizes de mulita têm sido realizados. Recentemente os estudos estão focados no desenvolvimento de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras contínuas, principalmente de alfa-alumina e mulita. Aplicações importantes desses compósitos são em componentes e estruturas para turbinas a gás (proteção térmica para câmaras de combustão, cones de exaustão), tubos de queima, e escudos térmicos para veículos espaciais. A Figura 4 mostra alguns exemplos de aplicações de compósitos de matriz de mulita.

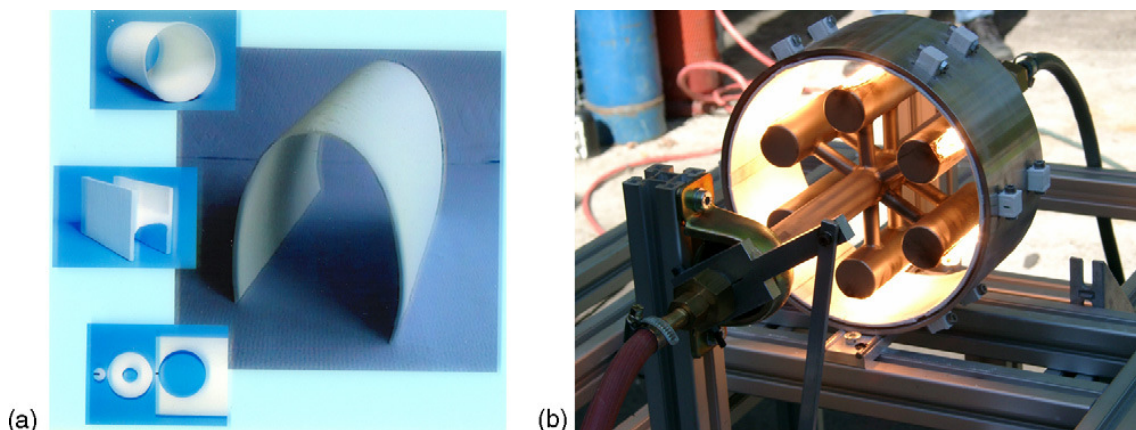


Figura 4 - Exemplos de aplicações técnicas de compósitos de matriz de mulita. a) Componentes e estruturas de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras de mulita. b) Peças fabricadas com WHIPOX para aplicações em sistemas de combustão de turbinas (Schneider, 2007).

3.1.3 Composição química da Mulita

A mulita na sua forma natural é encontrada em uma faixa de solução sólida entre 57% a 60 % molar de Al_2O_3 (69% a 73% em peso), enquanto que mulitas sintéticas apresentam uma faixa maior de variação da quantidade de alumina. O campo de estabilidade da solução sólida pode variar de 71,8 a 74% em peso ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a $1,64\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Mulitas metaestáveis formadas a partir da fusão e super-resfriamento possuem frações acima de 74% em peso, podendo ser estendida até 84% em peso (Coutinho, 2007).

3.2 Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Na literatura existem divergências em relação ao diagrama de fases do sistema alumina sílica, principalmente em relação à faixa de solução sólida da mulita. Como principais fatores que causam divergências quanto ao diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, pode se citar:

- condições experimentais devido a altas temperaturas;
- volatilidade da sílica;
- taxa lenta de reação entre os sólidos;
- erro de medida de temperatura.

Neste trabalho o diagrama da Figura 5, proposto por Aksay e Pask em 1975 será utilizado como principal referência. Segundo esses autores, a mulita 3:2, sob condições de equilíbrio estáveis, funde-se incongruentemente a 1828°C ($\pm 10^\circ\text{C}$), apresenta um peritético na composição de 72,3% em peso de alumina e seu campo de solução sólida se estende de 71,8 a 74% em peso de alumina, a aproximadamente 1750°C , onde a mulita se forma por interdifusão.

Em condições metaestáveis, a mulita se funde de forma congruente a 1890°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) estendendo sua faixa de solução sólida até 84% em peso de alumina. Esses autores diferenciaram, através das variações na composição química e microestrutural, a mulita estável, formada pela difusão química à temperatura constante (71,8 a 74% em peso de alumina) mulita metaestável, formada por precipitação a partir da fusão e resfriamento (acima de 74% em peso de alumina) (Coutinho, 2007).

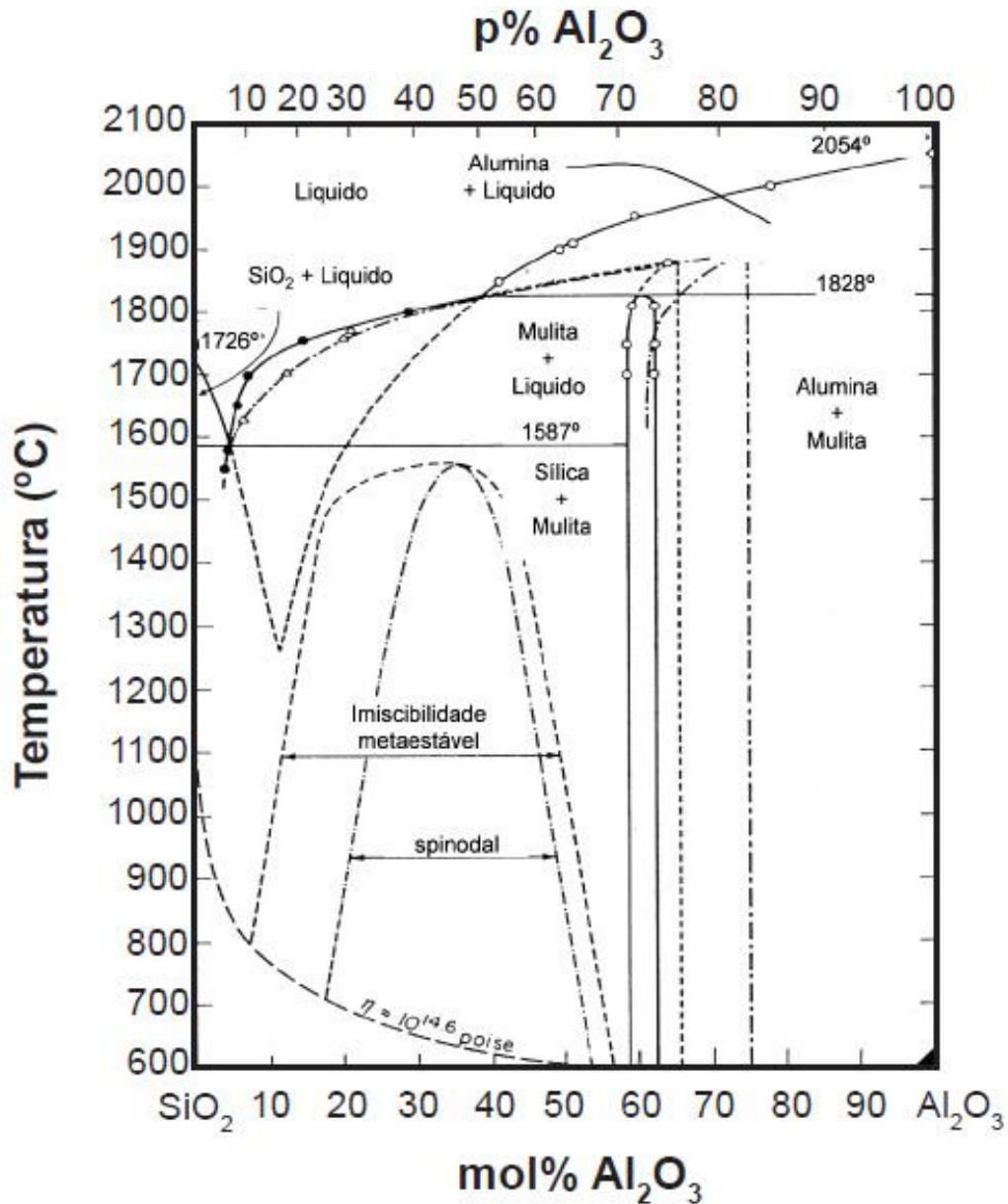


Figura 5 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ proposto por Aksay e Pask em 1975 (Magliano, 2010).

3.3 Processo de sinterização

O processo de sinterização consiste na união das partículas presentes no pó através da formação de ligações químicas entre elas por aquecimento a elevadas temperaturas. Ocorre a diminuição da porosidade por difusão e coalescência das partículas, provocando um aumento na resistência mecânica e diminuição do volume (Souza, 2010).

A sinterização ocorre por difusão atômica e tem como força motriz a redução da energia livre de superfície, podendo ocorrer de diversas formas, como ilustra a

Figura 6. O processo de difusão atômica é termicamente ativado, sendo necessária uma energia mínima para que ocorra o movimento atômico ou iônico, portanto, a sinterização ocorre de forma mais rápida em elevadas temperaturas. A taxa de sinterização pode ser dada pela medida da razão X/D , onde X representa o tamanho relativo do pescoço e D , o diâmetro da partícula, como mostra a Figura 7 (Coutinho, 2007).



Figura 6 - Diferentes mecanismos de movimento atômico durante o processo de difusão (Coutinho, 2007).

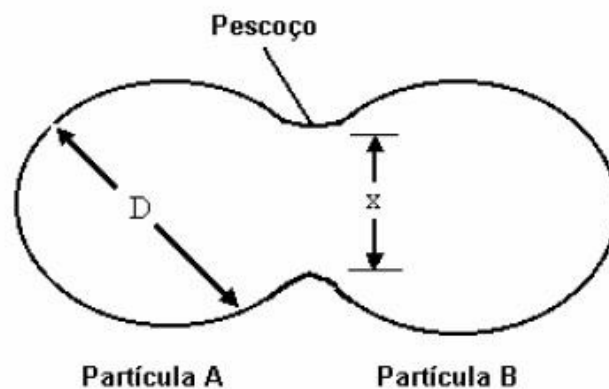


Figura 7 - Figura esquemática mostrando a taxa de sinterização, dada pela da razão X/D , onde X representa o tamanho relativo do pescoço e D , o diâmetro da partícula (Coutinho, 2007).

O processo de sinterização pode ser dividido nas seguintes etapas: inicial, intermediária e final, que é mostrada esquematicamente na Figura 8. Na etapa inicial, as ligações ocorrem através do contato entre as partículas e, conforme a densificação se processa, novos contatos vão se formando. Na etapa intermediária ocorre a formação de poros abertos contínuos e a taxa de sinterização diminui continuamente. No estágio final da etapa intermediária ocorre o crescimento de grão, com a transformação dos poros em formas esféricas e isoladas. Durante a etapa final, ocorre

o fechamento dos poros esféricos, que se reduzem através do movimento de difusão de vacâncias para os contornos de grão (Coutinho, 2007).

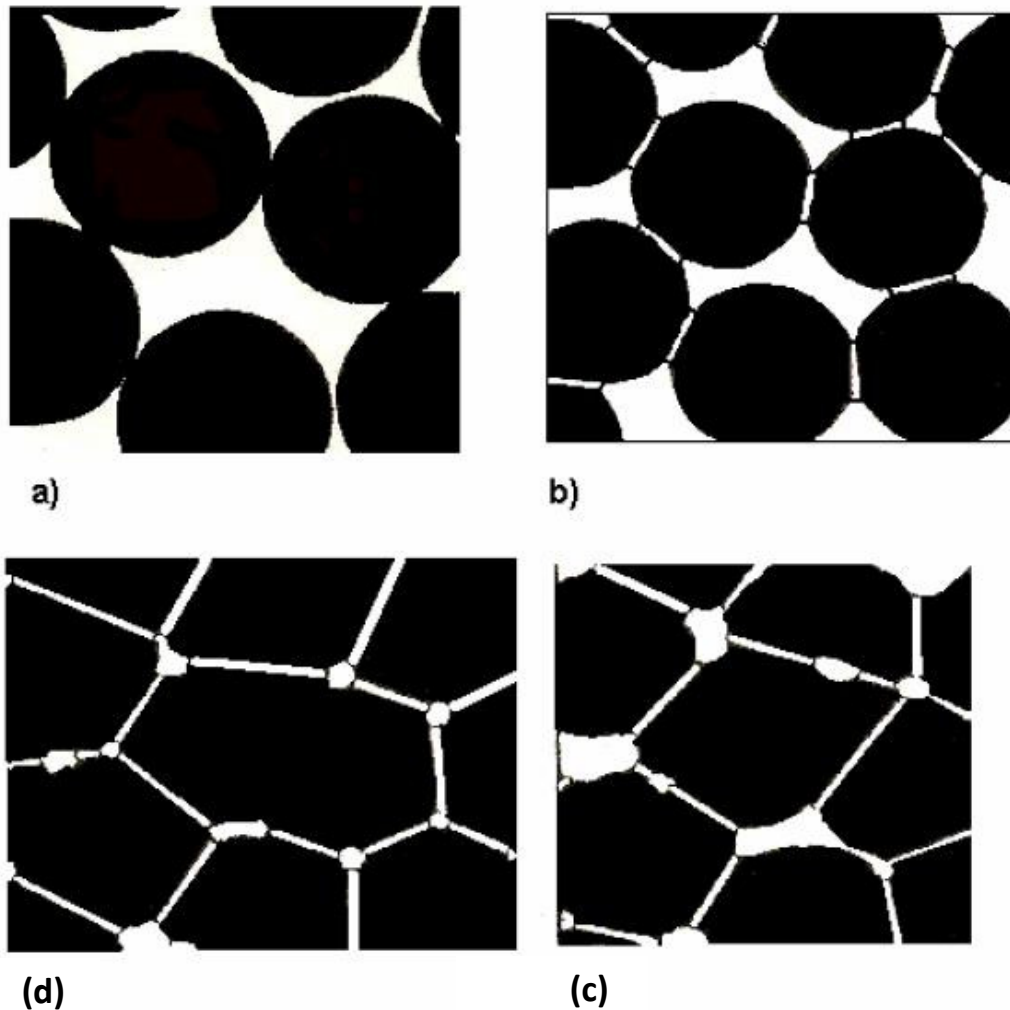


Figura 8 - Desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. a) Início da ligação entre as partículas b) etapa inicial de sinterização c) etapa intermediária de sinterização d) etapa final de sinterização (Coutinho, 2007).

3.3.1 Sinterização em fase líquida e em fase sólida

Existem, basicamente, dois tipos de sinterização: sinterização em fase sólida e sinterização em fase líquida. Na sinterização em fase sólida, o material é transportado sem a presença de nenhum tipo de líquido na estrutura e é transferido para regiões de contato de partículas vizinhas. Na sinterização por fase líquida, a sinterização ocorre pela formação de um líquido na estrutura que possui papel decisivo no mecanismo de sinterização e no aspecto final da estrutura sinterizada. Em resumo, pode-se dizer que a sinterização por fase líquida é mais rápida e fecha a estrutura mais facilmente, sendo bastante atraente na consolidação de materiais de difícil sinterização e para obtenção

de materiais compósitos (Coutinho, 2007). Entretanto, pode ocorrer a retenção de fase líquida solidificada entre as partículas, resultando, muitas vezes, na diminuição da resistência mecânica do material (Souza, 2010).

3.4 Processos de obtenção de Mulita

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento, e está ligada diretamente com o aumento de temperatura, que causa a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Forma-se um líquido silico-aluminoso através da difusão dos íons da alumina para dentro das partículas de sílica. Aumentando a temperatura, a concentração de íons de alumínio aumenta até as quantidades de íons de alumínio e silício atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (Magliano, 2010).

3.4.1 Síntese de mulita

Usualmente são utilizados dois métodos para aumentar a quantidade final de mulita: aumento da temperatura do tratamento térmico e/ou redução da temperatura de início da reação de mulitização, de forma que o último é geralmente mais viável economicamente e de grande interesse para a indústria de refratários. A redução da temperatura de início da reação pode ser obtida por formas distintas, tais como as descritas a seguir.

3.4.1.1 Utilização de matérias-primas mais reativas

A utilização de matérias-primas mais reativas, com elevadas áreas superficiais, favorece a etapa de dissolução, não sendo necessárias temperaturas tão elevadas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido, já que a energia necessária para a quebra da estrutura liberando íons ao líquido é menor (Magliano, 2010).

3.4.1.2 Utilização de fontes silico-aluminosas

A utilização de fontes silico-aluminosas em que as espécies envolvidas (Si, O e Al) se encontram em contato íntimo facilita a obtenção de mulita, pois neste caso, não há necessidade de dissolver a alumina, que é a etapa mais lenta do processo em

temperaturas não tão elevadas (Magliano, 2010). O inconveniente do uso de alumino-silicatos é a presença de outros íons que levam à introdução de impurezas no sinterizado.

3.4.1.3 Adição de agentes mineralizadores da fase

A adição de agentes mineralizadores diminui a temperatura de início da reação pela eliminação da etapa de nucleação da mulita. Os íons alumínio dissolvidos no líquido precipitam nas sementes de mulita previamente formadas, sem a necessidade da saturação do líquido, permitindo o crescimento dos grãos de mulita a baixas temperaturas (Magliano, 2010).

3.4.2 Efeito das impurezas

Resultados não tão claros e muitas vezes contraditórios sobre impurezas em sistemas contendo diferentes fontes de Al_2O_3 e SiO_2 podem ser encontrados na literatura. Em geral a presença de impurezas reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui sua viscosidade favorecendo a mulitização.

O formato dos cristais de mulita é influenciado pela quantidade e o tipo de impurezas. Devido ao abaixamento da energia de superfície em certas direções do cristal causada pela presença de impurezas, ocorre o crescimento preferencial nas outras direções, com a formação de grãos no formato acicular. Por outro lado, o crescimento de grãos grandes e arredondados ocorre na presença de impurezas pouco solúveis na fase cristalina, de maneira que permanecem em solução no líquido silicoso, diminuindo sua viscosidade e acelerando a difusão. A Figura 9 mostra as morfologias de grãos de mulita formados a partir de diferentes fontes precursoras (Magliano, 2010).

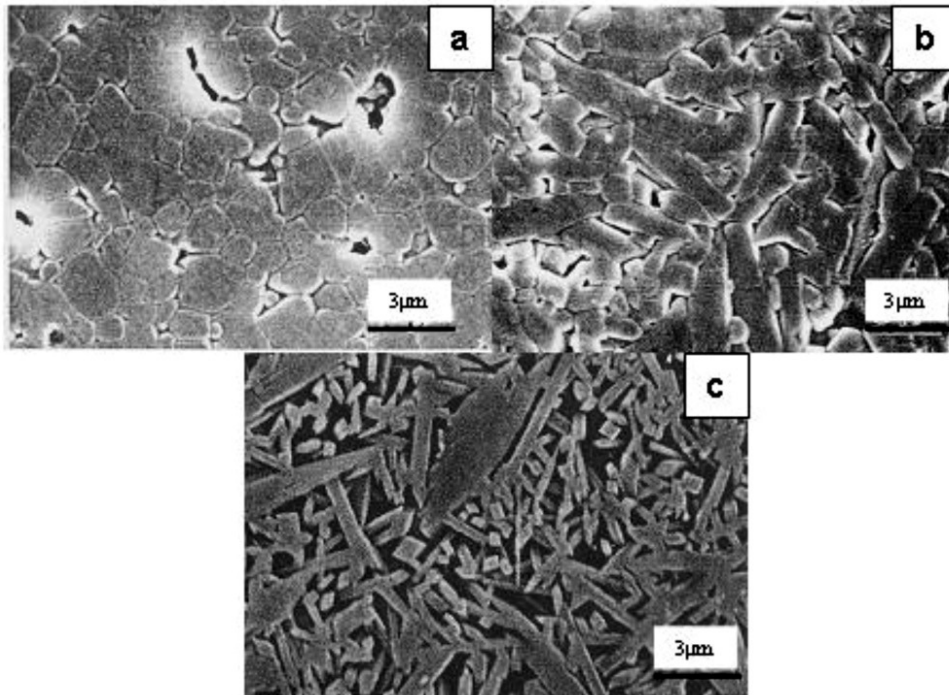


Figura 9 - morfologias de grãos de mulita formados a partir de (a) fontes puras, (b) caulim e α - Al_2O_3 e (c) unicamente caulim (Magliano, 2010).

3.4.3 Mulita obtida através da sinterização reativa de alumina e sílica

A obtenção de mulita por sinterização reativa é um processo convencional que consiste na mistura de matérias-primas, tais como: óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A mulitização ocorre através de reações no estado sólido ou pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio através da fase líquida transiente do material precursor. Entre a temperatura de 1600 a 1700°C, ocorre a mulitização intensiva. Para diminuir a temperatura de mulitização, são necessários sistemas com misturas atômicas da alumina e sílica. A temperatura ideal de sinterização pode variar, sendo que em temperatura inferiores não ocorre a densificação completa do material e em temperatura muito elevadas ocorre o crescimento secundário de grão, prejudicando as propriedades do sinterizado (Coutinho, 2007).

Devido à baixa taxa de difusão do sistema alumina sílica, a mulita não é um composto facilmente sinterizável, de forma que a energia de ativação para a densificação apresenta valores muito elevados. Uma alta densificação pode ser alcançada em temperaturas bastante elevadas (>1700°C), devido à lentidão da difusão dos íons Al^{3+} e Si^{4+} . A utilização de pós finos, com grande área superficial e

distribuição granulométria adequada, é uma maneira de aumentar a reatividade e melhorar o comportamento da sinterização.

A sinterização da mulita pode ser dividida em três estágios diferentes, sendo que cada um deles ocorre em uma dada temperatura e é acompanhado de mudanças geométricas dos pós compactados durante a etapa de densificação. A etapa intermediária pode ser considerada a mais importante, pois é quando ocorre o crescimento de grão, acompanhado da formação de poros fechados e isolados.

De acordo com a quantidade de alumina presente nos materiais precursores pode-se prever as características dos produtos formados e o desenvolvimento do processo de sinterização. Composições contendo entre 60 e 65% em peso de alumina produzem alta densificação, devido a grande quantidade de fase líquida presente na temperatura de sinterização. Para composições entre 71,8 e 74% em peso de alumina, produtos com altas densificação, porém, baixa velocidade de sinterização são alcançados. Composições com percentual $\geq 75\%$ em peso de alumina formam produtos com baixa densificação e baixa velocidade de sinterização, devido à ausência da fase líquida. A taxa de sinterização também é dependente da distribuição homogênea e uniforme de partículas finas de pós compactados (Coutinho, 2007).

3.4.4 Mulita obtida através da caulinita

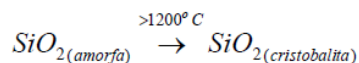
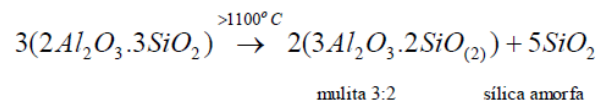
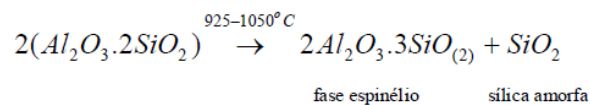
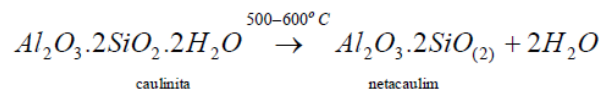
Até temperaturas em torno de 150°C ocorre a evaporação da água presente entre as lamelas da estrutura do caulim ou adsorvida nas superfícies das partículas. Essa perda de água é endotérmica e resulta em uma perda de peso significativa.

Em torno de 450°C , a água estrutural é liberada, resultando na formação do metacaulim. Neste caso, a liberação da água também é acompanhada por uma perda de peso através de uma reação endotérmica. Para a caulinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, essa perda deve ser de 13,9% em peso, o que acontece na prática para alguns tipos de caulinitas de elevada pureza. Após a desidratação, o metacaulim aparece amorfo na difração de raios-x e ele não sofre reidratação espontânea quando em contato com a água, permanecendo estável até 980°C .

Conforme o metacaulim é aquecido, ele sofre uma transformação estrutural em torno de 980°C , sendo esta uma temperatura de interesse para síntese da mulita. Nesta etapa é possível observar principalmente a formação de uma fase espinélio e,

sílica amorfa e uma pequena fração de mulita nanocristalina. O processo é exotérmico e não é acompanhado de perda de massa.

A pequena fração de cristais de mulita formados a 980°C continua crescendo de forma lenta. Esse crescimento é acompanhado pela diminuição da fase espinélio. A formação de mulita ocorre de fato na temperatura de 1200°C, com uma segunda reação exotérmica. A mulita formada nessa etapa possui a composição de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, com aproximadamente 72% em peso de alumina e 28% em peso de sílica, sendo que a mulita formada nessa etapa contém toda a alumina presente na caulinita original, enquanto a sílica encontra-se dividida entre a fase amorfa e a fase mulita. A sequência no aquecimento gera um aumento nos grãos de mulita formados e pode resultar na cristalização da sílica na forma cristobalita (Shackelford, 2008). As diferentes reações que ocorrem durante o aquecimento da caulinita podem ser descritas pelas seguintes reações (Coutinho, 2007):



A presença de grande quantidade de fase vítrea é prejudicial para as propriedades mecânicas da mulita preparada a partir da caulinita, portanto, uma boa opção é adição de Al_2O_3 junto da caulinita de maneira a consumir a quantidade de SiO_2 em excesso e aumentar a quantidade de mulita formada.

3.4.5 Mulita obtida por eletrofusão

O termo mulita eletrofundida está relacionado com mulitas obtidas a partir da fusão das matérias prima em um forno elétrico em temperatura acima de 2000°C, seguido da cristalização da mulita durante o resfriamento do fundido. As matérias primas para a obtenção da mulita fundida são alumina, areia de quartzo, cristais de

rochas e sílica fundida. Para mulitas fundidas de baixa qualidade, bauxita ou misturas de alumina e caulinita também podem ser utilizadas (Anggono, 2005).

Através deste método é possível a obtenção de mulita de alta pureza e alta densidade. A taxa de resfriamento utilizada e a relação de peso $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ definem a microestrutura formada, de forma que relações médias formam grãos aciculares, enquanto que relações baixas não provocam a formação de mulita e em relações altas há a formação de grãos arredondados. Para relações $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ extremamente altas ocorre à precipitação de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em uma matriz de mulita (Magliano, 2010).

3.5 Matérias-Primas para obtenção de corpos sinterizados de Mulita

3.5.1 Alumina

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , é uma das matérias-primas mais utilizadas para produção de cerâmicas e é produzido a partir da bauxita utilizando, principalmente, o processo Bayer. A alumina pode ser produzida em diferentes granulometrias, formatos e quantidades de impurezas, de acordo com a aplicação de interesse. A principal impureza é o Na_2O , podendo chegar a até 0,5% em peso. O tamanho de partícula pode ser ajustado de 0,1 até 25 μm . A Figura 10 mostra uma refinaria que produz alumina da bauxita pelo processo Bayer. As etapas do processo Bayer são as seguintes (Barry, 2007):



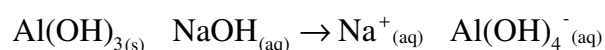
Figura 10 - Refinaria de alumina Alcoa em Nery na Austrália (Barry, 2007).

3.5.1.1 Beneficiamento físico

No primeiro estágio, a bauxita, que se encontra em granulação grosseira, é diminuída a partículas <1 mm, aumentando a área superficial das partículas e conseqüentemente diminuindo o tempo de processamento das reações químicas das etapas seguintes.

3.5.1.2 Digestão

A bauxita grosseira do solo é tratada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na temperatura de 150 a 160°C e pressão de 0,5 MPa. A maior parte da alumina hidratada vai para a solução como aluminato de sódio, como mostra a equação abaixo:



3.5.1.3 Filtração

Impurezas sólidas, como SiO₂, TiO₂, e Fe₂O₃, não são dissolvidas e são separadas por filtração

3.5.1.4 Precipitação

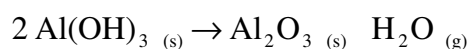
Depois do resfriamento, a solução de aluminato de sódio é semeada com gibsite (ocorrência natural do hidróxido de alumínio, Al(OH)₃). A redução do pH da solução através do borbulhamento de CO₂ auxilia a precipitação.

3.5.1.5 Lavagem

O precipitado é novamente filtrado e lavado com o objetivo de diminuir a quantidade de sódio presente.

3.5.1.6 Calcinação

O pó é calcinado na temperatura em torno de 1100°C a 1200°C para converter o hidróxido pra forma de óxido na forma de aglomerados de pequenos grãos, em torno de 5 a 10 µm de diâmetro. A equação a seguir mostra a reação de calcinação:



3.5.1.7 Moagem

Na última etapa, o pó é moído até obter o tamanho de partícula e distribuição granulométrica desejada. A alumina produzida por este processo possui pureza $\geq 99,5\%$, e a maior contaminação é o Na_2O , podendo conter pequenas quantidades de SiO_2 . Nestas condições, o nível de pureza é adequado para muitas aplicações, porém, para aluminas com nível de pureza $\geq 99,99\%$, rigorosas condições de controle do processo são aplicadas. O preço padrão da alumina calcinada é de $\$0.60/\text{kg}$, mas pode chegar a até $\$5.00/\text{kg}$ para elevadas purezas.

3.5.2 Sílica

A sílica é uma matéria prima muito importante na indústria de cerâmicos, principalmente usada na produção de vidro, de materiais eletrônicos e poliméricos. A maior fonte de sílica é a areia, sendo que as fontes podem conter até $99,8\%$ em peso de sílica e são comumente chamadas pela indústria de areia industrial ou areia de sílica. Areias são produzidas pelo beneficiamento físico de rochas através da trituração e podem ter uma composição química que varia, dependendo do tipo de rocha que ela foi extraída. O quartzo, principal mineral de sílica, é um constituinte de rochas ígneas como o granito e pode ser encontrado também em rochas metamórficas. A rocha de quartzo é a forma natural mais pura da sílica, permitindo a obtenção de sílica com pureza de $99,9\%$.

A estrutura da sílica consiste no compartilhamento de tetraedros em uma rede tridimensional. Quando arranjados de forma regular, esses tetraedros formam uma estrutura cristalina, podendo se apresentar sob três formas polimórficas: quartzo, cristobalita e tridimita. As inversões polimórficas ocorrem em altas temperaturas, apresentando variações de volume e conseqüente mudanças de densidade. As estruturas apresentadas pela sílica são abertas, ou seja, os átomos não estão densamente compactados, conseqüentemente, a sílica possui baixa densidade. Sua temperatura de fusão é em torno de 1710°C (Callister, 2002).

A Tabela 2 mostra as formas polimórficas da sílica e seus respectivos sistemas cristalográficos e densidades.

Tabela 2- Formas polimórficas da sílica e seus respectivos sistemas cristalográficos e densidades (Coutinho, 2007).

Modificações	Sistemas Cristalográficos	Densidades (gcm ⁻³)
β-quartzo	trigonal	2,65 (20°C)
α-quartzo	hexagonal	2,53 (600°C)
γ-tridimita	ortorrômbica	2,26 (20°C)
β- tridimita	Hexagonal	
α- tridimita	Hexagonal	2,22 (200°C)
β- cristobalita	Tetragonal	2,12 (20°C)
α- cristobalita	cúbica	2,20 (500°C)

3.5.3 Caulim

O termo caulim, também conhecido como “china clay”, deriva da palavra chinesa kauling (colina alta) devido a colina de Jauchau Fu, onde o material era obtido, há muitos anos atrás. É um dos minerais mais importantes e abundantes do topo da crosta terrestre (até 10 metros de profundidade). Sua primeira aplicação industrial foi há muitos séculos, na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana. A partir da década de 1920, o caulim passou a ser utilizado na indústria de papel e da borracha.

O caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, podendo, também, conter outros minerais do grupo da caulinita. Outras substâncias na forma de impurezas e em quantidades bem variadas podem ser encontradas no caulim, como, por exemplo, o quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4 e a composição química do caulim é geralmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos presentes.

Além das diversas aplicações industriais que já existem, diversas outras estão sendo pesquisadas e desenvolvidas para o caulim. É um mineral com características especiais, tais como: coloração branca, maciez, pouco abrasivo, baixa condutividade térmica e elétrica e custo relativamente baixo devido sua abundância. Como principais

aplicações do caulim, podemos citar: como agente de enchimento (*filler*) no preparo de papel e como agente de cobertura (*coating*) para papel “couché”. Também têm sido bastante utilizado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, etc. (Silva, 2001).

3.6 Métodos experimentais de análise

3.6.1 Caracterização de materiais por difração de raios-X

Através do método de caracterização por difração de raios X é possível realizar um estudo da cristalinidade do material pela determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina. Também pode ser realizada a determinação das fases cristalinas presentes no material e a determinação quantitativa da fração em peso das fases cristalinas em um material multifásico (Callister, 2002).

A técnica dá informações sobre a distância entre os planos cristalinos regulares do material (Figura 11), que é próxima ao comprimento de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X incide em um material sólido, uma fração desse feixe se espalha em todas as direções em função dos elétrons de cada átomo ou íon que se encontram na trajetória do feixe, ocorrendo interferências, tanto destrutivas quanto construtivas entre os raios espalhados. Quando um feixe de raios X incide segundo um ângulo bem determinado em relação a uma dada família de planos, os raios refletidos por planos sucessivos dessa família terão uma diferença de caminho correspondente a um número inteiro de comprimentos de onda, o que resulta em interferência construtiva (Figura 12). O resultado deste fenômeno é a ocorrência de máximos de difração em ângulos que satisfazem a relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde d é a distância entre os planos de uma dada família de planos e n é um número inteiro (usualmente igual a 1). O comprimento de onda da radiação é o λ e θ é ângulo de incidência (Coutinho, 2007).

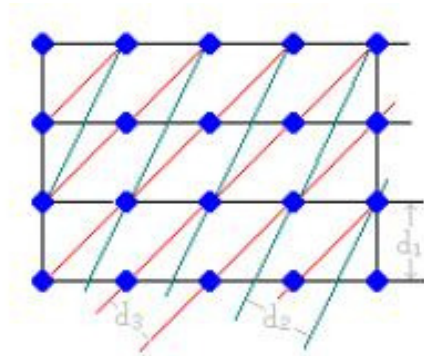


Figura 11- Representação de uma família de planos em um sistema cristalino (Coutinho, 2007).

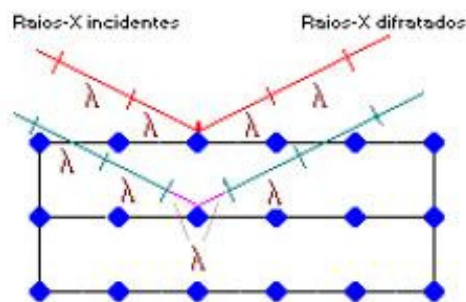


Figura 12 - Demonstração de uma interferência construtiva na difração de raios-X em um sistema cristalino (Coutinho, 2007).

3.6.2 Análise granulométrica a laser

Existem diferentes técnicas para a determinação da distribuição granulométrica com base em diversos princípios físicos e que medem propriedades distintas relacionadas com o tamanho das partículas, sempre consideradas esféricas.

A utilização da técnica de espalhamento de luz vem se tornando popular em função da simplicidade operacional, reprodutibilidade e por permitir a medição de partículas com tamanhos que variam entre alguns nanômetros até a ordem de milímetros.

O Método de Espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza, como princípio, a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido.

Os materiais podem ser analisados no laser por via seca, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, com adição de determinada concentração de agente surfactante, desagrega os

materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas, e, em alguns casos, a mudança do meio de dispersão pode até otimizar o processo de análise, como, por exemplo, da água para o álcool ou outros líquidos orgânicos.

A escolha do meio deve ser tal que haja “molhabilidade” das partículas, não ocorram reações entre o meio e a amostra (dissolução, aglomeração), não haja toxicidade, para facilitar o descarte, seja de baixo custo, transparente e homogêneo, e dissolva o agente surfactante com facilidade. Para facilitar a separação das partículas no meio, pode ser utilizada a desaglomeração física por meio de agitação por bomba ou por ultrassom, ou pela conjugação dos dois sistemas, entretanto, há um limite de tempo máximo de utilização do ultrassom (Florêncio, 2006).

3.6.3 Ensaio de flexão em três e quatro pontos

Devido ao custo e dificuldades do ensaio de tração para cerâmicos, a resistência à tração é determinada pelo ensaio de flexão. A Figura 13 ilustra as duas geometrias possíveis para o ensaio. Além do custo mais baixo, a principal vantagem deste ensaio são as formas geométricas simples dos corpos de prova (retangulares e cilíndricas).

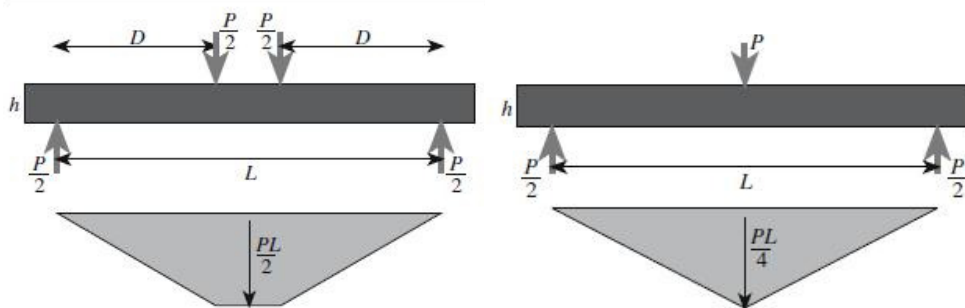


Figura 13 - Duas geometrias possíveis para o ensaio de resistência à flexão e os respectivos momentos máximo em cada barra (Barry, 2007).

O teste de dobramento em quarto pontos é geralmente preferido, devido à existência de uma extensa região que recebe o carregamento máximo durante o ensaio. A tensão máxima na superfície da barra no momento da ruptura é chamada de módulo de ruptura, σ_r . Para uma barra elástica, isso está relacionado com o momento máximo na barra, M, da seguinte maneira:

$$\sigma_r = \frac{6M_r}{BW^2}$$

W é a espessura e B é a largura da barra. No caso do ensaio de flexão de cerâmicas, essa equação só é válida quando a distância entre os rolos do interior é bem maior que a espessura da barra. Os outros termos também usados na equação incluem resistência à flexão, resistência à fratura e resistência ao dobramento. É importante ressaltar que existe uma variação grande nos valores medidos pelo ensaio. A diferença entre o tamanho de poro crítico e a distribuição dos defeitos críticos nos corpos de prova ensaiados é um fator determinante que contribui para essa variação (Barry, 2007).

3.6.4 Medida de dureza

A dureza de um material está diretamente relacionada à sua resistência a deformação plástica e, conseqüentemente, ao tipo de ligação e estrutura deste material. Ligações covalentes e iônicas podem formar materiais bastante duros.

Usualmente, a medida absoluta de dureza consiste em pressionar uma ponteira de geometria bem definida e com dureza superior a do material que está sendo analisado (geralmente são utilizadas ponteiros de diamante). A superfície da amostra deve estar perfeitamente plana e polida. O valor de dureza está relacionado com a relação entre a carga aplicada na ponteira e as dimensões da impressão deixada na amostra devido à deformação plástica, como ilustra a Figura 14. Para a escala de dureza Vickers, a ponteira possui geometria piramidal de base quadrada, sendo a dureza calculada pela equação abaixo:

$$HV = \frac{P(gf)}{d^2(mm)}$$

onde, P é a carga aplicada na ponteira e d é o comprimento médio das diagonais da impressão deixada na amostra (Souza, 2010).

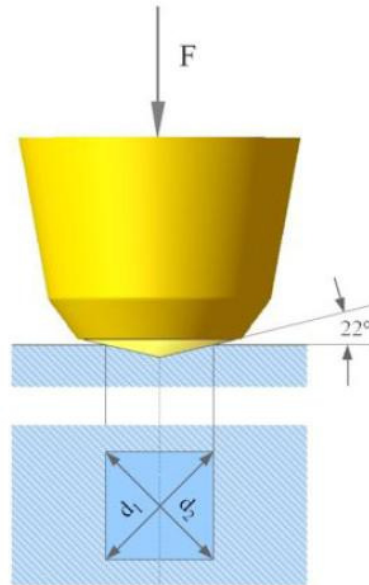


Figura 14 - Representação do processo utilizado para medida de dureza Vickers, onde a dureza é determinada pelas dimensões da impressão gerada.

3.6.5 Medidas de densidade

Um dos métodos mais utilizados para medidas de densidade é o de Arquimedes, o qual pode ser enunciado da seguinte maneira: "Um fluido em equilíbrio age sobre um monolito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocado" (Mazalo, 2001).

A densidade de uma peça está baseada na relação entre a massa de um monolito e a massa de um volume igual de líquido. A densidade relativa de um monolito é uma característica específica de cada material e depende de sua composição química e do arranjo de seus elementos. Como a medida de densidade por Arquimedes envolve somente medidas de massa, ela pode ser realizada com bastante precisão e exatidão utilizando uma balança analítica. Qualquer tipo de líquido pode ser utilizado na medida, sendo a água o mais utilizado (Mazalo, 2001).

A densidade aparente, de um monolito (ρ_{AP}) pode ser dada pela equação:

$$\rho_{AP} = \frac{m_{seca}}{(m_{úmida} - m'_{submersa})} \rho_{água}$$

A densidade real (ρ_R) e a porosidade aparente (P_A) são calculadas pelas seguintes equações (Mazalo, 2001):

$$\rho_R = \frac{m_{seca}}{(m_{seca} - m'_{submersa})} \rho_{\acute{a}gua}$$
$$P_A = \frac{(m_{\acute{u}mida} - m_{seca})}{(m_{\acute{u}mida} - m_{submersa})} 100$$

3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

Através deste método é possível realizar uma análise microestrutural da forma dos grãos, estruturas dos poros e fases presentes. A eficiência de uma análise por microscopia eletrônica depende dos acessórios disponíveis no microscópio, como por exemplo, o EDS (Energy Dispersive System), que permite a realização de microanálises qualitativas e semi-quantitativas da composição elementar em áreas de análise bem localizadas. A amostra deve ser necessariamente condutora, caso contrário, é feita uma metalização, onde um fino filme metálico (geralmente ouro ou carbono) é precipitado, em atmosfera a vácuo, sobre a superfície da amostra não condutora. Através desta técnica, são possíveis ampliações de até 300.000 vezes (Coutinho, 2007).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 *Definição das rotas de obtenção de mulita*

A partir de estudos realizados de processos de síntese de mulita já descritos pela literatura, foram determinadas diferentes rotas de obtenção de mulita através da sinterização de pós. A seleção das rotas foi feita visando à produção de peças cerâmicas para aplicação refratária, com o objetivo de obter as melhores propriedades mecânicas possíveis, além de envolver diferentes tipos de matérias-primas precursoras e conseqüentemente diferentes mecanismos de obtenção de mulita. Outro critério muito importante para a definição desta etapa foi a viabilidade da implementação dessas rotas na empresa, de forma a atender a estrutura operacional (equipamentos, mão de obra, espaço físico) necessária para o desenvolvimento dos processos selecionados.

Três diferentes rotas foram selecionadas e nomeadas como Rota 1, Rota 2 e Rota 3, sendo descritas da seguinte maneira:

Rota 1 - Obtenção de mulita através da decomposição e sinterização reativa da mistura dos pós de alumina e caulim. A caulinita presente no caulim, matéria-prima abundante e de baixo custo, se decompõe termicamente em mulita e sílica amorfa, podendo o excesso de sílica reagir com a alumina acrescentada para formação novamente de mulita.

Rota 2 - Obtenção de mulita através da sinterização reativa do pó de α -alumina e sílica amorfa. Utilização de duas matérias-primas de elevada pureza e reatividade, visando à completa formação de mulita através da reação no estado sólido.

Rota 3 - Obtenção de mulita através da sinterização do pó de mulita eletrofundida. Utilização de uma única matéria-prima, contendo a estrutura da mulita já formada e com boa sinterabilidade.

4.2 *Pesquisa de mercado e seleção das matérias-primas*

Com as rotas de obtenção de mulita definidas, foi realizada uma pesquisa de mercado das possíveis fontes de matérias-primas necessárias para os processos. Nesta etapa, foram realizadas consultas a diferentes fornecedores e foram coletadas diversas informações, tais como: preço, características técnicas dos pós, disponibilidade e

logística de entrega e quantidade mínima de compra. A partir destas informações foi feito um apontamento das potenciais matérias-primas para o desenvolvimento do trabalho. Para realização de pré-testes, amostras foram solicitadas aos fornecedores, ou foram usados produtos que a empresa já possuía em estoque. Após esses testes, foi realizada a compra de quantidades maiores das matérias-primas consideradas adequadas para a sequência do trabalho.

4.3 Caracterização dos pós de partida

4.3.1 Análise granulométrica dos pós

A análise granulométrica dos pós foi feita pelo método de espalhamento de luz laser, utilizando um granulômetro da marca CILAS, modelo 1180 do Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, da Escola de Engenharia da UFRGS. Utilizou-se água como solvente com agitação por ultrassom durante 60 segundos.

4.3.2 Análise das fases presentes dos pós de partida

A caracterização cristalográfica e das fases presentes nos pós de partida foi realizada pelo método de difração de raios X no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados - LAPMA, do Instituto de Física da UFRGS, utilizando um aparelho da marca Siemens, com goniômetro tipo D500, com uma fonte de cobre e um monocromador de grafite no feixe secundário. Foi utilizado um incremento de 0,05°, com 1 segundo por ponto de aquisição, e as medidas foram realizadas de 15 a 55°. As fases presentes foram identificadas através do programa SearchMatch.

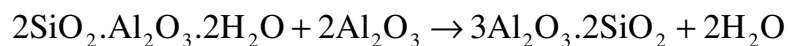
4.4 Beneficiamento das matérias-primas e preparação das misturas dos pós

4.4.1 Moagem do pó de mulita eletrofundida

Foi realizada a moagem do pó de mulita eletrofundida com o objetivo de diminuir o tamanho médio de grão e, conseqüentemente, aumentar a reatividade do pó de partida. O processo foi feito em um moinho de bolas utilizando bolas de alumina. Foi construída uma curva de moagem, onde a análise granulométrica era feita a cada 24 horas e o tempo total de moagem foi de 72 horas.

4.4.2 Mistura e adição de ligantes

A mistura dos pós de alumina e sílica amorfa foi feita de acordo com a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 3:2. A proporção de pó de caulim alumina foi calculada a partir da seguinte equação:



Antes da pesagem, os pós foram secos em estufa a 110°C durante 1 hora. Também foi adicionada à mistura dos pós uma quantidade de 3% em peso de ligante polimérico. A pesagem foi realizada em uma balança com precisão de 0,01g da marca Gehaka, modelo BG4400. A homogeneização dos componentes foi feita em um moinho de bolas com bolas de alumina durante 4 horas por via úmida.

4.4.3 Secagem e preparação dos pós para prensagem

A remoção do excesso de água presente na mistura foi feita em moldes de gesso, seguida de secagem em uma estufa a 60°C . Os pedaços secos foram triturados e passados em uma peneira com abertura de $250\ \mu\text{m}$.

4.5 Prensagem e sinterização dos corpos de prova

Para a produção dos corpos de prova, a mistura dos pós de cada rota foi prensada uniaxialmente a frio com uma pressão de 30 MPa durante 5 segundos, utilizando uma prensa hidráulica da marca Enerpac, do LAPMA (Figura 15b). Os corpos de prova para o ensaio de flexão foram produzidos em uma prensa hidráulica do LACER, utilizando os mesmos parâmetros.

O processo de sinterização foi realizado em um forno resistivo, da marca Lindberg (Figura 15a), utilizando diferentes condições de sinterização para cada rota, como mostra a Tabela 3. Os ensaios posteriores de caracterização das propriedades foram realizados apenas para os parâmetros que determinaram os resultados considerados mais adequados para cada rota.

Tabela 3 - Parâmetros de sinterização testados para as diferentes rotas de obtenção de mulita

Parâmetros:	Taxa de aquecimento	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (horas)
Rota 1 – Caulim + Alumina			
Processo 1	5°/min.	1500	1,5
Processo 2	5°/min.	1600	1,5
Rota 2 – Sílica Amorfa + Alumina			
Processo 1	5°/min.	1600	1,5
Processo 2	5°/min.	1600	4
Processo 3*	5°/min.	1600	1,5
Processo 4**	5°/min.	1600	1,5
Rota 3 – Mulita Eletrofundida			
Processo 1	5°/min.	1400	1,5
Processo 2	5°/min.	1500	1,5
Processo 3	5°/min.	1600	1,5

*Foi acrescentada uma quantidade extra de 20% em peso de sílica amorfa na mistura inicial.

**Utilizou-se um moinho de alta energia para efetuar a mistura dos pós.



Figura 15 - a) Forno resistivo utilizado para a sinterização dos corpos de prova. b) Prensa hidráulica uniaxial utilizada para a prensagem dos corpos de prova.

4.6 Caracterização das fases presentes nos corpos cerâmicos sinterizados

Nesta etapa, foram utilizados os mesmos parâmetros de medida, equipamento e software do item 4.3.2.

4.7 Caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados

A caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos de mulita foi feita no microscópio eletrônico de varredura produzido por JEOL, modelo JSM-6060, do Centro de Microscopia – CME, da UFRGS. Para a revelação dos contornos de grãos, as amostras foram submetidas a tratamento químico com ácido fluorídrico concentrado, seguido de tratamento térmico a 1500°C durante 1 hora (Elsner, 1999; Viswabaskaran, 2003).

4.8 Medidas de densidade e porosidade

As medidas de densidade foram realizadas pelo método de Arquimedes, com água como líquido de imersão, utilizando um aparato construído especialmente para a realização das medidas com as amostras submersas. Uma balança com precisão de 0.0001g, da marca Chyo, modelo JS-110, do LAPMA, foi utilizada para este procedimento. A Figura 16 mostra a balança e o aparato utilizado para a realização das medidas.

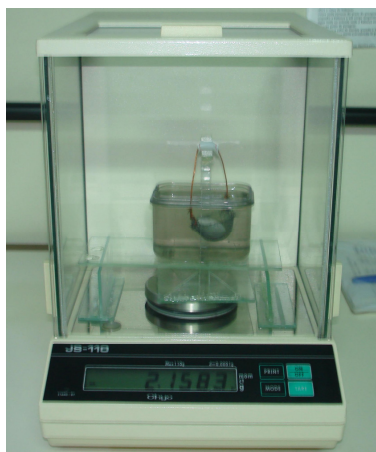


Figura 16 - Balança analítica e aparato utilizado para as medidas de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes.

4.9 Medidas de dureza

As medidas de dureza foram realizadas em um Microdurômetro da marca Shimadzu, modelo M, utilizando uma carga de 100g e tempo de repouso da ponteira sobre a amostra de 15 segundos (Figura 17). As distâncias entre as impressões foram sempre maiores que o triplo do comprimento das suas diagonais.



Figura 17 - Microdurômetro utilizado para as medidas de dureza Vickers.

4.10 Medida da resistência de flexão

A resistência à flexão foi determinada pelo ensaio de flexão a quatro pontos à temperatura ambiente, utilizando corpos de prova no formato de barras retangulares e com taxa de carregamento de 0,5mm/minuto. O ensaio foi realizado em uma máquina da marca Shimadzu do LACER. A Figura 18 mostra a máquina utilizada para o ensaio e a Figura 19 um corpo de prova no formato de barra retangular sendo ensaiado.



Figura 18 - Máquina Universal de Ensaios da marca Shimadzu utilizada no ensaio de flexão em quatro pontos.

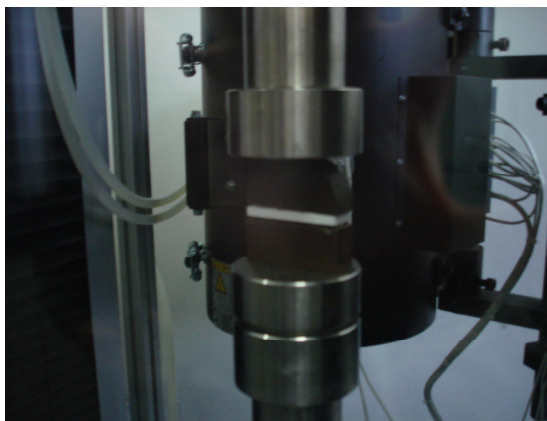


Figura 19 - Corpo de prova durante o ensaio de flexão em quatro pontos.

4.11 Ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico

A comparação da resistência ao choque-térmico entre as amostras produzidas pelas diferentes rotas foi feita através da análise qualitativa a partir de um ensaio de choque-térmico. O teste foi realizado com corpos de prova no formato de barras retangulares aquecidos a 1000°C durante 10 minutos e resfriados em água à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram ensaiados por diversos ciclos até a fratura total, sendo realizada uma análise visual entre cada ciclo para a observação de possíveis trincas. Para o aquecimento dos corpos de prova foi utilizado um forno resistivo da marca Lavoisier, modelo 402 B (Figura 20).



Figura 20 - Forno resistivo da marca Lavoisier utilizado para o ensaio de choque térmico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pesquisa de mercado e seleção das matérias-primas

As informações coletadas a partir das cotações realizadas durante a pesquisa de mercado são mostradas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 4 - Informações de mercado para as matérias-primas utilizadas.

Produto	Informações do fornecedor					
	Fabricante	Localização	Preço /Kg	Malha	Pedido Mínimo (Kg)	Prazo de entrega
Mulita Eletrofundida	Treibacher	Salto-SP	R\$ 3,18	#140	100	Imediato
	Elfusa	Novo Hamburgo-RS	R\$ 1,79	#120	100	Imediato
	Washington Mills	USA	USD 2,33	#325	100	60 dias
Caulim	Inducal	Caçapava-RS	R\$ 0,85	#400	100	Imediato
	Monte Pascoal	Itamarajú-BA	R\$ 1,80	#325	25	Imediato
	Brasil Minas	Guarulhos-SP	R\$ 1,74	#635	25	Imediato
Sílica Amorfa	Brasil Minas	Guarulhos-SP	R\$ 5,40	#635	100	Imediato
	Grace Davison	São Paulo-SP	R\$ 8,58	16 µm	20	Imediato
Alumina	Almatis	Mauá-SP	R\$ 8,12	0,5 µm	25	Imediato

Como fonte de caulim, foi selecionado o pó da empresa Brasil Minas, apesar do preço elevado, suas características técnicas, tais como distribuição granulométrica, composição química e perda ao fogo estavam mais de acordo com a rota a ser utilizada. A sílica produzida pela Grace Davison foi selecionada, devido à sua menor granulometria e elevada pureza. A Jomon Cerâmicas Avançadas já possuía em estoque o pó de alumina submicrométrica de alta reatividade e pureza, produzido pela empresa Almatis. O processo de fabricação da Jomon Cerâmicas Avançadas foi adequado a esse pó de alumina, não sendo de interesse da empresa mudar o fornecedor, uma vez que isso, normalmente, significa mudança na morfologia dos grãos e na distribuição granulométrica, o que pode afetar o processo produtivo. As composições químicas fornecidas pelos fabricantes dos diferentes materiais selecionados estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Composições químicas fornecidas pelas fabricantes das matérias-primas selecionadas para o trabalho

Material	Composição Química		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Mulita Eletrofundida - Treibacher	74,50%	25,00%	Max. 0,50%
Caulim - Brasil Minas	43,50%	38,00%	Max. 0,50%
Sílica Amorfa – Grace Davison	0,02%	96,91%	0,43%
Alumina - Almatis	99,8%	0,03%	0,02 %

Primeiramente foi selecionado o pó de mulita eletrofundida produzido pela empresa Elfusa, devido ao seu baixo custo e localização estratégica do fornecedor. Porém, durante a realização de pré-testes foram encontradas evidências de contaminações, provavelmente metálicas, em uma amostra sinterizada à temperatura de 1600°C, como mostra a Figura 21. Além disso, o difratograma da Figura 22 mostra a presença considerável da fase α -alumina no pó. Uma nova amostra foi solicitada para a empresa Treibacher e os testes preliminares se mostraram de acordo com a proposta do trabalho.

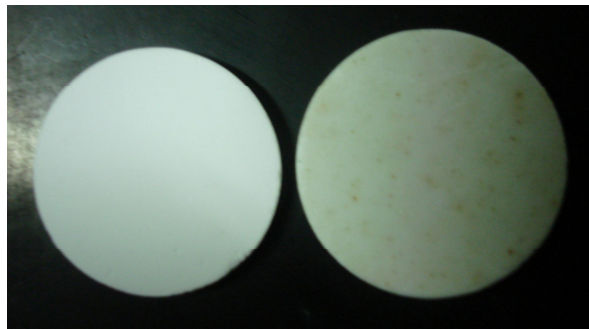


Figura 21 - Comparação entre a sinterização a 1600°C do pó da Treibacher (esquerda) e Elfusa (direita), sendo constatadas evidências de contaminações na peça produzida a partir do pó da Elfusa.

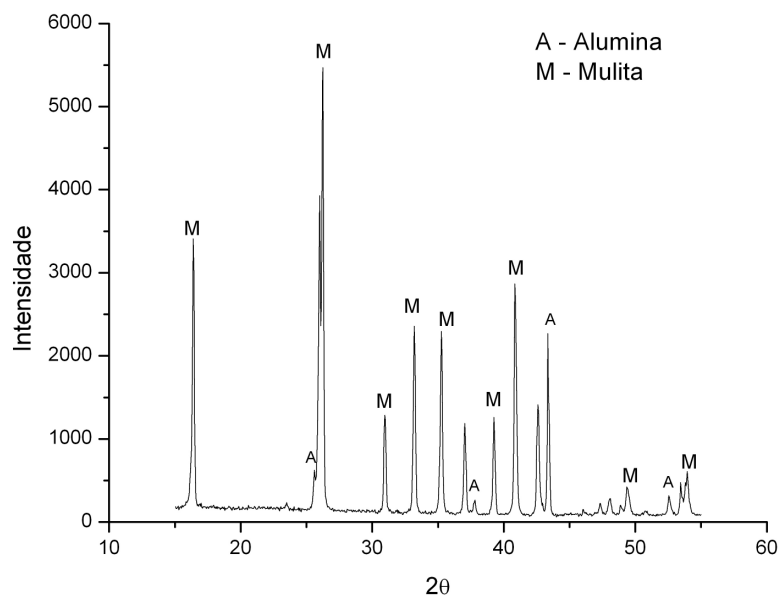


Figura 22 - Difratograma do pó de mulita da Elfusa, onde foi identificada uma quantidade considerável da fase alumina.

5.2 Caracterização dos pós de partida

5.2.1 Análise granulométrica dos pós

A Tabela 6 mostra a distribuição granulométrica obtida a partir das medidas realizadas nas diferentes matérias-primas selecionadas para serem utilizadas nesse estudo.

Tabela 6 - Diâmetro médio de partícula encontrado para os pós de partida.

Material	D-10	D-50	D-90	Diâmetro médio
Mulita Eletrofundida - Treibacher	2,80 μm	37,37 μm	92,22 μm	43,41 μm
Mulita Eletrofundida – Treibacher (72 horas de moagem)	0,59 μm	2,90 μm	8,90 μm	3,91 μm
Caulim - Brasil Minas	0,93 μm	5,56 μm	15,43 μm	7,02 μm
Sílica Amorfa – Grace Davison	5,6 μm	12,45 μm	27,21 μm	14,17 μm
Alumina - Almatís	0,07 μm	0,31 μm	2,23 μm	0,48 μm

O tamanho médio de partícula encontrado para o pó de mulita eletrofundida foi elevado. Esse fato se deve, provavelmente, ao fato do pó ser produzido para aplicações como material abrasivo, não sendo necessário uma granulometria refinada neste caso. Peças sinterizadas a 1600°C, partindo dessa granulometria obtiveram praticamente nenhuma densificação. Por este motivo, foi realizada a moagem do pó em um moinho de bolas, para diminuir o tamanho de grão e aumentar sua reatividade. As medidas granulométricas das demais matérias-primas encontradas foram satisfatórias. Os resultados do processo de moagem serão descritos mais detalhadamente no item 5.3.1.

5.2.2 Análise das fases presentes

A Figura 23 mostra o padrão de difração de raios X do pó de mulita eletrofundida da Treibacher, onde praticamente não é possível observar picos residuais da fase α -alumina. A fase de mulita identificada possui uma quantidade de Al_2O_3 maior que 74 % em peso de alumina, como previsto pelo processo de fabricação utilizado (Anggono, 2005).

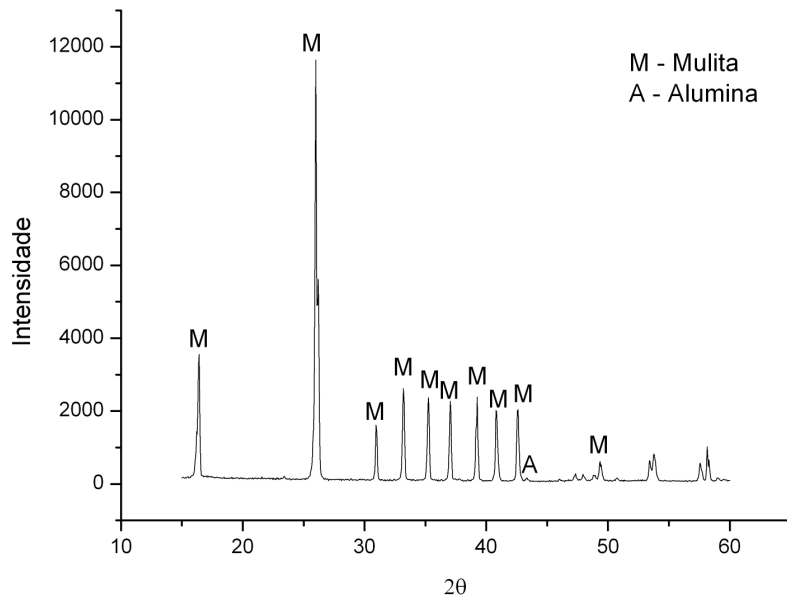


Figura 23 - Difratoograma do de mulita eletrofundida produzido pela Treibacher.

O difratograma da Figura 24 corresponde ao do caulim, onde foi identificada apenas a fase cristalina da caulinita com uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2.

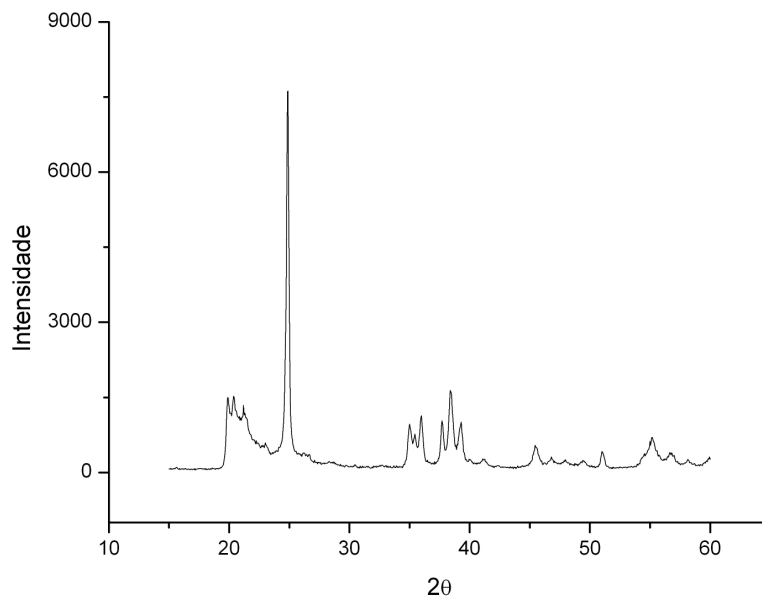


Figura 24 - Difratoograma do pó de caulim produzido pela Brasil Minas.

As Figura 25 e Figura 26 mostram, respectivamente, os difratogramas dos pós de sílica e alumina, podendo ser observada a estrutura amorfa da sílica. Os resultados de difração da α -alumina e sílica amorfa encontrados estão de acordo com a literatura.

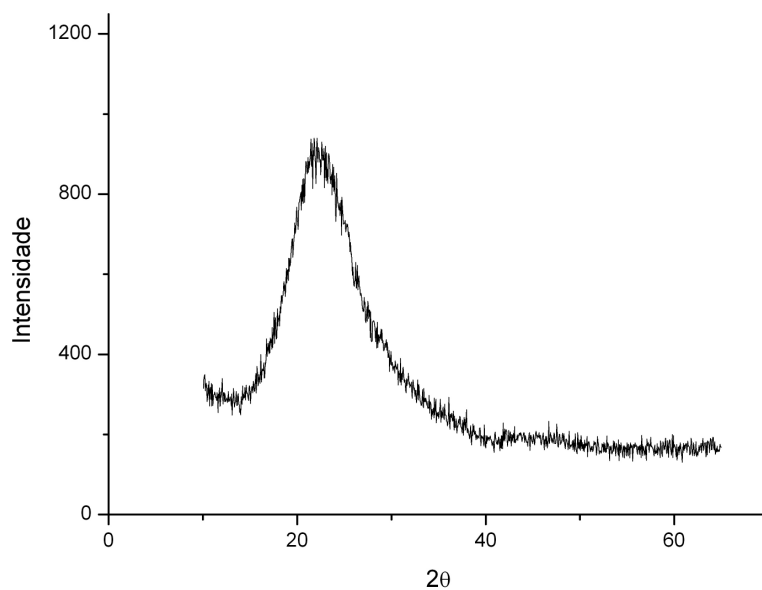


Figura 25 – Difratograma da sílica produzida pela Perkasil podendo ser observado um padrão característico de uma estrutura amorfa.

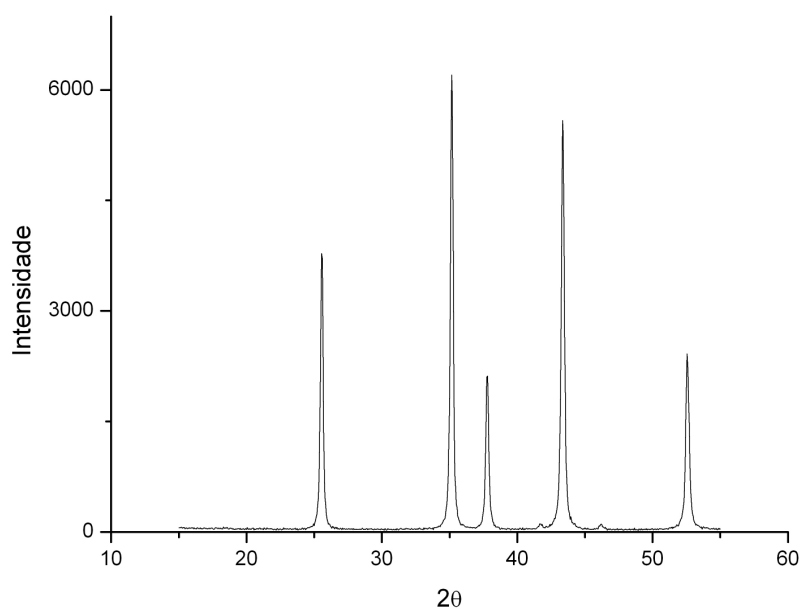


Figura 26 - Padrão de difração encontrado para a alumina produzida pela Almatris.

5.3 Beneficiamento das matérias-primas e preparação das misturas dos pós

5.3.1 Moagem do pó de mulita eletrofundida

Como resultado do processo de moagem do pó de mulita eletrofundida, foi construída uma curva de Tempo de Moagem x Diâmetro Médio de Partícula, como mostra a Figura 27.

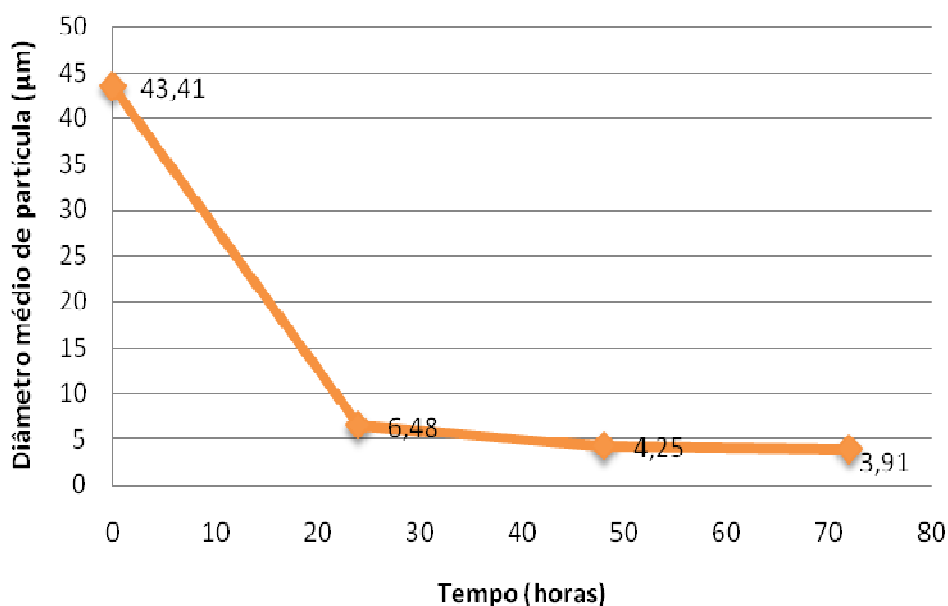


Figura 27 - Curva de Tempo de Moagem X Diâmetro Médio de Partícula construída a partir do processo de moagem realizado.

A partir do gráfico é possível observar uma moagem com maior eficiência nas primeiras 24 horas, onde o diâmetro médio de partícula passa de 43,41 µm para 6,48 µm. As últimas 24 horas praticamente não alteraram o tamanho médio de partícula, podendo ser considerado que o tempo de moagem de 48 horas já seria suficiente.

5.4 Processo de sinterização dos corpos de prova

Os resultados da análise microestrutural e de fases presentes do processo de sinterização das três rotas propostas no trabalho, são apresentados a seguir:

5.4.1 Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 1

A rota 1 consiste na obtenção de mulita através da sinterização reativa da mistura dos pós de alumina e caulim. A caulinita presente no caulim se decompõe termicamente em mulita e sílica amorfa, sendo que a alumina reage com o excesso de sílica para formação novamente de mulita.

5.4.1.1 Evolução das fases durante a sinterização

A evolução das fases presentes durante a sinterização do pó de caulim e alumina pode ser observada nos difratogramas da Figura 28.

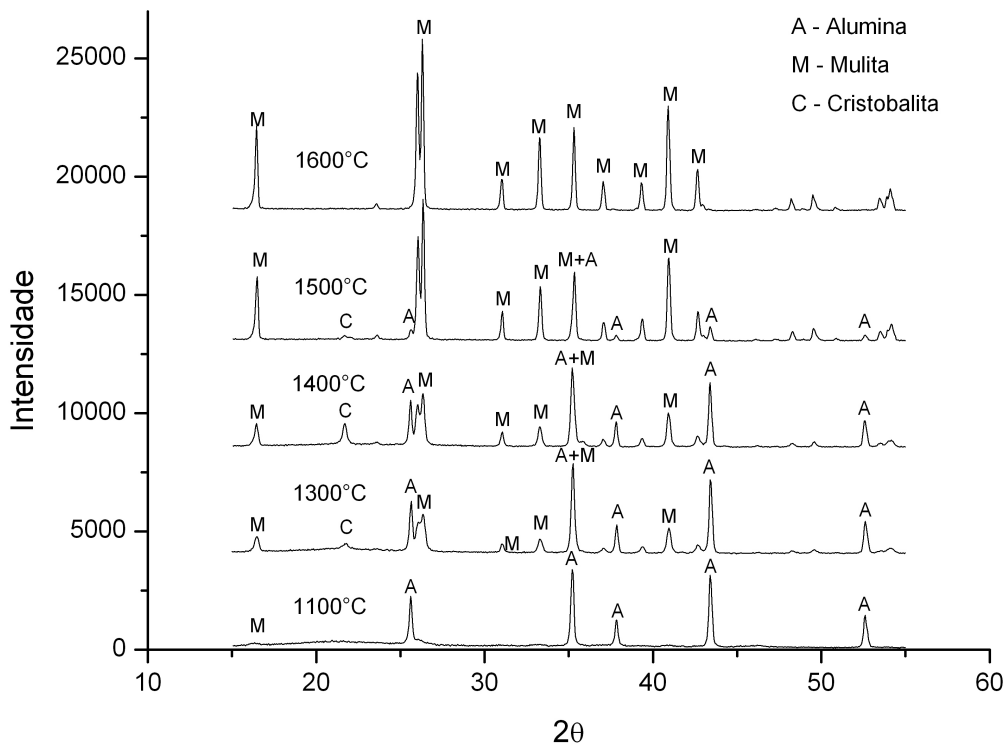


Figura 28 – Sequência de difratogramas mostrando a evolução das fases presente durante o processo de sinterização reativa do pó de alumina e caulim (Rota 1).

O início da formação dos picos de mulita ocorre a partir da temperatura de 1100°C, ocorrendo um aumento nas suas intensidades até a temperatura de 1300°C, mantendo-se os picos de alumina inalterados até essa temperatura. Pode-se atribuir esse primeiro processo à mulitização primária, onde a estrutura do metacaulim se transforma em mulita através de difusão de curto alcance dos íons de Al^{3+} e Si^{4+} , com liberação de sílica e sem o consumo da fase α -alumina (Chen, 2000). Entre as temperaturas de 1400°C e 1600°C a quantidade de mulita aumenta rapidamente, enquanto a de alumina decresce da mesma forma, sendo considerado esse processo como mulitização secundária. Nessa etapa a sílica liberada na etapa anterior reage com α -alumina formando a mulita (Chen, 2000). A 1600°C a reação está completa e a única fase identificada no difratograma é a mulita.

5.4.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura da estrutura final

As microestruturas dos corpos produzidos pela rota 1 e sinterizados a 1600°C, foram caracterizadas com o objetivo de fornecer informações sobre densificação, tamanho e formato dos grãos.

A micrografia presente na Figura 29 mostra a superfície polida de um corpo sinterizado, sendo observada a presença de porosidade aberta, com poros de tamanho relativamente pequeno e homogeneamente distribuídos. Na Figura 30, é possível observar que várias regiões da superfície apresentam um nível de densificação elevado, com grãos bem unidos. A porosidade encontrada nas micrografias parece de acordo com os resultados encontrados nas medidas de porosidade aparente no item 5.5.

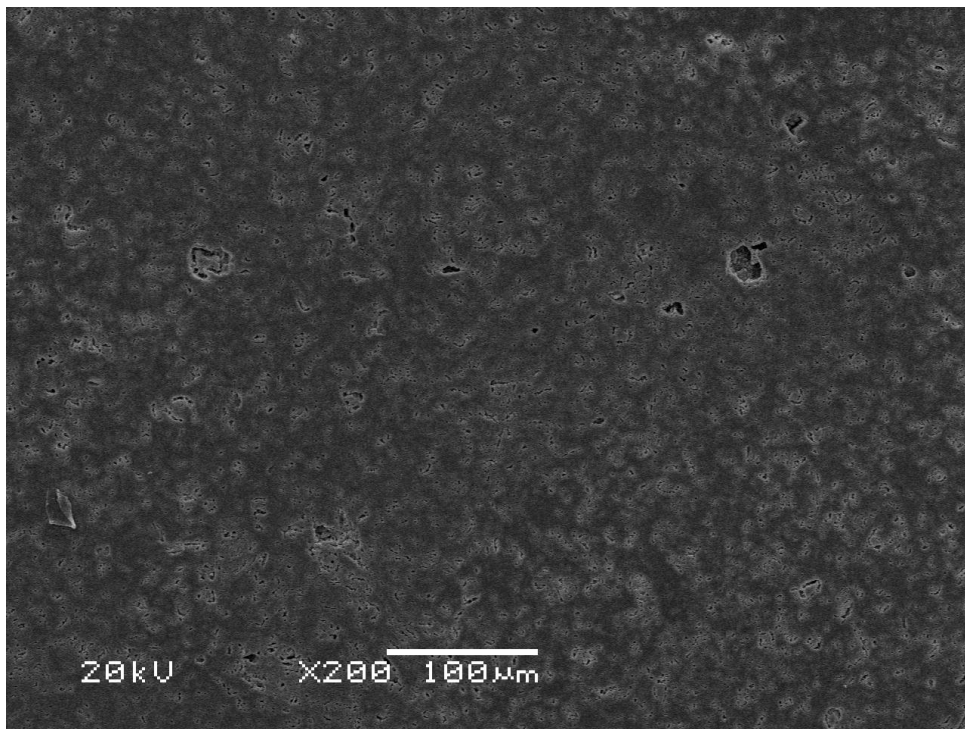


Figura 29 – Micrografia da superfície polida da dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 1).

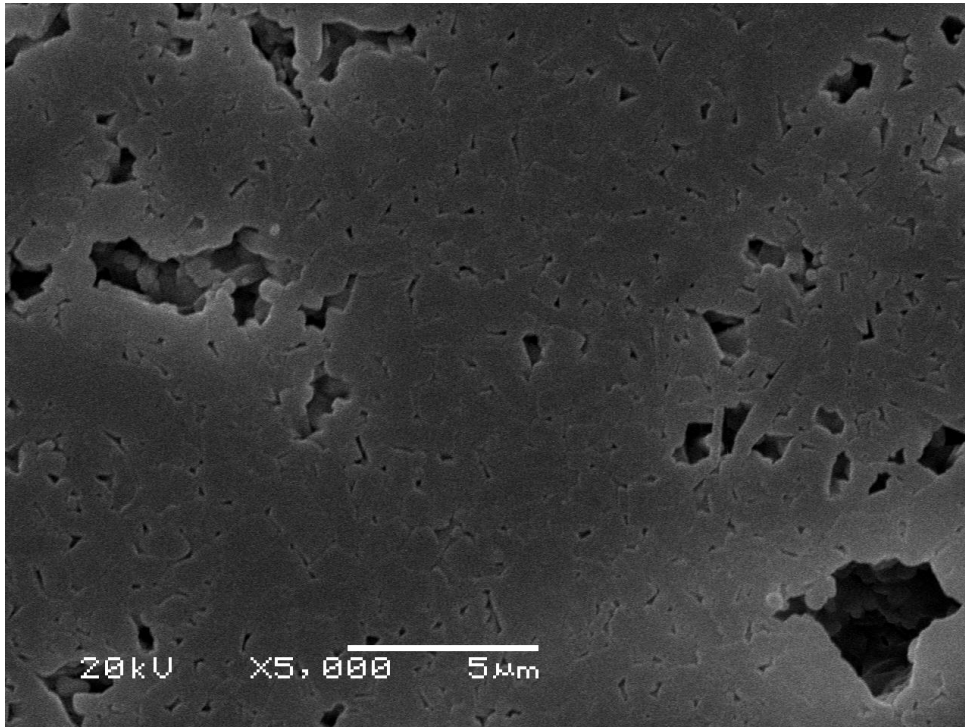


Figura 30 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 1).

É possível observar, nas micrografias apresentadas na Figura 31 e Figura 32, o formato acicular dos grãos na superfície polida das amostras. Esse formato alongado dos grãos é em virtude do processo de multificação secundária, onde ocorre a precipitação de mulita a partir da fase líquida transitória, como descritos nos resultados de (Brasileiro, 2010).



Figura 31 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando o formato acicular dos grãos, aumento 11000X (Rota 1).

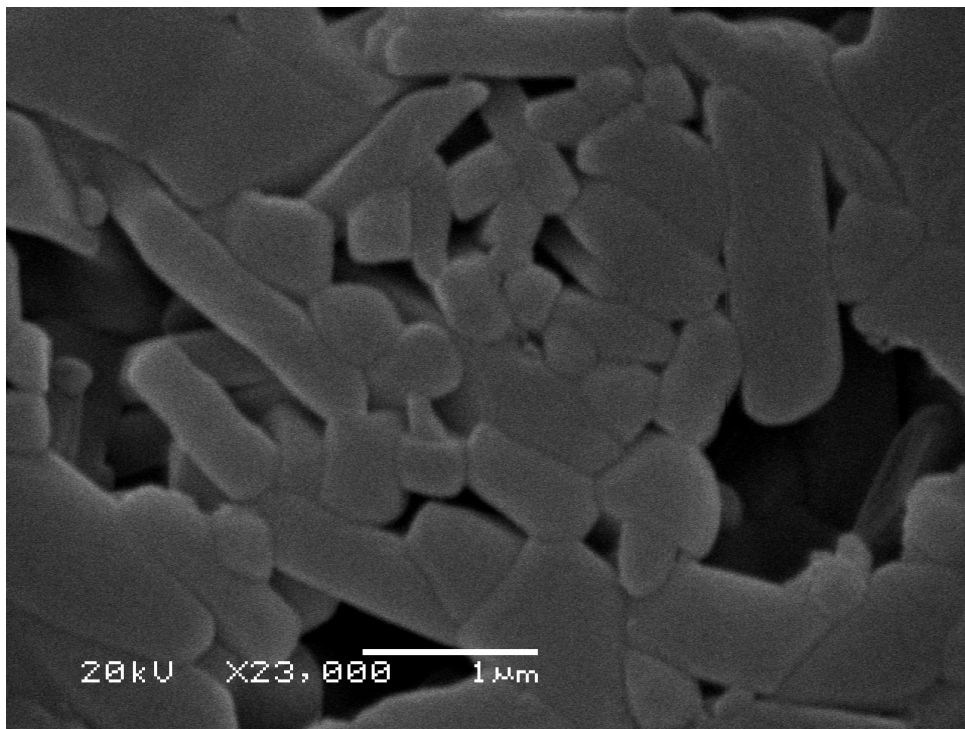


Figura 32 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados a 1600°C mostrando o formato acicular dos grãos, aumento 23000X (Rota 1).

5.4.2 Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 2

Na rota 2, a obtenção de mulita foi realizada pela sinterização reativa de fontes puras de α -alumina e sílica amorfa, visando à completa formação de mulita através da reação no estado sólido desses materiais.

5.4.2.1 Evolução das fases durante a sinterização

No processo de sinterização reativa do pó de alumina e sílica amorfa pode-se observar, através dos difratogramas da Figura 33, que os picos de alumina não sofrem alterações até 1400°C, demonstrando que a alumina se mantém inerte até essa temperatura e não ocorre nenhuma formação de mulita, como previsto por (Kleeb, 2001). Em 1400°C picos grandes de cristobalita são observados, entendendo-se que a sílica amorfa do sistema inicial se transformou em cristobalita (Magliano, 2010).

O aumento na intensidade dos picos de mulita é observado entre as temperaturas de 1400°C e 1600°C. Nessa faixa de temperatura os picos de alumina e cristobalita perdem intensidade, evidenciando que a alumina está sendo consumida no processo de mulitização.

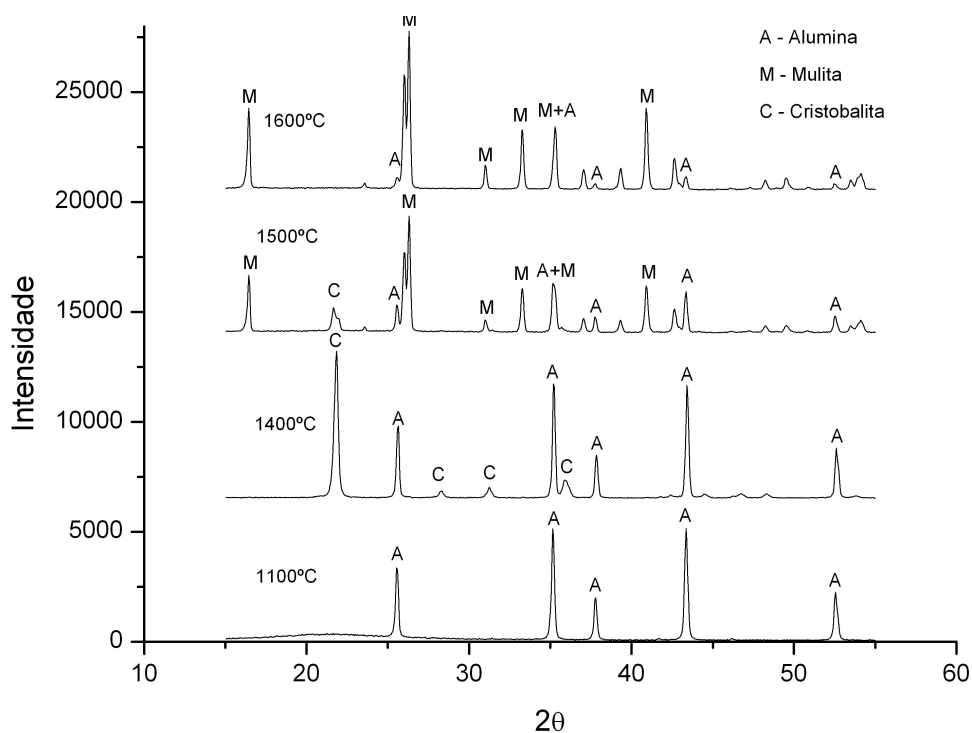


Figura 33 - Difratograma mostrando a evolução das fases durante o processo de sinterização da mistura de alumina e sílica amorfa (Rota 2).

Os resultados de difração de raios X obtidos para as amostras sinterizadas a 1600°C, para quatro escolhas de parâmetros de sinterização, podem ser observados na Figura 34.

No primeiro processo de sinterização, o tempo de patamar foi de 1,5 horas e uma quantidade residual de alumina pode ser observada. Duas possíveis causas para essa reação incompleta foram investigadas: escassez de sílica no sistema e a lenta cinética de reação do processo de multização, que é controlada pela taxa de difusão dos íons de Al e Si, como descrito por (Magliano, 2010). Numa tentativa de acelerar a cinética de reação, no segundo processo de sinterização utilizou-se um tempo de patamar de 4 horas. Nenhuma diferença significativa na quantidade de alumina residual pode ser observada entre os tempos de patamar de 1,5 e 4 horas. No terceiro processo, uma quantidade de 20% a mais de sílica amorfa foi utilizada na mistura inicial, a fim de investigar se o residual de alumina não estava sendo causada pela falta ou escassez de sílica amorfa no sistema. Novamente, não foram observadas diferenças significativas na fase de alumina residual.

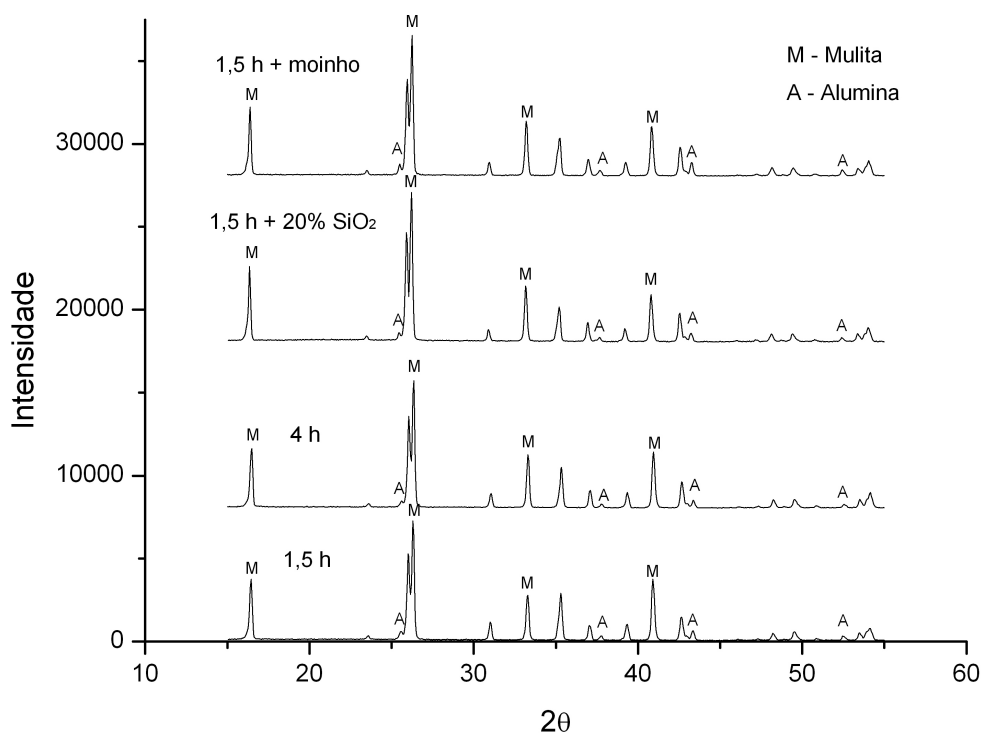


Figura 34 - Resultados de difração de raios-X obtidos para as amostras sinterizadas a 1600°C com quatro variações de parâmetros (Rota 2).

Finalmente, para verificar se a reação não estava ocorrendo completamente por problemas de homogeneização dos pós, no quarto processo, a fim de aumentar a

eficiência da mistura dos pós de partida e, conseqüentemente, melhorar o mecanismo da reação de multização (Coutinho, 2007), utilizou-se um moinho de alta energia da marca Retsch, modelo PM100, durante 1,5 horas e velocidade de 150 rpm. Novamente, a multização incompleta foi constatada, com a permanência dos picos residuais de alumina. Dessa forma, ficou claro que temperaturas acima de 1600°C ou materiais mais reativos são necessários para completar a reação de multização, concordando com os estudos realizados por (Coutinho, 2007) e (Kleeb, 2001). Para a empresa envolvida no trabalho, não é conveniente a utilização de temperaturas superiores a 1600°C.

5.4.2.2 *Análise por microscopia eletrônica de varredura da estrutura final*

Assim como feito para os sinterizados produzidos pela rota 1, as microestruturas dos corpos produzidos pela rota 2 e sinterizados a 1600°C foram analisadas por MEV.

As micrografias mostradas na Figura 35 e Figura 36 apresentam a superfície polida de um corpo sinterizado. É possível observar um tamanho de poro maior e conseqüentemente uma maior porosidade aparente em relação às micrografias das amostras da rota 1 (1600°C), apresentadas na seção 5.4.1.2.

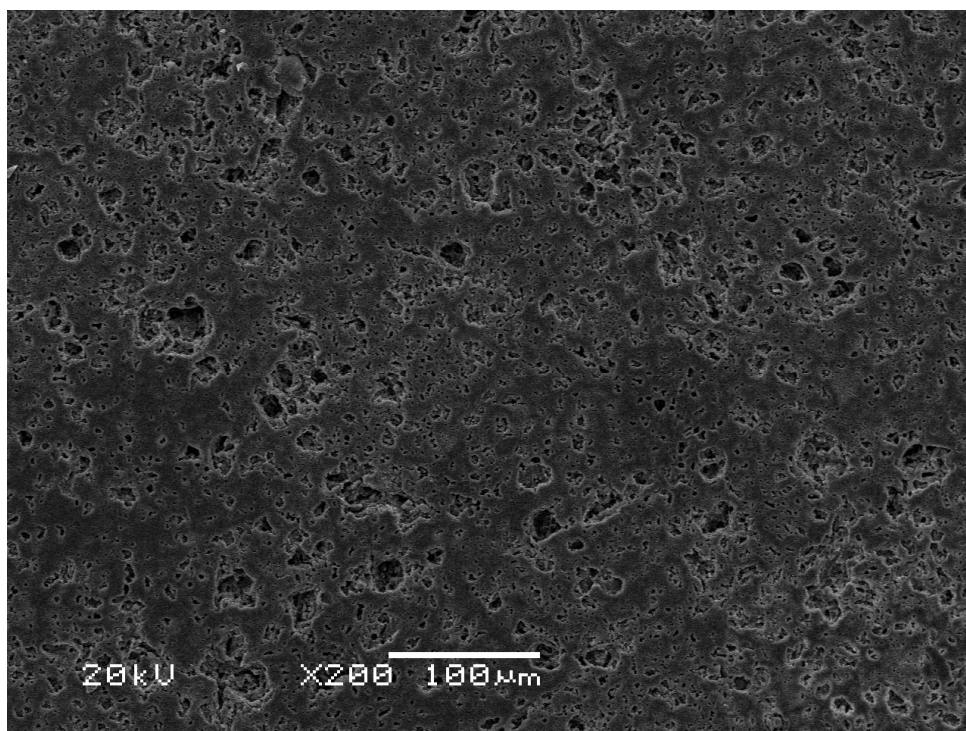


Figura 35 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 2).

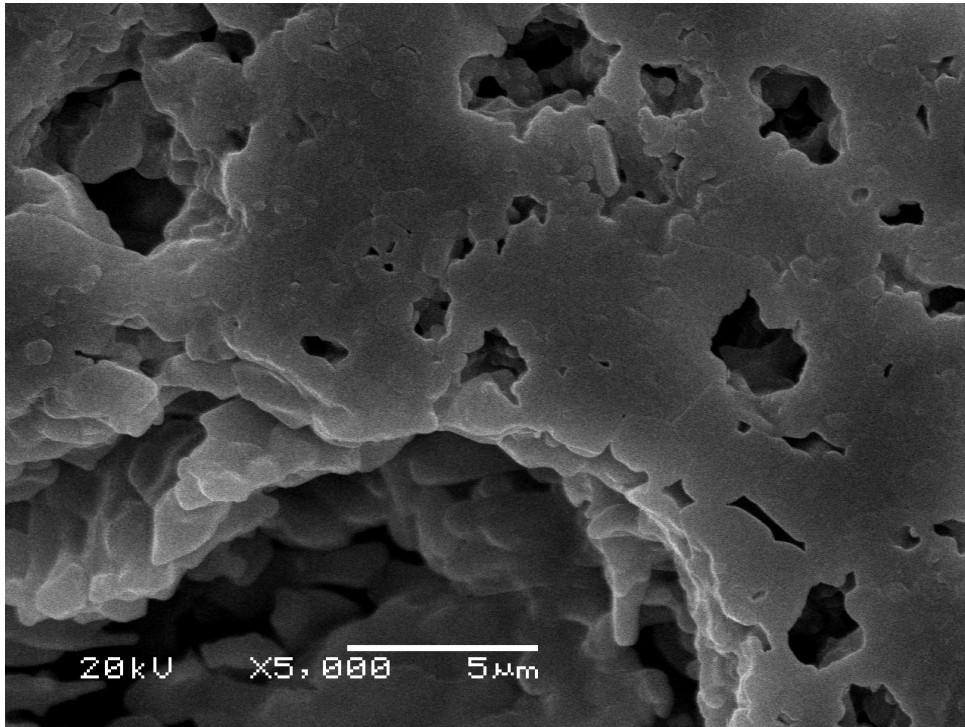


Figura 36 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 2).

Nas micrografias da Figura 31 é possível observar o formato arredondado dos grãos, típico do processo de cristalização da mulita por fluxo viscoso, sem a presença de fase líquida, como relata o trabalho de (Coutinho, 2007).

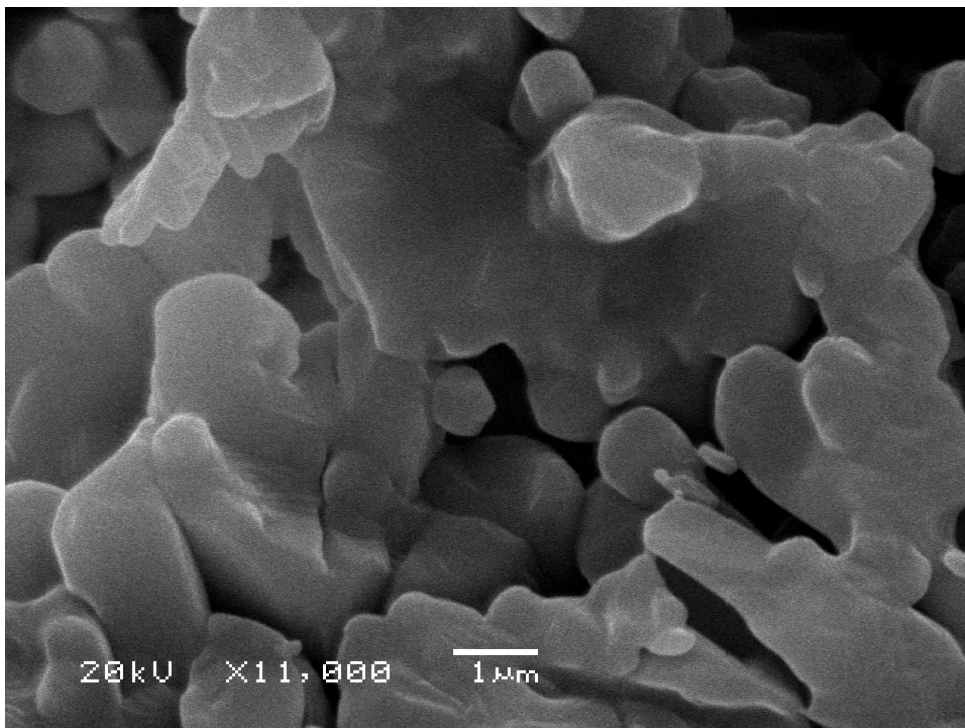


Figura 37 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 11000X (Rota 2).

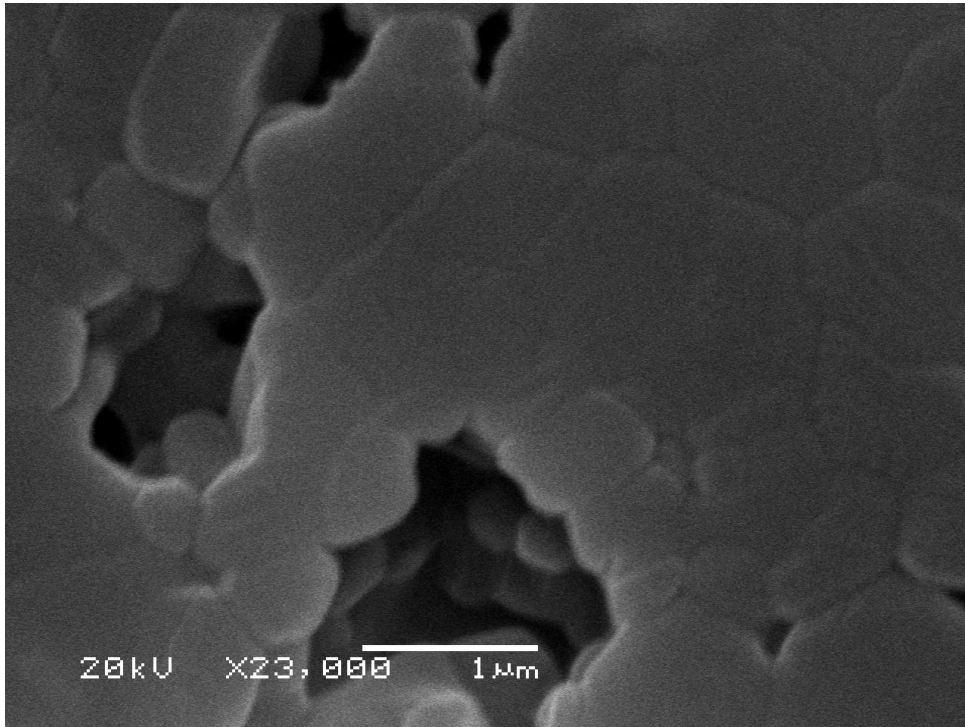


Figura 38 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 2 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 23000X (Rota 2).

5.4.3 Análise microestrutural e das fases presentes dos corpos sinterizados produzidos pela Rota 3

A obtenção de mulita pela rota 3 foi feita pela sinterização do pó comercial de mulita eletrofundida, onde as partículas do pó já contêm a estrutura da mulita formada.

5.4.3.1 Evolução das fases durante a sinterização

Os difratogramas obtidos para o processo de sinterização do pó de mulita eletrofundida produzido pela Treibacher podem ser vistos na Figura 39. Da temperatura ambiente até a temperatura de 1100°C, os padrões de difração da Figura 39 indicam uma fase residual mínima de alumina. Em temperaturas acima de 1500°C, observa-se o aumento na quantidade de alumina residual. Isso ocorre, provavelmente, porque a mulita formada por eletrofusão é produzida por um resfriamento rápido que retém de forma metaestável mulita com elevado teor de alumina (Anggono, 2005). Quando o sistema em condições de equilíbrio metaestável alcança níveis de energia suficientes (em temperaturas acima de 1100°C), inicia-se um processo de segregação

da alumina, que está acima do seu limite de solubilidade na fase estável de mulita, o que resulta em precipitação de alumina na matriz.

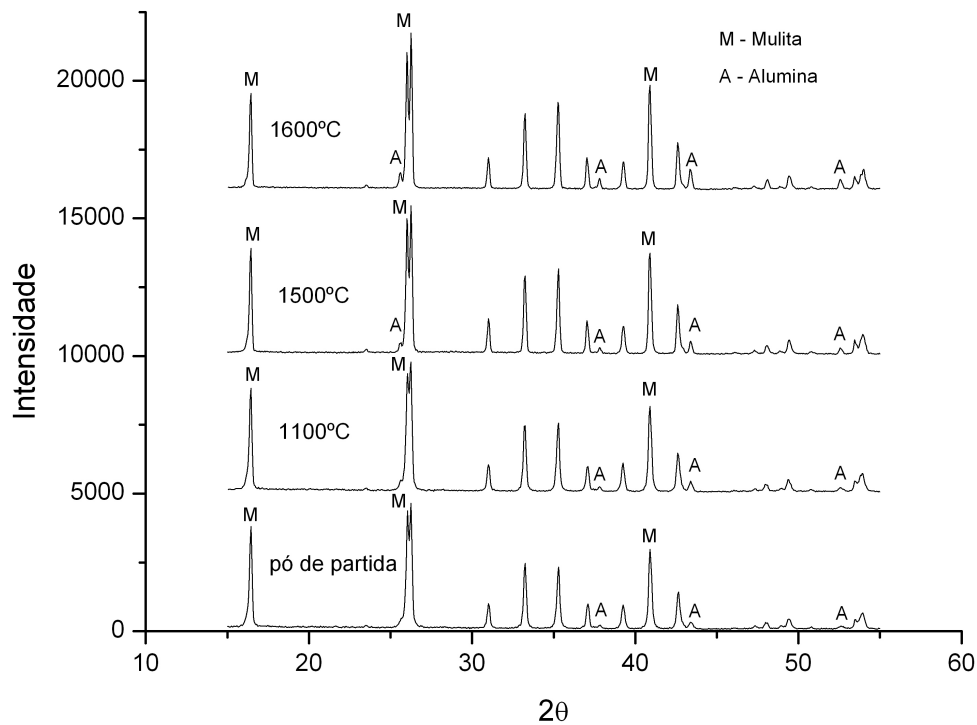


Figura 39 - Difratomogramas em diferentes temperaturas evidenciando o aumento da fase alumina nos corpos de prova produzidos (Rota 3).

5.4.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura da estrutura final

A microestrutura dos corpos produzidos pela rota 3 e sinterizados a 1600°C é discutida nesta seção.

É possível observar na superfície polida, apresentada nas micrografias das figuras Figura 40 e Figura 41, uma grande quantidade de porosidade aberta, finamente dispersa e com pequena variação de tamanho dos poros. Novamente a análise das micrografias coincide com os resultados de porosidade aparente medidos no item 5.5, onde elevados valores foram encontrados para essa amostra.

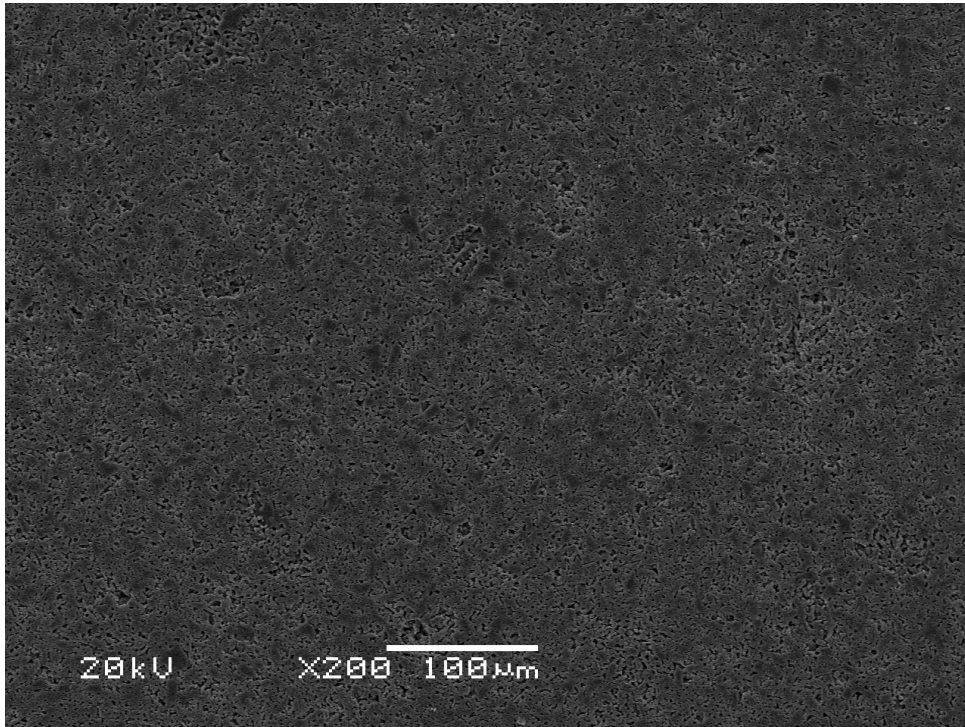


Figura 40 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 200X (Rota 3).

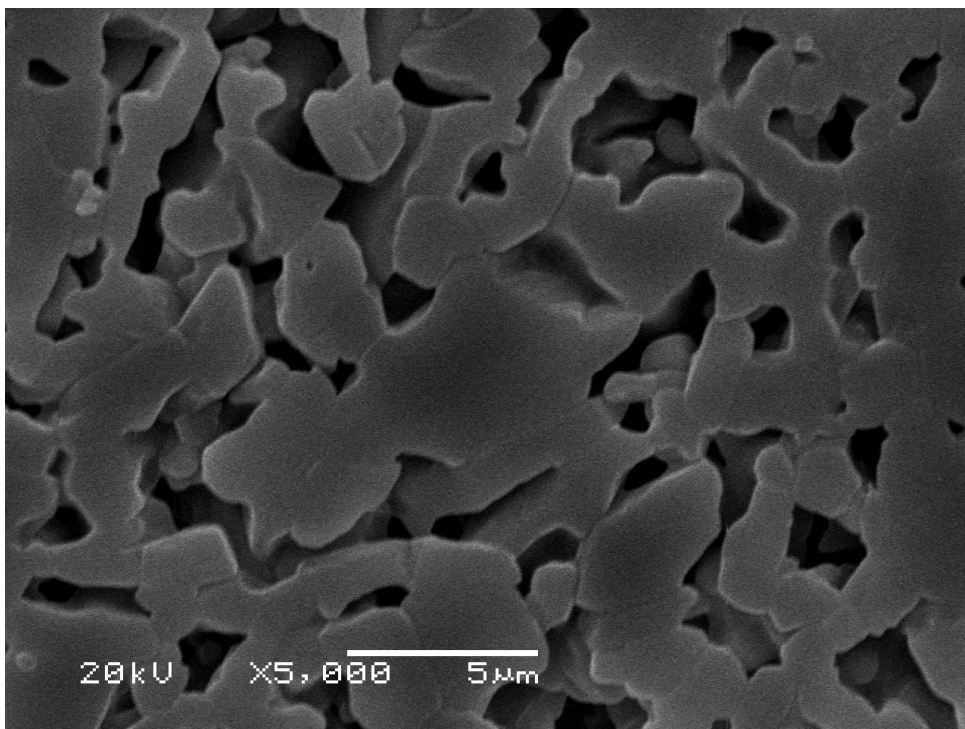


Figura 41 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando a porosidade aparente, aumento 5000X (Rota 3).

O formato arredondando dos grãos encontrados nas micrografias da Figura 42 e Figura 43 é semelhante aos da rota 2 (1600°C), porém, um tamanho de grão maior pode ser observado.

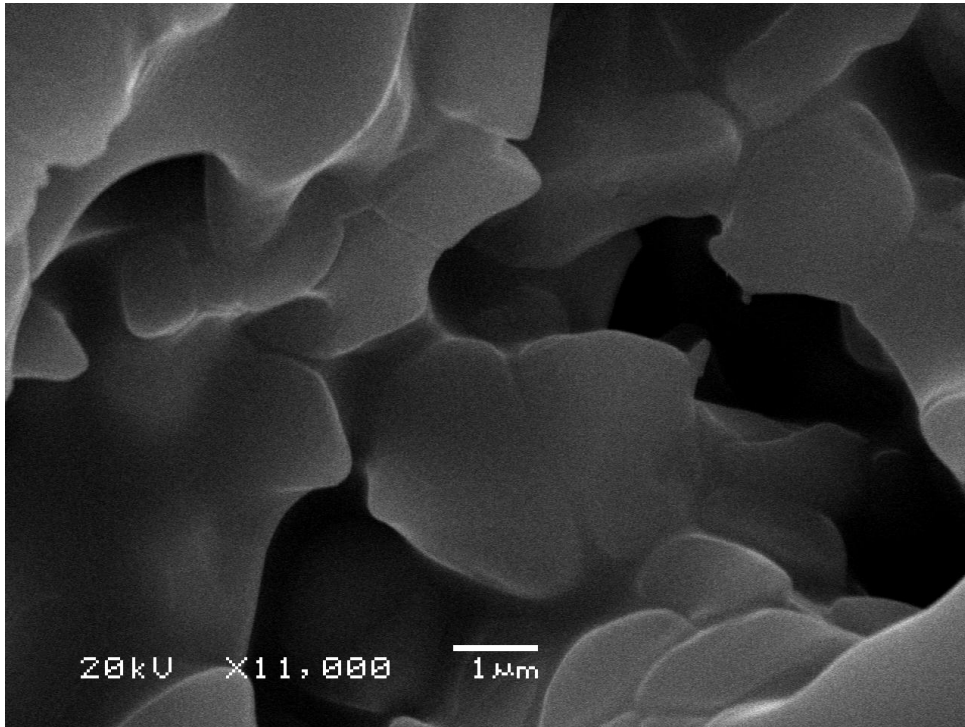


Figura 42 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 11000X (Rota 3).

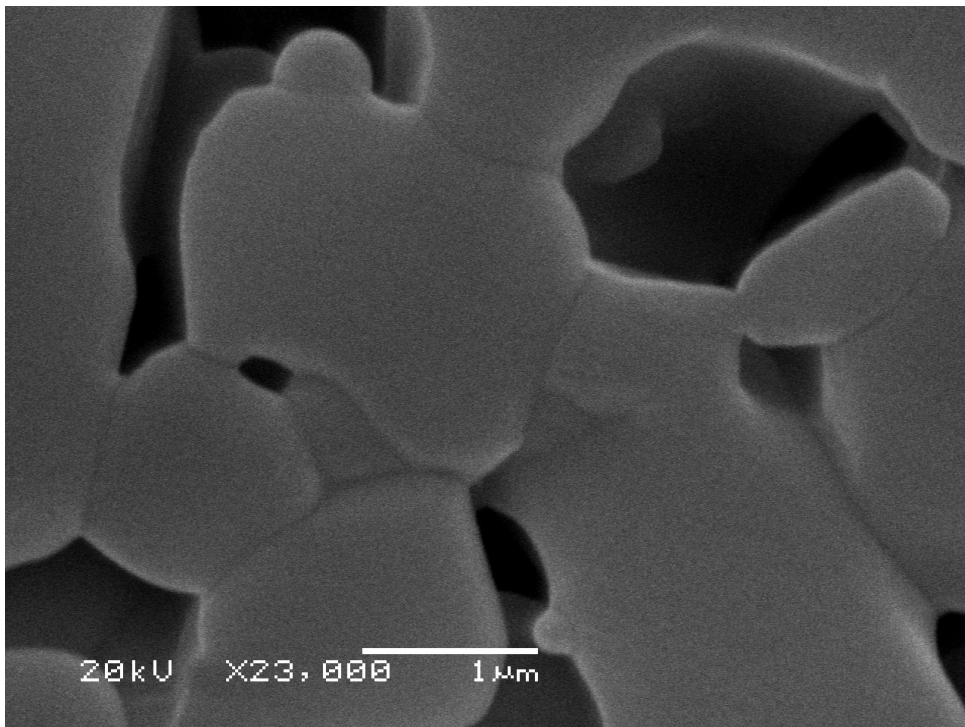


Figura 43 - Micrografia da superfície polida dos corpos sinterizados pela rota 3 a 1600°C mostrando o formato arredondado dos grãos, aumento 23000X (Rota 3).

5.5 Medidas de densidade e porosidade

Os resultados das medidas de densidades e porosidade aparente realizadas pelo método de Arquimedes são apresentados na Figura 44.

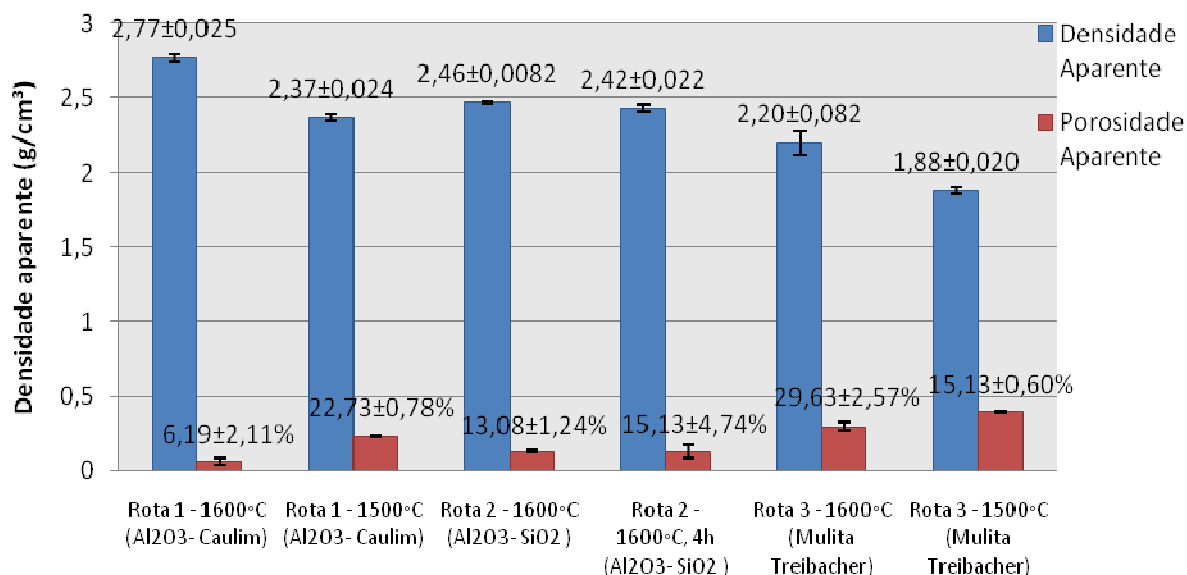


Figura 44 - Resultados das medidas de densidade e porosidade realizadas pelo método de Arquimedes.

As amostras produzidas pela rota 1 mostraram aumento da densidade entre as temperaturas de sinterização de 1500°C e 1600°C, provavelmente pelo fechamento dos poros abertos, como é possível observar pela grande diminuição de valores de porosidade aparente obtidos. As amostras queimadas a 1600°C e produzidas pela primeira rota foram as que obtiveram a maior densidade.

As medidas de densidade e porosidade aparente encontradas nas amostras produzidas pela rota 2 a 1600°C, com o tempo de patamar variando de 1,5 horas para 4 horas, não mostraram diferenças significativas na densidade e porosidade medida.

As amostras produzidas pela terceira rota e sinterizadas à temperatura de 1500°C e 1600°C, tiveram um aumento de densidade proporcional à diminuição da porosidade aparente medida. No entanto, foram as que apresentaram menor densificação entre as três rotas investigadas.

5.6 Ensaio de flexão

A Figura 45 apresenta os valores de resistência mecânica para os corpos de prova ensaiados. Os valores de resistência mecânica encontrados ficaram entre 24 e 51 N/mm² (MPa). Os corpos de prova produzidos pela rota 1 e sinterizados a 1600°C

foram os que obtiverem os melhores resultados, podendo este fato, estar ligado a microestrutura acicular observada nas micrografias realizadas, concordado com os estudos de (Magliano, 2010) e ao alto nível de densificação observado nas medidas de densidade e porosidade aparente.

Os piores resultados foram obtidos pelas amostras produzidas pela rota 3 e sinterizadas a 1500°C, mostrando, novamente, uma direta relação com o nível de densificação alcançado, uma vez que os corpos de prova produzidos por essa rota foram os que obtiverem os menores e os maiores valores de densidade e porosidade aparente, respectivamente.

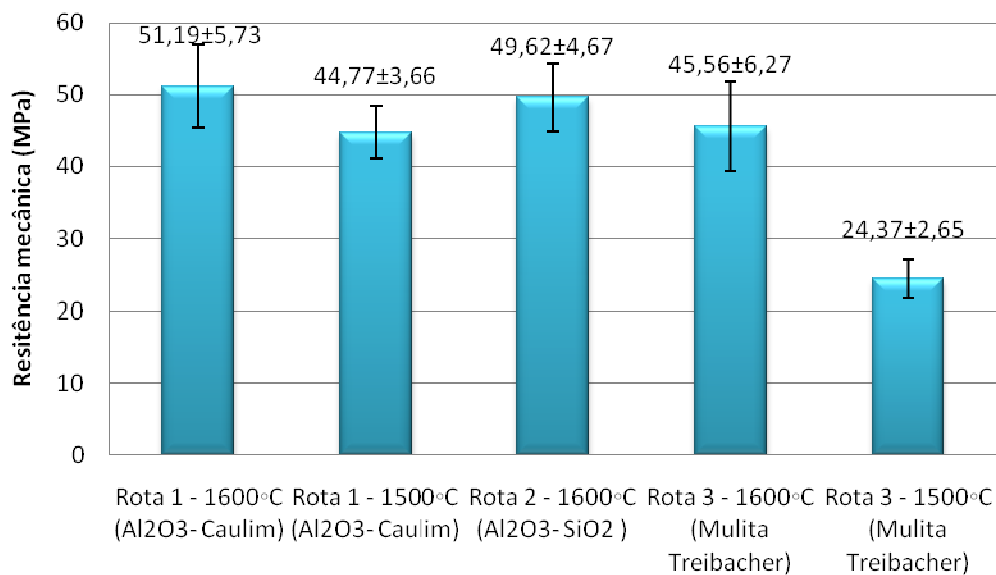


Figura 45 - Valores de tensão de ruptura encontrados para o ensaio de flexão em quatro pontos.

5.7 Medidas de dureza

Os resultados das medidas de microdureza Vickers realizadas nas amostras sinterizadas a 1600°C são mostrados na Figura 46. Devido a dificuldades de realizar impressões em superfícies muito porosas, não foram obtidos valores confiáveis de microdureza para o restante das amostras.

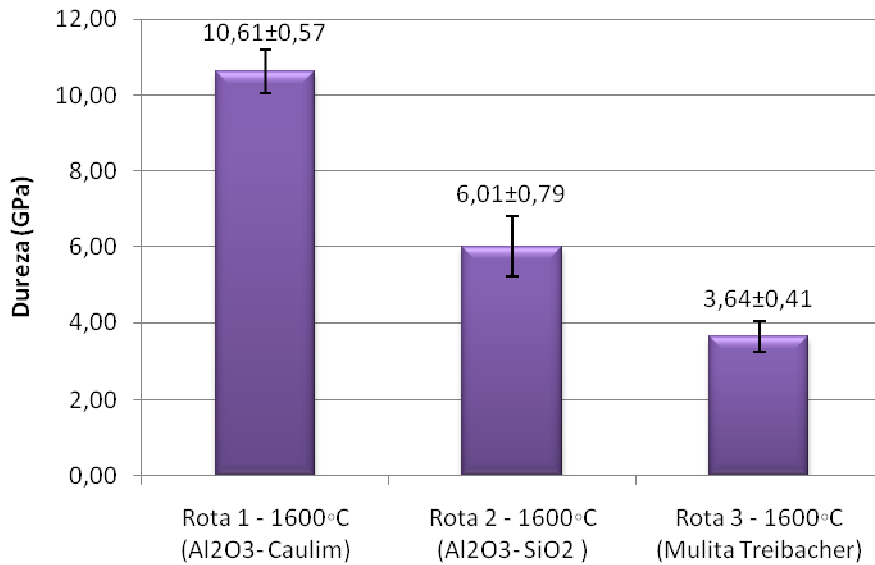


Figura 46 - Resultados das medidas de microdureza Vickers realizados nas amostras sinterizadas a 1600°C.

A diferença significativa nos resultados das medidas pode ser relacionada diretamente com a porosidade, sendo que as amostras produzidas pela rota 1 (Al₂O₃-Caulim) e sinterizada 1600°C, que obtiveram as menores medidas de porosidade aparente, foram as que apresentaram melhores resultados de dureza. O elevado desvio padrão das medidas realizadas também pode estar relacionado com o alto nível de porosidade aparente das amostras, ocasionando erros de medidas na área das impressões.

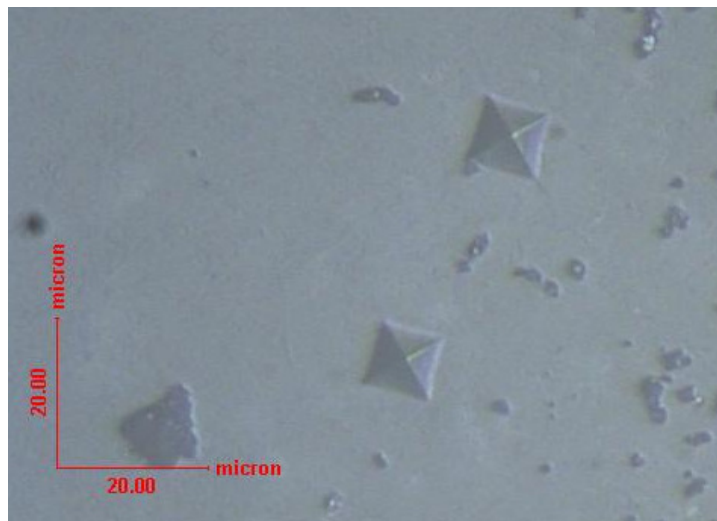


Figura 47 – Impressões feitas para medida de microdureza Vickers em uma amostra produzidas pela rota 1 e sinterizadas a 1600°C.

5.8 Ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico

O ensaio foi realizado utilizando para cada amostra dois corpos de prova no formato de barras retangulares, os quais eram aquecidos a 1000°C e resfriados abruptamente em água à temperatura ambiente. Os dois corpos de prova de cada amostra tiveram a ruptura no mesmo ciclo do ensaio, com exceção das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sinterizada a 1600°C, que obtiveram suas rupturas, no oitavo e nono ciclo. Em todos os ciclos não foram visualizadas trincas superficiais e o rompimento aconteceu durante o manuseio das amostras, devido a baixa resistência mecânica que elas adquiriram.

A Figura 48a mostra um corpo de prova sendo retirado do forno durante o ensaio. A Figura 48b mostra corpos de prova rompidos após um determinado número de ciclos. Os resultados do ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico são mostrados na Figura 49.

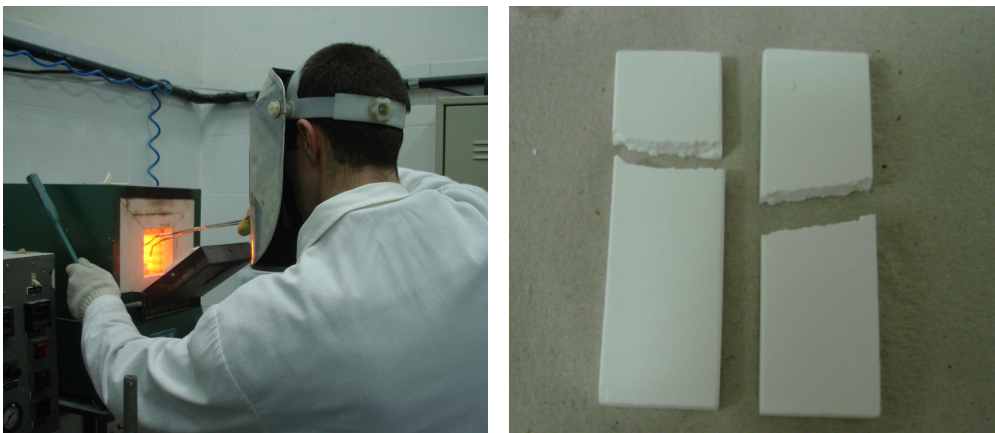


Figura 48 -a) Corpo de prova sendo retirado do forno durante o ensaio de choque-térmico. b) Corpos de prova rompidos após um determinado número de ciclos de choque-térmico.

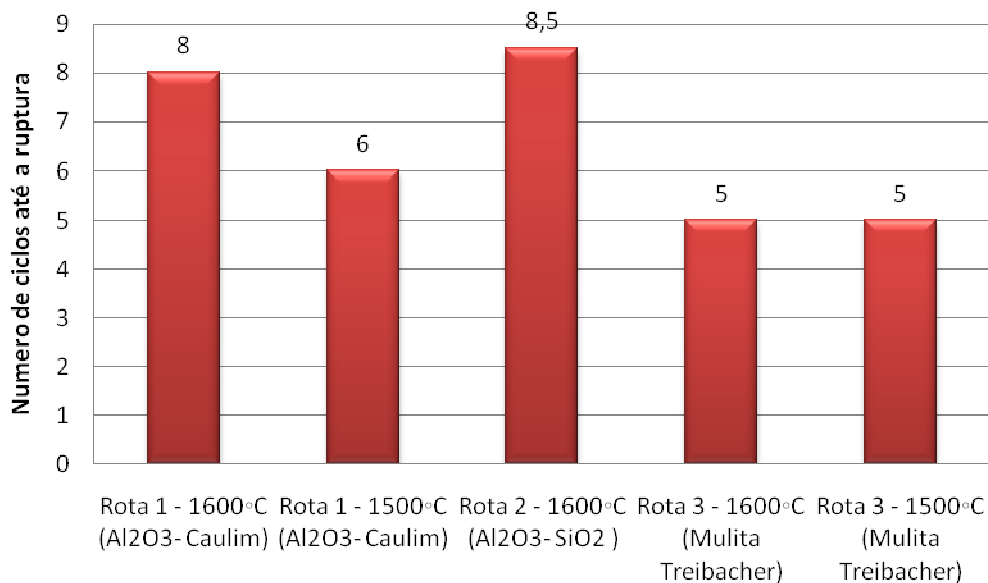


Figura 49 - Resultados do ensaio qualitativo de resistência ao choque-térmico.

As amostras produzidas pelas rotas 1 e 2 e sinterizadas a 1600°C foram as que suportaram o maior número de ciclos. Essas mesmas amostras também foram as que obtiveram os maiores resultados no ensaio de resistência à flexão.

Os piores resultados foram obtidos para as amostras produzidas pela rota 3 (1600°C). Os baixos valores encontrados podem estar relacionados com o residual de alumina presente nessas amostras, já que a alumina possui um coeficiente de expansão térmica diferente da mulita, podendo essa diferença atuar de forma negativa para a resistência ao choque-térmico.

5.9 Avaliação da relação custos/benefício de cada processo

Com o objetivo de estimar a competitividade de um produto fabricado a partir dos diferentes processos, foi feita uma avaliação das relações custo/benefício de cada rota. As propriedades finais alcançadas, custos com matéria prima, consumos energéticos de moagem e sinterização foram levados em consideração.

A comparação das relações custo/benefício foi feita de forma qualitativa, devido às dificuldades de estimar a energia consumida em cada etapa do processo. Além disso, o conjunto ideal de propriedades pode variar de acordo com a aplicação e solicitações que o material será submetido. A Tabela 7 apresenta as propriedades finais e custos envolvidos nas três rotas desenvolvidas durante o trabalho.

Tabela 7 - Dados comparativos das propriedades e custos envolvidos nos três processos desenvolvidos no trabalho.

Propriedades	Al₂O₃-Caulim 1600°C	Al₂O₃-Caulim 1500°C	Al₂O₃- SiO₂ 1600°C	Mulita Treibacher 1600°C	Mulita Treibacher 1500°C
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,77	2,37	2,46	2,2	1,88
Porosidade Aparente (%)	6,19	22,73	13,08	29,63	39,23
Resistência à flexão (MPa)	51,19	44,77	49,62	45,56	24,37
Dureza (GPa)	10,61	-	6,01	3,64	-
Resistência ao choque-térmico (ciclos)	8	6	8,5	5	5
Custos/Consumos	Al₂O₃-Caulim 1600°C	Al₂O₃-Caulim 1500°C	Al₂O₃- SiO₂ 1600°C	Mulita Treibacher 1600°C	Mulita Treibacher 1500°C
Matérias primas (R\$/Kg)	4,97	4,97	8,49	3,18	3,18
Tempo de moagem (horas)	4	4	4	52	52
Temperatura de queima (°C)	1600	1500	1600	1600	1500

A melhor relação custo/benefício é observada para as amostras produzidas pela rota 1, sinterizadas a 1600°C, que apresentam o melhor conjunto de propriedades mecânicas, boa resistência ao choque-térmico e um custo moderado. É uma ótima alternativa para aplicações de elevadas solicitações do produto final.

A rota 1 (1500°C) e rota 3 (1600°C) apresentaram propriedades mecânicas moderadas e custos reduzidos, sendo boas alternativas, quando o valor do produto final é o fator mais determinante. A rota 2 ficou com a pior relação custo/benefício entre todas, principalmente pelo elevado preço das matérias primas.

6 CONCLUSÕES

As matérias primas selecionadas se mostraram eficientes para a produção de corpos sinterizados de mulita a partir das três rotas proposta no trabalho. O processo de sinterização utilizado proporcionou a densificação dos corpos de prova, aumentando as propriedades mecânicas e promovendo a reação entre os materiais precursores.

Na rota 1 (Alumina-Caulim), o processo de mulitização aconteceu por completo, tanto em corpos sinterizados a 1500°C quanto em 1600°C. A rota 2 (Alumina-Sílica) não proporcionou o consumo total dos materiais precursores, mesmo na temperatura de sinterização de 1600°C. Temperaturas acima de 1600°C ou matérias primas mais reativas são necessárias para a completa reação. O processo de sinterização da rota 3 (Mulita Eletrofundida) ocasionou o aumento da quantidade residual de alumina a partir de temperaturas de 1000°C e mudanças na composição química da mulita presente no pó de partida.

Os maiores valores de densidade e resistência a flexão foram encontrados para as amostras produzidas pela rota 1 (1600°C). As amostras produzidas pela rota 1 e 2 e sinterizadas a 1600°C obtiveram os melhores resultados no ensaio de choque-térmico, o qual parece estar relacionado à resistência mecânica inicial dessas amostras.

A melhor relação custo benefício foi apresentada pela rota 1 (1600°C). A rota 1 (1500°C) e rota 3 (1600°C) se mostraram uma boa alternativa para situações de custo mínimo, oferecendo propriedades mecânicas razoáveis. Apesar dos resultados encontrados servirem como uma ótima referência, o método mais adequado será o que melhor se adaptar às propriedades almejadas no produto final, levando em consideração as solicitações durante o uso.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

-Caracterização de propriedades térmicas dos corpos que apresentaram os melhores resultados.

-Desenvolvimento de alternativas para aumentar o nível de densificação das amostras produzidas pela rota 3.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agnonno, J. 2005.** *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis*. Surabaya : Jurnal Teknik Mesin, 2005.
- Barry, C.** *Ceramic Materials :Science and Engineering*. Minneapolis : Springer, 2007.
- Brasileiro, M. I.** *Estudo da obtenção de mulita por meio de interações entre o resíduo de caulim e ballyclay sinterizados, e alumina em um processo termicamente ativado*. Foz do Iguaçu : 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
- Brasileiro, M. I.** *Síntese de Mulita por Microondas Utilizando Composições Contendo Resíduo de Caulim*. Campina Grande : Tese de Doutorado, 2010.
- Callister, W. D.** *Ciência e Engenharia de Materiais*. Nova York : LTC, 5e, 2002.
- Chen, Y.C.** *Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite*. Taipei : Journal of the European Ceramic Society, 20, p.2519-2525, 2000.
- Coutinho, G. E. G.** *Estudo de soluções sólidas de mulita: fabricação e propriedades*. Ouro Preto : Dissertação de Mestrado, 2007.
- Ebadzadeh, T.** *Formation of mullite from precursor powders: sintering*. Tehran, Iran : Materials Science and Engineering, A355, p.56-61, 2003.
- Elsner, G.** *Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation*. Amsterdam : Elsevier, 1999.
- Florêncio, R.V.S.** *Estudo comparativo de granulometria a laser para finos de reciclagem de resíduos de construção e demolição*. Foz do Iguaçu : 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
- Kleeb, H. J.** *Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite*. 2001.
- Komarneni, S.** *Mullite*. Linder Höhe : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- Magliano, M. V. M.** *Mulitização em refratários utilizando diferentes fontes - revisão*. São Carlos : Cerâmica, 2010.
- Mazalo, I. O.** *Determinação de densidade pelo método de Arquimedes*. São Paulo : Laboratório de Química do Estado Sólido - UNICAMP, 2001.
- Montanaro, L.** *Sintering of Industrial Mullites*. Torino, Italy : Journal of the European Ceramic Society, 11, p.171-1723, 1997.

Schneider, H. *Structure and properties of mullite - A review.* Köln : Journal of the European Ceramic Society, 28, p. 329–344, 2007.

Shackelford, J. H. *Ceramic and Glass Materials - Structure, Properties and Processing.* Davis : Springer, 2008.

Silva, S. P. *Caulim, Balanço Mineral Brasileiro.* Pará : DNPM-PA, 2001.

Souza, R. B. *Desenvolvimento de elementos cerâmicos para uso em dispositivos de inspeção de dutos (pigs).* Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2010.

Viswabaskaran, V. *Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina.* Chennai, Índia : Journal of Materials Processing Technology, 142, p. 275–281, 2003.