

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE MULITA A PARTIR DE
ALUMINA, ÁCIDO SILÍCICO E AEROSIL®

JOSÉ LUIZ MINATTI

JOSÉ LUIZ MINATTI

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE MULITA A PARTIR DE
ALUMINA, ÁCIDO SILÍCICO E AEROSIL[®]

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto

Guaratinguetá

2009

M663d	Minatti, José Luiz Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido silícico e aerosil / José Luiz Minatti. – Guaratinguetá : [s.n.], 2009 164 f. : il. Bibliografia: f. 153-164 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009 Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos Co-orientador: Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto 1. Cerâmica I. Título CDU 666.3
-------	---

JOSÉ LUIZ MINATTI

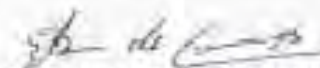
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

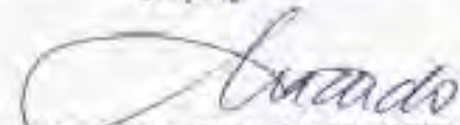
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg


Prof. Dr. EDUARDO BELLINI FERREIRA
Unesp-Feg


Prof. Dr. FRANCISCO CRISTÓVÃO LOURENÇO DE MELO
IAE/CPA


Prof. Dr. GILMAR PATROCÍNIO THIM
ITA/CTA

agosto de 2009

DADOS CURRICULARES

JOSÉ LUIZ MINATTI

NASCIMENTO	24.11.1964 – NOVA TRENTO / SC
FILIAÇÃO	Inácio Minatti Adelina Maria Marchiori Minatti
1986/1986	Curso Técnico Ceramista Cerâmica Portobello SA – SC
1987/1992	Curso de Graduação em Engenharia Química Universidade Regional de Blumenau - SC
2002/2004	Mestrado em Engenharia Mecânica UNESP – Guaratinguetá

Aos meus pais, Inácio (*in memoriam*) e Adelina pelo exemplo de vida e, à minha esposa Luciana pela paciência e apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela dádiva da vida, pelos dons e oportunidades recebidas,
ao meu orientador, Prof. Dr. Elson de Campos, pela ajuda na realização deste trabalho,

ao meu co-orientador, Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto, pelo seu apoio e carisma,
aos Profs. Drs. do Departamento de Materiais e Tecnologia Ana Paula Rosifini
Alves Claro, Edson Cocchieri Botelho, Luis Rogério de Oliveira Hein, Marcelo dos
Santos Pereira, Ângelo Caporalli Filho e Eduardo Bellini Ferreira, pela cooperação,
apoio e incentivo,

ao técnico e amigo Domingos Hasmann Neto pela dedicação e companheirismo,
aos demais professores, técnicos e funcionários do Departamento de Materiais e
Tecnologia pelo apoio dispensado,

aos Profs. Drs. do Departamento de Química e Física Eduardo Norberto Codaro,
Roberto Zenhei Nakazato, Carlos Eduardo Silva de Amorim, Carlos Renato Zacharias,
Rogério Pinto Mota e Roberto Yzumi Honda pelo auxílio dispensado,

ao Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci e à técnica Aparecida Salete de Moura do
Departamento de Energia, pela colaboração,

aos colegas de mestrado e doutorado Rodrigo, Jerusa, Kratus, Gabriela, Midore,
Sílvia, Rogério e Ana Lúcia, pelo companheirismo e apoio,

ao engenheiro Rogério Duque Gonçalves da Divisão de Materiais do Instituto de
Aeronáutica e Espaço (IAE) pelo auxílio nas imagens do MEV,

ao Prof. Dr. Paulo Suzuki do Departamento de Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo – Lorena, pelo auxílio nos ensaios de difração de raios X,

ao colega e amigo Prof. Dr. José Vítor Cândido de Souza do INPE pelo apoio e
incentivo e à Maria Lúcia Brison do INPE, pelo auxílio no ensaio de MEV.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

CAPES – período de 03/2007 a 03/2009

"Os homens que tentam fazer algo e falham
são infinitamente melhores do que aqueles
que tentam fazer nada e conseguem."

Martyn Lloyd Jones

MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido silícico e aerosil®**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se uma rota alternativa para produção de cerâmicas de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), a partir da mistura de pós de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), para uma possível aplicação em um dispositivo de perfuração de rochas por jato supersônico quente (*thermal spallation*). Os pós precursores foram utilizados de dois modos diferentes: no primeiro com tamanho micrométrico, tal como fornecido pelos fabricantes; no segundo, a alumina foi moída e misturada separadamente com ácido silícico e aerosil® nanométricos, ambos usados como fontes de sílica. O processo consistiu basicamente na mistura a úmido dos pós, secagem, prensagem e sinterização. Além do tamanho das partículas dos pós, foi avaliada a influência da pressão de prensagem (40 a 300 MPa), dos aditivos de sinterização (MgO, CaO e Y_2O_3), do meio de dispersão (água e álcool), da calcinação dos pós, da temperatura (1600 e 1650 °C) e do tempo (1 e 3h) de sinterização. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas de acordo com a contração, perda de massa, porosidade e densidade aparente e resistência à flexão. A microestrutura foi caracterizada por meio da microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e complementada com difração de raios X. Os resultados obtidos mostram que cerâmicas de mulita para aplicações comerciais, que requerem resistência mecânica até aproximadamente 207 MPa, podem ser obtidas utilizando pós de alumina moída e aerosil 380®, com 1 % de CaO, homogeneizadas com álcool, calcinadas a 600 °C, prensadas com 160 MPa (ou mais), pré-sinterizadas a 1000 °C por 1h e sinterizadas a 1650 °C por 1h. Estas cerâmicas demonstram também, grande potencial para uso em queimadores para fornos e tubeiras para *thermal spallation*.

PALAVRAS-CHAVE: cerâmica, mulita, aerosil®, ácido silícico.

MINATTI, J. L. **Mullite ceramic development from alumina, silicic acid and aerosil®**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

The present study was made in order to obtain an alternative process to produce mullite ceramic ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), from powder mixture of alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2), for a possible use in a device for rock drilling hot supersonic jet (*thermal spallation*). The precursors powders were employed in two different ways: the first powder, in micrometric size, was used as supplied by the manufacturer; the second, milled alumina was alternated with silicic acid and nanometric aerosil®, both used as silica sources. The ceramic processing consisted basically of four steps: mixture of humid powders, drying, pressing and sintering. Besides the powder particle size, it was also evaluated the influence of the pressing (40 to 300 MPa), the sintering additives (MgO , CaO and Y_2O_3), the middle of dispersion (water and alcohol), the powder calcination and the time (1 and 3h) and sintering temperature (1600 and 1650 °C). The obtained ceramics were characterized according to the contraction, mass loss, porosity, densification and resistance to flexing. The microstructure was analyzed by light microscopy, scanning electron microscopy (SEM) besides X-ray diffraction. The obtained results show that mullite ceramic for commercial applications requiring mechanical resistance up to about approximately 207 MPa, it can be obtained using milled alumina powder and aerosil 380® with 1 % CaO , homogenized with alcohol, calcined in 600 °C, pressed with 160 MPa (or more), pre-sintered to 1000 °C for 1h and sintered to 1650 °C for 1h. These ceramic also show, great potential to be used in burners for ovens and nozzles for thermal spallation.

KEY-WORDS: ceramic, mullite, aerosil®, silicic acid.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	1 – Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	27
FIGURA	2 – Estrutura idealizada da mulita ortorrômbica no plano ab	29
FIGURA	3 – Tijolos de mulita ou de compósitos de mulita e alumina	31
FIGURA	4 – Isolantes produzidos pela companhia chinesa Shandong Lunai Kiln Refractories Co. Ltda.....	31
FIGURA	5 – Peças de mulita, resistentes a temperaturas superiores a 1600 °C produzidas pela HP Technical Ceramics, do Reino Unido	31
FIGURA	6 – Produtos a base de mulita	32
FIGURA	7 – Peças de mulita obtidas por prensagem	33
FIGURA	8 – Flocos de Fibra Fiberfrax 1600®	33
FIGURA	9 – Refratário Libremul	34
FIGURA	10 – Refratários de mulita com alta estabilidade química e mecânica	35
FIGURA	11 – Processo de perfuração por descamação.....	36
FIGURA	12 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos	46
FIGURA	13 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial	47
FIGURA	14 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem isostática	48
FIGURA	15 – Difrátogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas finas (nucleação homogênea).....	54
FIGURA	16 – Difrátogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas (nucleação heterogênea).....	56
FIGURA	17 – Difrátogramas da mistura de alumina e quartzo (a) não moída e (b) moída, sinterizada a diferentes temperaturas	57
FIGURA	18 – Efeito do conteúdo e tipo de aditivo na densidade relativa da mulita	58
FIGURA	19 – Variação da resistência à compressão de amostras porosas em função de conteúdo de MgO	59

FIGURA 20 – Viscosidade em função de conteúdo de MgO a valores fixos de taxa de cisalhamento.....	59
FIGURA 21 – Densidade relativa em função do teor de MgO	60
FIGURA 22 – Efeito (a) do tempo (1550 °C) e (b) da temperatura de sinterização (3h) na densidade de mulita pura (Δ) e dopada com 5 % Y_2O_3 ($\blacktriangle$)..	61
FIGURA 23 – Micrografia (MEV) das fases cristalinas de uma porcelana triaxial...	62
FIGURA 24 – Microestrutura (MEV) da amostra sinterizada a 1340 °C e atacada com ácido (HF 20 % por 10 s). MP = mulita primária e MS = mulita secundária (2800x)	63
FIGURA 25 – Microestruturas (MEV) da superfície de fratura da mulita	64
FIGURA 26 – Microestruturas de mulita obtida por (a) prensagem a quente e (b) prensagem a quente seguida de re-sinterização a 1550 °C por 4h, mostrando grãos equiaxiais	65
FIGURA 27 – Microestrutura de mulita obtida por prensagem a quente seguida de re-sinterização a 1650 °C por 4h, mostrando grãos alongados.....	65
FIGURA 28 – Microestruturas (SEM) de mulita sinterizada a 1650 °C por (a) 1,5h e (b) 3h (barra= 10 μ m)	66
FIGURA 29 – Microestruturas (SEM) das amostras de mulita obtidas por sol-gel...	66
FIGURA 30 – Microestrutura de mulita com (a) 72 % de alumina e (b) 78 % de alumina	67
FIGURA 31 – Microestrutura (TEM) de cerâmica com 72 % de alumina exibindo uma fase vítrea entre os grãos de mulita	68
FIGURA 32 – Distribuição de tamanho de partículas (por Cilas).....	71
FIGURA 33 – Moinho de alta energia Fritsch Pulverizette	71
FIGURA 34 – Fluxograma do processamento utilizado	77
FIGURA 35 – Moinho de bolas excêntrico	79
FIGURA 36 – Molde de aço inoxidável.....	80
FIGURA 37 – Prensa isostática AMR – CTA.....	80
FIGURA 38 – Curva de sinterização indicando taxas de aquecimento e patamar.....	81
FIGURA 39 – Difratômetro de raios X (SHIMADZU), USP- Lorena	84
FIGURA 40 – Esquema para o teste de flexão por quatro pontos.....	88

FIGURA 41 – Equipamento para ensaios mecânicos (SHIMADZU).....	88
FIGURA 42 – Distribuição de tamanho de partículas da alumina moída (por Cilas).....	92
FIGURA 43 – Análise termogravimétrica do ácido silícico leve.....	92
FIGURA 44 – Análise termogravimétrica do aerosil 380®	93
FIGURA 45 – Difratoograma de raios X do quartzo e da alumina	95
FIGURA 46 – Difratoograma de raios X do aerosil 380® e do ácido silícico leve calcinados	95
FIGURA 47 – Difratoogramas de raios X das amostras dos pós de alumina com quartzo	96
FIGURA 48 – Difratoogramas de raios X dos pós nanométricos de alumina moída com ácido silícico leve	97
FIGURA 49 – Difratoogramas de raios X dos pós nanométricos de alumina moída com aerosil 380®	98
FIGURA 50 – Comparação dos difratogramas de raios X dos pós de alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380®	98
FIGURA 51 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (60 vol%).....	100
FIGURA 52 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, simplificado.....	100
FIGURA 53 – Curvas de defloculação da suspensão com 60 vol% de sólidos	101
FIGURA 54 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das suspensões defloculadas	101
FIGURA 55 –Densidade aparente em função do aumento da pressão de prensagem	104
FIGURA 56 – Resistência mecânica em função da pressão de prensagem	106
FIGURA 57 – Difratoogramas resultantes da variação da pressão de prensagem	106
FIGURA 58 – Sobreposição dos difratogramas resultantes da variação da pressão de prensagem	107
FIGURA 59 – Difratoograma da amostra prensada com 300 MPa.....	108
FIGURA 60 – Difratoograma de núcleos de mulita obtidos do xerogel	108
FIGURA 61 – Difratoograma sobrepostos da mulita obtida por Campos (2002) e obtida com 300 MPa.....	109

FIGURA 62 – Difratoograma de mulita obtida com sílica de casca de arroz	110
FIGURA 63 – Densidade aparente em função do tipo e teor de aditivo	113
FIGURA 64 – Resistência mecânica em função do tipo e teor de aditivo	114
FIGURA 65 – Difratoogramas dos ensaios com aditivos	115
FIGURA 66 – Detalhe (próximo a 26,5°) dos difratogramas sem e com aditivos ...	116
FIGURA 67 – Difratoogramas dos ensaios sem aditivo e com 1,0 % de CaO	116
FIGURA 68 – Densidade aparente em função da fonte de sílica e pressão	119
FIGURA 69 – Resistência em função da fonte de sílica e pressão	120
FIGURA 70 – Difratoogramas dos pós micro e nanométricos na região 15 a 35°.....	121
FIGURA 71 – Difratoogramas dos pós micro e nanométricos na região 38 a 70°.....	121
FIGURA 72 – ATG das misturas de pós preparados com água e com álcool	123
FIGURA 73 – Densidade aparente em função da fonte de sílica e calcinação	127
FIGURA 74 – Resistência em função da fonte de sílica e calcinação.....	128
FIGURA 75 – Densidade aparente em função da temperatura e tempo de sinterização	132
FIGURA 76 – Resistência mecânica em função da temperatura e tempo de sinterização	133
FIGURA 77 – Difratoogramas de amostras com ácido silícico leve.....	134
FIGURA 78 – Difratoogramas de amostras com aerosil 380®	135
FIGURA 79 – Comparação dos difratogramas das amostras com ácido silícico leve e com aerosil 380®	135
FIGURA 80 – Comparação dos difratogramas das amostras de alumina com quartzo e alumina com aerosil 380®	136
FIGURA 81 – Micrografias (MO) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h.....	138
FIGURA 82 – Micrografias (MO) de amostra com 1 % de CaO (etapa II) sinterizada a 1600 °C por 1h.....	138
FIGURA 83 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1600 °C por 1h.....	138
FIGURA 84 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380® sinterizada a 1600 °C por 1h	139

FIGURA 85 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.....	139
FIGURA 86 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1650 °C por 1h	139
FIGURA 87 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 3h.....	140
FIGURA 88 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1650 °C por 3h	140
FIGURA 89 – Micrografias (MEV) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h	141
FIGURA 90 – Micrografias (MEV) de amostra com 1 % de CaO (etapa II) sinterizada a 1600 °C por 1h.....	141
FIGURA 91 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1600 °C por 1h.....	142
FIGURA 92 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1600 °C por 1h.....	142
FIGURA 93 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.....	143
FIGURA 94 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1650 °C por 1h.....	143
FIGURA 95 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 3h.....	143
FIGURA 96 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1650 °C por 3h.....	144
FIGURA 97 – Micrografias (MEV) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h	145
FIGURA 98 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.....	145
FIGURA 99 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380 [®] sinterizada a 1650 °C por 1h.....	145

LISTA DE TABELAS

TABELA	1 – Análise química dos flocos de Fibra Fiberfrax 1600®	34
TABELA	2 – Composição química do refratário Libremul.....	35
TABELA	3 – pH, densidade e densidade relativa em função do teor de MgO	60
TABELA	4 – Impurezas da alumina A-1000 SG.....	70
TABELA	5 – Propriedades da alumina A-1000 SG.....	70
TABELA	6 – Granulometria da alumina A-1000 SG, conforme dados do gráfico da Figura 32	70
TABELA	7 – Características físico-químicas do quartzo	72
TABELA	8 – Especificações do ácido silícico leve.....	73
TABELA	9 – Características físicas típicas do aerosil 380®.....	73
TABELA	10 – Características químicas típicas do aerosil 380®	74
TABELA	11 – Características físico-químicas do óxido de ítrio.....	74
TABELA	12 – Teor de impurezas do óxido de magnésio	75
TABELA	13 – Especificações do óxido de cálcio	75
TABELA	14 – Granulometria da alumina A-1000 SG	91
TABELA	15 – Contração linear e perda de massa - Etapa I.....	103
TABELA	16 – Porosidade e densidade aparente - Etapa I.....	104
TABELA	17 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa I ..	105
TABELA	18 – Contração linear e perda de massa - Etapa II.....	111
TABELA	19 – Porosidade e densidade aparente - Etapa II	112
TABELA	20 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa II.	114
TABELA	21 – Contração linear e perda de massa - Etapa III	117
TABELA	22 – Porosidade e densidade aparente - Etapa III.....	118
TABELA	23 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa III	120
TABELA	24 – Contração linear e perda de massa - Etapa IV	125
TABELA	25 – Porosidade e densidade aparente - Etapa IV.....	126
TABELA	26 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa IV	127
TABELA	27 – Contração linear e perda de massa - Etapa V	130
TABELA	28 – Porosidade e densidade aparente - Etapa V	131

TABELA 29 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa V.	133
TABELA 30 – Análise dilatométrica dos cdps de alumina com aerosil 380®.....	137
TABELA 31 – Resultados mais significativos obtidos neste trabalho.....	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
cdp	corpo de prova
LPS	Liquid Phase Sintering (Sinterização com fase líquida)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVAI	Álcool Polivinílico
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SSS	Solid State Sintering (Sinterização com fase sólida)
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMOS	Tetrametilortossilicato
UNESP	Universidade Estadual Paulista
VCS	Viscous Composite Sintering (Sinterização compósita viscosa)
VGS	Viscous Glass Sintering (Sinterização vítrea viscosa)
YAG	Yttrium Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$)

LISTA DE SÍMBOLOS

Latinos:

%	porcentagem
°C	graus Celsius
K	Kelvin (temperatura absoluta)
b	largura da amostra
c	comprimento da amostra
D _r	densificação ou densidade relativa
D _{ap}	densidade aparente
h	espessura da amostra
h	hora
k	coeficiente de condutividade térmica
L	vão maior
ℓ	vão menor
m	massa
m _{H₂O}	massa da água
m _i	massa imersa
mL	mililitro
mM	milimolar
mol/L	mol/litro
MPa	mega Pascal
m _s	massa seca
m _u	massa úmida
nm	nanometro (10^{-9} m)
P _{ap}	porosidade aparente
pH	antilogaritmo da concentração hidrogeniônica
Q	carga aplicada
T	temperatura
vol%	porcentagem em volume

Gregos:

α	coeficiente de expansão térmica linear
κ	constante dielétrica
μm	micrometro (10^{-6} m)

ρ	densidade teórica
σ	tensão de ruptura

Compostos:

AgNO_3	nitrato de prata
$2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	mulita 2:1 de estrutura tetragonal
$2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$	fase espinélio
$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	mulita 3:2 de estrutura ortorrômbica
Al_2O_3	óxido de alumínio (alumina)
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$	fase alfa da alumina
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	caulinita
B_4C	carbeto de boro
BaTiO_3	titanato de bário
CaO	óxido de cálcio
Fe_2O_3	óxido de ferro III
FeCl_2	cloreto de ferro
H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$	ácido monossilícico
HCl	ácido clorídrico
HF	ácido fluorídrico
K_2O	óxido de potássio
La_2O_3	óxido de lantânio (Lantânia)
MgO	óxido de magnésio
Na_2O	óxido de sódio
Na_2SiO_3	metassilicato de sódio
SiC	carbeto de silício
SiCl_4	tetracloro de silício
SiF_4	tetrafluoreto de silício
SiO_2	óxido de silício (sílica)
$\text{SiO}_2 - \alpha$	fase alfa da sílica ou quartzo α
SrO	óxido de estrôncio
TiO_2	dióxido de titânio (titânia)
Y_2O_3	óxido de ítrio (íttria)
ZrO_2	óxido de zircônio (zircônia)
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	álcool polivinílico - PVA1

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 MULITA.....	26
2.1.1 Fases cristalinas da mulita	26
2.1.2 Propriedades e aplicações da mulita	30
2.1.3 Síntese da mulita	37
2.1.3.1 Pós reativos	38
2.1.3.2 Fase líquida	41
2.1.3.3 Processos químicos	42
2.1.3.4 Processos alternativos	43
2.2 ÁCIDO SILÍCICO E AEROSIL [®]	44
2.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	46
2.4 SINTERIZAÇÃO	49
2.4.1 Sinterização da mulita	50
2.4.2 Influência do tamanho das partículas na sinterização da mulita.....	52
2.4.2.1 Sistema de partículas finas.....	53
2.4.2.2 Sistema de partículas grossas.....	55
2.4.5 Aditivos de sinterização.....	57
2.5 MICROESTRUTURA DA MULITA	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1 MATERIAIS.....	69
3.1.1 Alumina (A-1000 SG)	69
3.1.2 Quartzo	72
3.1.3 Ácido silícico leve	72
3.1.4 Aerosil 380 [®]	73

3.1.5 Aditivos de sinterização, defloculante e ligante	74
3.2 PROCESSAMENTO	76
3.2.1 Preparo das matérias primas.....	78
3.2.2 Prensagem.....	79
3.2.3 Tratamento térmico	81
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS CERÂMICAS OBTIDAS	82
3.3.1 Caracterização dos pós	82
3.3.1.1 Análise granulométrica da alumina moída	82
3.3.1.2 Análise termogravimétrica dos pós	82
3.3.1.3 Difração de raios X	83
3.3.2 Caracterização das suspensões cerâmicas	84
3.3.2.1 Viscosidade	84
3.3.3 Caracterização dos corpos de prova	85
3.3.3.1 Contração e perda de massa.....	85
3.3.3.2 Porosidade e densidade aparente	86
3.3.3.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	87
3.3.3.4 Coeficiente de dilatação térmica linear.....	88
3.3.3.5 Microscopia óptica.....	89
3.3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura	90
4. RESULTADOS	91
4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM MATÉRIAS-PRIMAS.....	91
4.1.1 Análise granulométrica da alumina A-1000 SG moída.....	91
4.1.2 Análise termogravimétrica do ácido Silícico leve e do aerosil 380®	92
4.1.3 Difração de raios X	94
4.2 RESULTADOS DO ENSAIO COM AS SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	99
4.2.1 Viscosidade	99
4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS CERÂMICAS DE MULITA.....	102
4.3.1 Etapa I: Pressão de prensagem	102
4.3.1.1 Contração e perda de massa.....	102
4.3.1.2 Porosidade e densidade aparente	103
4.3.1.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	105

4.3.1.4 Difração de raios X	106
4.3.2 Etapa II: Aditivos de sinterização	111
4.3.2.1 Contração e perda de massa.....	111
4.3.2.2 Porosidade e densidade aparente	112
4.3.2.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	113
4.3.2.4 Difração de raios X	115
4.3.3 Etapa III: Pós nanométricos	117
4.3.3.1 Contração e perda de massa.....	117
4.3.3.2 Porosidade e densidade aparente	118
4.3.3.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	119
4.3.3.4 Difração de raios X	120
4.3.4 Etapa IV: Álcool como meio de dispersão e calcinação dos pós.....	123
4.3.4.1 Análise termogravimétrica das misturas de alumina com quartzo	123
4.3.4.2 Contração e perda de massa.....	124
4.3.4.3 Porosidade e densidade aparente	125
4.3.4.4 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	127
4.3.5 Etapa V: Tempo de pré-sinterização e sinterização	129
4.3.5.1 Contração e perda de massa.....	130
4.3.5.2 Porosidade e densidade aparente	131
4.3.5.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos	132
4.3.5.4 Difração de raios X	134
4.3.5.5 Coeficiente de dilatação térmica linear.....	136
4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROSCOPIA.....	137
4.4.1 Microscopia óptica.....	137
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	141
4.5 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MELHORES RESULTADOS OBTIDOS..	146
5. CONCLUSÕES	150
6. TRABALHOS FUTUROS	152
REFERÊNCIAS.....	153

1. INTRODUÇÃO

Mulita é um material com aplicações tanto em cerâmicas tradicionais como em cerâmicas avançadas, devido a suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (AKSEL 2003; BRASILEIRO et al., 2006; SOARES, 2007). Sua característica mais importante é a baixa expansão térmica, responsável por sua estabilidade dimensional no aquecimento até altas temperaturas e excelente resistência ao choque térmico, tornando-a um material refratário de propriedades únicas (OSAWA, 2004; SOARES, 2007).

A mulita é um mineral formado por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal. A mulita ortorrômbica, de composição 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) contém 71,8 % em massa de alumina enquanto que a mulita tetragonal, de composição 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) contém 77,3 % de alumina (THIM, 1997; CAMPOS, 2002; OSAWA, 2004; SOARES 2007).

Outras estruturas de composição não estequiométrica são obtidas devido à substituição do silício (Si^{+4}) pelo alumínio (Al^{+3}), com a simultânea formação de lacunas de oxigênio para manter o balanço de cargas (AKSAY et al., 1991; SOARES, 2007; FIELITZ et al., 2008). Composições metaestáveis também são obtidas devido à taxa de difusão extremamente lenta do alumínio na rede. Dessa maneira, várias formas diferentes de mulita podem estar presentes em uma determinada amostra preparada sob certas condições de síntese, devido à distribuição heterogênea durante a difusão das espécies (AKSAY et al., 1991).

Em geral, a síntese da mulita é realizada por meio de misturas de alumina e sílica, ou a partir de minerais que apresentam alumina e sílica em suas composições, pois esse mineral é raro na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente, em função das novas aplicações encontradas (MONTEIRO et al., 2004; OSAWA, 2004; BRASILEIRO et al., 2006; CAVALCANTE et al., 2006).

O processo convencional de preparação da mulita é a sinterização de pós reativos tais como óxidos, hidróxidos, sais e aluminossilicatos, em temperaturas elevadas, em torno de 1650 °C, sendo o caulim o aluminossilicato natural mais utilizado (THIM,

1997; OSAWA, 2004). Esses materiais, no entanto, geralmente contém impurezas que podem deteriorar as propriedades do produto final (OSAWA, 2004).

Gerotto e colaboradores (2000) citam que o caulim e o meta-caulim têm demonstrado ser uma interessante matéria-prima para a obtenção de concretos de mulita *in-situ* em cerâmicas estruturais e avançadas, podendo ainda ser aplicada em refratários. Porém, a superior sinterabilidade alcançada em seu trabalho favoreceu a excessiva retração e consequente formação de macro-trincas, resultando em uma redução da resistência mecânica dos concretos a altas temperaturas.

Como a formação da mulita ocorre preferencialmente nos pontos de contato entre as partículas dos pós, devido à lenta difusão das espécies, o tamanho e a distribuição das partículas são fatores importantes a serem considerados para sua obtenção. Outras espécies químicas intermediárias também podem ser formadas, comprometendo o nível de pureza do produto desejado e fornecendo um indicativo do grau de homogeneidade da mistura inicial (LIMA et al., 1998).

Geralmente os pós precursores utilizados apresentam partículas com tamanho entre 1 e 10 μm , sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade da mistura inicial (LIMA et al., 1998).

O emprego de aditivos é outro fator muito importante no desenvolvimento de cerâmicas para obtenção de resultados mais eficientes. Os aditivos podem reduzir a temperatura de sinterização da cerâmica, pois podem favorecer a formação de uma fase líquida ao longo dos contornos de grãos (ISMAIL et al., 1987; ATISIVAN et al., 2001).

A sinterização de pós reativos ainda é muito utilizada na preparação de cerâmicas de mulita, mas devido à necessidade de calcinação e à trituração do pó que apresenta dureza elevada, tem-se buscado processos alternativos, que cristalizem essas cerâmicas em temperaturas menores e sem a etapa de trituração (LIMA et al., 1998).

Os melhores resultados para a síntese de mulita vêm sendo obtidos com técnicas "sol-gel", em que as partículas com tamanho da ordem de dezenas de nanômetros, permitem que a reação de formação da mulita ocorra a temperaturas cerca de 200 °C abaixo da temperatura convencional (THIM, 1997). Contudo, apesar de produzir

mulita pura, estas técnicas "sol-gel" possuem um custo elevado (MONTEIRO et al., 2004).

Um processo alternativo para a produção de mulita foi proposto por Monteiro e colaboradores (2004), por meio da calcinação do topázio incolor (mineral abundante e sem valor gemológico) e topázio imperial (que possui um alto valor gemológico, mas cerca de 95 % do mineral extraído é rejeitado). A decomposição térmica do topázio incolor ou imperial a 1300 °C durante 3h produziu uma mulita porosa, com microestrutura tipo agulha e sem fase vítrea. Apesar de viável, este processo necessita de cuidados especiais devido às liberações de gases como fluoreto de silício (SiF_4) e ácido fluorídrico (HF) (MONTEIRO et al., 2004), além da realização de um estudo sobre as reservas e possibilidades de aquisição destas matérias-primas.

Existem ainda outras rotas alternativas de processamento que vem sendo estudadas. Hoje se observa uma busca por um processo que possibilite a obtenção da fase mulita com alto valor agregado.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma rota alternativa para a obtenção de cerâmicas de mulita, de composição 3:2, com boas propriedades mecânicas e térmicas, visando a sua utilização em dispositivos de perfuração de rochas por jato supersônico quente (*thermal spallation*). As cerâmicas serão obtidas a partir da compactação e sinterização de pós comerciais de alumina e sílica. Ou seja, utilizando alumina que passou por um processo extra de moagem e sílica proveniente do ácido silícico leve e do aerosil 380[®], materiais de alta pureza, de dimensões submicrométricas, de fácil aquisição no mercado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MULITA

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) é um material cerâmico de grande aplicação tecnológica, consequência de suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (OLIVEIRA et al., 2004; SCHNEIDER et al., 2008). Apesar de ocorrer raramente na natureza, não existe nenhuma fase mineral tão importante em cerâmicas como a mulita. Sua relevância tem sido documentada por inúmeros artigos científicos e técnicos, publicados nos últimos anos (SOARES, 2007).

O nome mulita é derivado da Ilha de Mull na Escócia, onde esse material foi encontrado pela primeira vez e cuja formação ocorreu pelo aquecimento de aluminossilicatos, causado pela atividade vulcânica. Em 1924, Bowen e Greig publicaram o primeiro trabalho sobre a ocorrência da mulita de estrutura cristalina ortorrômbica. A fase mulita é raramente encontrada na natureza, devido as suas condições específicas de formação. (THIM, 1997; CAMPOS, 2002; OSAWA, 2004; SOARES 2007).

Na natureza a formação de mulita normalmente ocorre no contato de rochas sedimentares ricas em alumina com rochas de basalto fundido. Rochas naturais que contêm mulita consistem tipicamente de quartzo, cristobalita, tridimita e mulita embutida em uma matriz vítrea. Mulita também pode ser formada a partir de impactos de relâmpagos em arenitos de quartzo (CAMPOS, 2002).

2.1.1 Fases cristalinas da mulita

Mulita é a única fase cristalina do sistema alumina-sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) formada à pressão atmosférica. (THIM, 1997; OSAWA, 2004; SOARES, 2007).

As mulitas naturais se formam numa faixa muito estreita de composição entre 57,0 a 60,0 % molar de Al_2O_3 (69,0 a 71,8 % em massa), enquanto as sintéticas estáveis têm uma composição química que varia na faixa de 60,0 a 62,1 % molar de Al_2O_3 (71,8 a 74,0 % em massa). A mulita forma soluções sólidas metaestáveis de 73,0 a 83,0 % de Al_2O_3 , podendo alcançar 84,0 % quando obtidas a partir de fusão e resfriamento, dependendo da temperatura de cristalização (OSAWA, 2004; MONTEIRO et al., 2004; HERCULANO, 2007, SOARES, 2007).

Existe na literatura uma divergência com relação ao diagrama de fases da mulita, sendo esta questão abordada no trabalho de Klug and Prochazka (1987), Aksay et al., (1991) e Herculano (2007). As diferenças na interpretação desses diagramas devem-se basicamente, às condições experimentais, que abrangem desde os tipos de materiais precursores até as reações químicas que ocorrem. A figura 1 apresenta o diagrama de fase da mulita mais aceito, proposto por Aksay and Pask (1975).

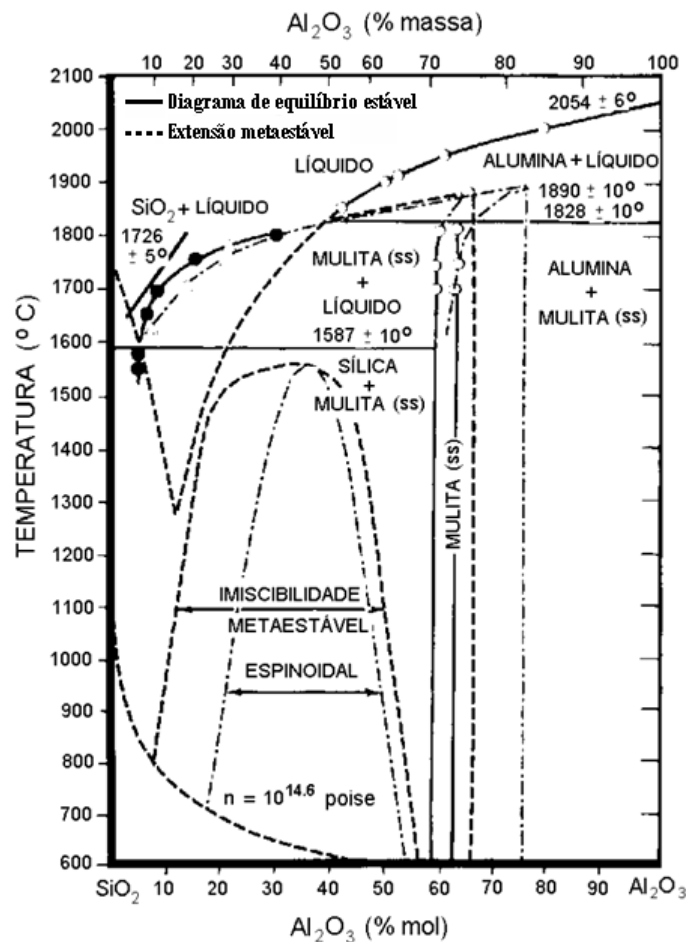
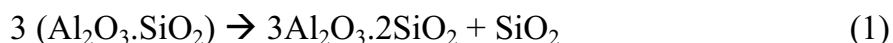


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 (AKSAY and PASK, 1975).

Mulitas de composição não estequiométricas são obtidas devido à substituição do silício (Si^{+4}) pelo alumínio (Al^{+3}), com a simultânea formação de lacunas de oxigênio para manter o balanço de cargas e são representadas pela relação proposta por Camerom: $\text{Al}_2^{\text{VI}} [\text{Al}_{2+2x} \cdot \text{Si}_{2+2x}]^{\text{IV}} \text{O}_{10-x}$, onde x indica o número de lacunas de oxigênio por célula unitária e varia de 0,17 a 0,59. Os valores extremos desta fórmula geral correspondem aos minerais sillimanita ($x=0$) e alumina iota ($x=1$) (AKSAY et al., 1991; SOARES, 2007; FIELITZ et al., 2008).

Cianita, Andalusita, Sillimanita são minerais anidros de sílica-alumina com mesma composição química da mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), portanto formas polimórficas, mas que apresentam diferentes formas cristalinas e propriedades físicas. São quimicamente instáveis a pressão ambiente e no aquecimento se transformam em mulita e sílica de acordo com a reação:



Essa reação resulta em uma expansão volumétrica, porque mulita e sílica são formas menos densas (AKASAY, 1991; BRITO, 2005).

As composições metaestáveis se devem à taxa de difusão extremamente lenta do alumínio na rede. O teor de alumina presente em solução sólida na mulita depende do processo de síntese utilizado. Mulita com altos teores de alumina é mais comumente sintetizada a partir de fusão e super-resfriamento e apresenta uma estrutura de defeitos mais ordenada. A composição de mulita formada por reação de estado sólido é controlada por diversos fatores, sendo os mais importantes: tempo de aquecimento, tamanho de grão, eficiência da mistura dos materiais precursores e nucleação da alumina.

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal. A mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - 71,8 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,25$ e densidade $3,16 \text{ g/cm}^3$, rica em sílica, apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto que a mulita 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - 77,3 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,40$ e densidade $3,22 \text{ g/cm}^3$, rica em alumina, apresenta uma estrutura tetragonal. A estrutura ortorrômbica corresponde a uma célula unitária com parâmetros

iguais a: $a=0,76$ nm, $b=0,77$ nm e $c=0,29$ nm, e o cristal apresenta um desdobramento do pico no difratograma de raios X próximo a 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$), referente aos planos cristalinos [120] e [210]. Normalmente a mulita preparada em temperaturas próximas de 1.000°C apresenta uma estrutura tetragonal ($a=b$), resultando em um único pico no difratograma de raios X em 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$) (THIM, 1997; CAMPOS, 2002; OSAWA, 2004; SOARES 2007).

Partridge, baseado em pequenas diferenças de padrões de raios X e variações na composição química, classificou a estrutura ortorrômbica de mulita- α e a estrutura tetragonal de mulita- β . Observou ainda uma forma similar à estrutura α , mas contendo Fe_2O_3 e/ou TiO_2 em solução sólida, que denominou mulita- γ (BRITO, 2005).

Devido aos problemas de difusão da solução-sólida é muito provável que várias formas diferentes de mulita estejam presentes em uma determinada amostra preparada sob certas condições de síntese, devido à distribuição heterogênea durante a difusão das espécies (alumínio, silício e oxigênio) e, conseqüentemente, resulte em uma ordenação não uniforme (AKSAY et al., 1991).

A estrutura da mulita consiste de cadeias de octaedros AlO_6 , compartilhando arestas alinhadas paralelamente ao eixo cristalográfico c , e ligadas transversalmente por cadeias duplas de tetraedros de alumínio-oxigênio e silício-oxigênio ($\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$), também alinhados paralelamente ao eixo c (OSAWA, 2004; SOARES 2007). Na Figura 2 apresenta-se a projeção da estrutura da mulita ortorrômbica no plano ab .

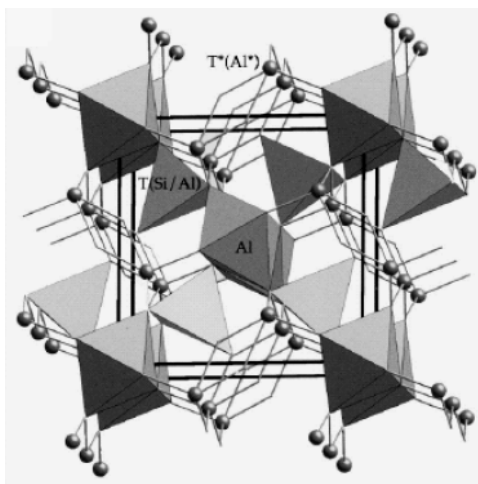


Figura 2 - Estrutura idealizada da mulita ortorrômbica no plano ab .
(JOHNSON et al., 2001)

Nesta estrutura idealizada, os átomos de silício e de alumínio estão em sítios tetraédricos, indicados por T (Si/Al), distribuídos de forma desordenada. Além disso, os átomos de alumínio também são encontrados em sítios octaédricos, indicados por Al, e em sítios tetraédricos indicados por T* (Al*), que correspondem a átomos de alumínio coordenados a sítios vagos de oxigênio (JOHNSON et al., 2001).

2.1.2 Propriedades e aplicações da mulita

Mulita é um material promissor para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais como em cerâmicas avançadas (incluindo cerâmica elétrica e estrutural) devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica (na faixa de 20 a 200°C = $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\kappa = 6,5$), excelente resistência à maioria dos ataques químicos (alta estabilidade química), à abrasão e à fratura, além de excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas (AKSEL 2003; BRASILEIRO et al., 2006; SOARES, 2007).

A mais importante característica da mulita e de suas cerâmicas é a sua baixa expansão térmica, que explica a sua estabilidade dimensional em altas temperaturas e a excelente resistência ao choque térmico. Dessa forma, a mulita é um material refratário de propriedades únicas (OSAWA 2004; SOARES, 2007).

As aplicações da mulita como cerâmica para aplicações estruturais, eletrônicas e ópticas teve seu início na metade da década de 70. Algumas aplicações da mulita ou de compósitos de mulita consistem na fabricação de tijolos (Figura 3) ou de isolantes constituídos por compósitos de mulita e alumina (Figura 4), além de peças resistentes a temperaturas superiores a 1600 °C (Figura 5) (OSAWA, 2004).

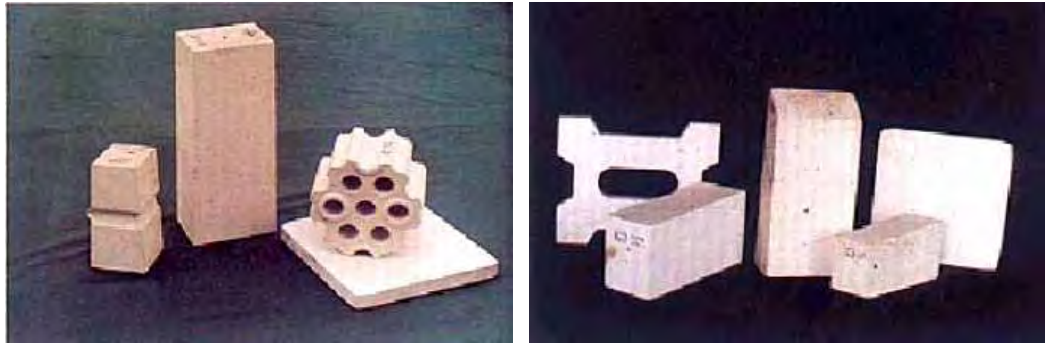


Figura 3 – Tijolos de mulita ou de compósitos de mulita e alumina (OSAWA, 2004).



Figura 4 - Isolantes produzidos pela companhia chinesa Shandong Lunai Kiln Refractories Co. Ltda (SHANDONG, 2009).



Figura 5 - Peças de mulita, resistentes a temperaturas superiores a 1600 °C produzidas pela HP Technical Ceramics, do Reino Unido (HP TECHNICAL CERAMICS, 2009).

Na Figura 6 apresentam-se mais alguns produtos como blocos, tubos, isolantes e cadinhos produzidos com mulita ou que utilizem como base a mulita.

Em aplicações em altas temperaturas a mulita é utilizada em filtros para gases aquecidos, trocadores de calor, turbinas a gás, motores de combustão interna e em compósitos cerâmicos nos motores de aeronaves (AKSAY et al., 1991).

Nos fornos o uso da mulita é extremamente interessante, como nos fornos tipo T que são consagrados no tratamento térmico ou termoquímico com atmosfera controlada, como têmpera, cementação, carbonitretação, etc. A temperatura no interior do forno é bastante homogênea devido ao uso de mufla cerâmica de mulita junto com resistências verticais. A atmosfera protetora ou cementante é circulada eficazmente através da soleira e defletores (mufla de mulita), que possuem rasgos para passagem dos gases (GRIONFORNOS, 2008).



Bloco de mulita sinterizada
(SAINT GOBAIN, 2008)



Tubos de mulita
(MULLITE ROLLER, 2008)



Isolantes térmicos de alumina e
mulita (JIANGSU, 2008)



Cadinhos a base de mulita
(ESTCOM CZ, 2008)

Figura 6 – Produtos a base de mulita

Cerâmicas de mulita são obtidas por diversas técnicas, como a extrusão, prensagem, colagem, etc., como as peças especiais fabricadas, sob encomenda, para várias aplicações em diversos segmentos da indústria, mostradas na Figura 7 (REFRATÁRIOS CUMBICA, 2009).



Figura 7 – Peças de mulita obtidas por prensagem (REFRATÁRIOS CUMBICA, 2009).

Outro campo de aplicação são as fibras de mulita, como por exemplo os flocos de fibra Fiberfrax 1600[®] (Figura 8), que são fibras policristalinas de mulita especialmente desenvolvidas para serem utilizadas continuamente em temperaturas de até 1600 °C e são as bases para produtos como placas, módulos e cimentos para alta temperatura (FIBERFRAX, 2008).



Figura 8 - Flocos de fibra Fiberfrax 1600[®] (FIBERFRAX, 2008).

Na Tabela 1 apresenta-se a composição química dos flocos de fibra Fiberfrax, onde se observa a relação 72/27 entre alumina e sílica.

Tabela 1 - Análise química dos flocos de fibra Fiberfrax 1600®

Análise química	(%)
Al_2O_3	72,0
SiO_2	27,0
Fe_2O_3	0,06
TiO_2	0,02
Na_2O	0,20
Outros	0,72

Na Figura 9 apresenta-se a imagem de refratários à base de mulita (mulita + alumina) da Librelato (LIBREMUL, 2008), e suas composição química na Tabela 2, que se destinam às aplicações que exijam refratários sílico-aluminosos com alta estabilidade química, alta resistência ao choque térmico e boa resistência mecânica a altas temperaturas, muito empregado em fôrmas de fusão de vidros e fritas. A relação entre alumina e sílica, de 76,3/21,9 é superior à adotada na fibra Fiberfrax.



Figura 9 – Refratário Libremul (LIBREMUL, 2008).

A Figura 10 exibe uma imagem de refratários de mulita de marca Cumilite® da Carborundum Universal Limited, destinados às aplicações que exigem alta estabilidade química e mecânica a temperaturas altas e boa resistência a ablação para não corroer ou fragmentar pela ação da chama, como em queimadores de alta intensidade, reatores de negro de fumo e outros processos que operaram a temperaturas extremas e condições corrosivas (MURUGAPPA, 2009).



Figura 10- Refratários de mulita com alta estabilidade química e mecânica (MURUGAPPA, 2009).

Recentemente, o campo de aplicação da mulita foi expandido não somente para a engenharia aeroespacial, mas também para a indústria eletrônica como substratos para acondicionar dispositivos microeletrônicos (circuitos integrados) na nova geração de computadores - devido a sua baixa constante dielétrica, com coeficiente de expansão térmica próxima ao do silício (AKSAY et al., 1991; SOARES 2007).

Tabela 2 - Composição química do refratário Libremul (LIBREMUL, 2008).

Análise química	Valores Típicos (%)
Al_2O_3	76,27
SiO_2	21,88
TiO_2	0,24
Fe_2O_3	0,64
MgO	0,01
CaO	0,09
Na_2O	0,32
K_2O	0,13

O amplo campo de aplicações da mulita é justificado por suas propriedades atrativas, que por sua vez são dependentes, principalmente, da microestrutura alcançada (tamanho de poros, uniformidade dos grãos e quantidade de material vítreo nos contornos de grãos) após um determinado método de síntese empregado (THIM, 1997; HERCULANO, 2007).

Comparado às outras cerâmicas, o que torna a mulita um material de grande aplicabilidade é a pequena variação dos valores de diversas propriedades termomecânicas com a temperatura (THIM, 1997).

Uma possível aplicação, e que foi um dos motivos para o início do presente trabalho, seria a confecção de uma tubeira de mulita que viria a ser utilizada na perfuração de rochas por jato supersônico quente, em um *thermal spallation*.

Este método conhecido como "perfuração de rochas por descamação" foi testado com sucesso em meados dos anos 80, em Los Alamos (E.U.A.), cujo aparato (Figura 11) gerando gases quentes de exaustão em velocidades supersônicas, foi capaz de perfurar alguns tipos de rochas (VIEGAS, 2004; PÉREZ, 2008).

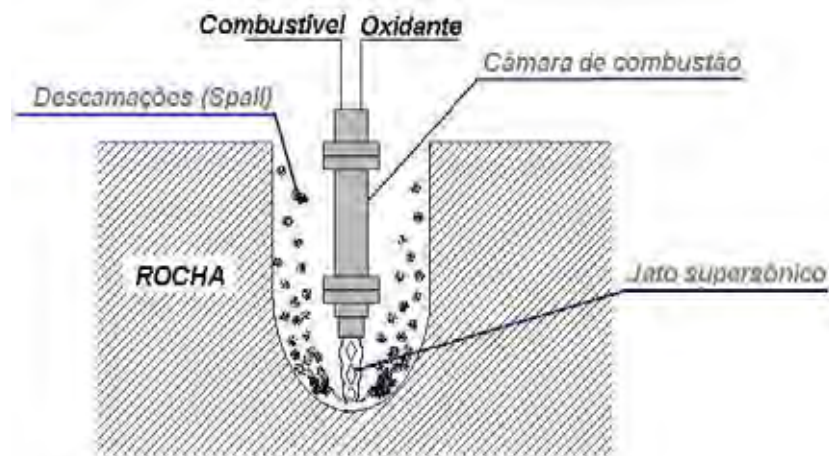


Figura 11 – Processo de perfuração por descamação (VIEGAS, 2004).

O método parte do princípio físico de que altos gradientes térmicos aplicados a uma rocha produzem tensões térmicas de compressão na mesma. Pela teoria estatística de falhas por tensões, estas tensões internas seriam suficientes para desencadear a propagação de fissuras nas interfaces dos grãos da rocha. Estas microfissuras se propagariam até entrarem em uma condição instável, ocasionando a falha por ruptura da região superficial em pequenas placas. Finalmente, estes pequenos pedaços seriam carregados por convecção pelos gases quentes. O fluxo de calor gerado pelo dispositivo perfurador seria essencial para a manutenção do fenômeno, transferindo constantemente calor para a camada subsequente e possibilitando a continuidade na perfuração da rocha (SHAPIRO, 1953; WILLIAMS, 1985; CARSCALLEN and OOSTHUIZEN, 1997; PÉREZ, 2008).

O bocal de saída do queimador é mantido afastado da superfície da rocha, não havendo, portanto, desgaste da ferramenta.

Devido às altas temperaturas, altas pressões e velocidades de exaustão envolvidas, o material para a confecção da tubeira deve ser resistente às cargas térmicas elevadas, tensões térmicas e ao efeito de ablação. Propriedades como ponto de fusão, condutividade e difusividade térmica e resistência ao choque térmico, são utilizadas para a qualificação de materiais para utilização em gargantas de tubeira de foguete. Grafite, tungstênio e carbetos refratários, especificamente o carbetto de silício (SiC), são os materiais que melhor se adaptam a estas condições (MANHANI e PARDINI, 2001).

De acordo com Viegas (2004) este processo de perfuração é mais eficiente em rochas do tipo granítica ou a base de quartzo, mas o sucesso na perfuração em outros tipos de rocha pode ser estudado variando-se o modo de aplicação do fluxo de calor.

As pesquisas mostram que, no caso de rochas duras a técnica de perfuração por perfuração térmica apresenta custos mais baixos que os da perfuração convencional. Além disso, na perfuração convencional, os custos aumentam exponencialmente com a profundidade, devido a troca freqüente da sonda de perfuração, enquanto que na técnica de perfuração por descamação térmica, os custos de perfuração variam linearmente com a profundidade sendo substancialmente mais baixos para grandes profundidades (PÉREZ, 2008).

Testes efetuados em Los Alamos possibilitaram taxas de perfuração de até 30 m/h, tornando o método eficiente e barato para perfuração de rochas graníticas, onde, pelos métodos convencionais, não se consegue nem mesmo uma taxa de 8 m/h por um custo bem mais elevado (VIEGAS, 2004).

2.1.3 Síntese da mulita

As propriedades que garantem a alta gama de possibilidades de aplicações da mulita, segundo Oliveira e colaboradores (2004), dependem da composição e pureza

dos reagentes e do processo de síntese utilizado, os quais, por sua vez, influenciam diretamente a homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a cerâmica desejada.

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de sintetizar mulita, principalmente por meio de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições, pois a mulita é rara na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas (MONTEIRO et al., 2004; BRASILEIRO et al., 2006; CAVALCANTE et al., 2006).

Mulita tem sido sintetizada por métodos que podem ser agrupados em 3 categorias: pós reativos, fase líquida e processos químicos, sendo este último o que permite obter mulita com mais elevado grau de pureza (THIM, 1997). Anggono (2005) usou os termos mulita sinterizada, mulita fundida e mulita química, para esta classificação.

2.1.3.1 Pós reativos

O processo convencional de preparação da mulita é a sinterização de pós reativos em altas temperaturas. Frequentemente tem sido usados como pós reativos misturas de óxidos, hidróxidos, sais e aluminossilicatos.

Os estudos iniciais de formação da mulita devem-se a Brindley e Nakahima, que a obtiveram pela decomposição térmica do caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A mulita também pode ser obtida pela decomposição térmica de vários aluminossilicatos, como a cianita, a andalusita e a silimanita (todas de composição Al_2SiO_5), por meio de aquecimento em temperaturas elevadas e atmosfera oxidante (THIM, 1997).

Industrialmente mulita é preparada pela calcinação de misturas de aluminossilicatos e bauxita, hidróxido de alumínio ou alumina, sendo o caulim o aluminossilicato natural mais utilizado (THIM, 1997). Anggono (2005) considera um método clássico a preparação de mulita a partir da caulinita.

Gerotto e colaboradores (2000) citam que o caulim e o meta-caulim têm mostrado ser uma interessante matéria-prima para a obtenção de mulita *in-situ* em cerâmicas estruturais e avançadas, podendo ainda ser aplicado em situações refratárias. O caulim e o meta-caulim favoreceram o aparecimento da mulita nos concretos a 1200 °C, muito abaixo da temperatura observada para o concreto contendo microssílica, 1400 °C. A prévia formação de mulita está associada principalmente à transformação do espinélio ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) oriunda da decomposição a 980 °C, o qual se transforma em mulita entre 1100 e 1250 °C. Apesar da quantidade de mulita nos concretos contendo caulim ou meta-caulim ser similar ao com microssílica, os valores de resistência mecânica a quente para esses concretos foram bem inferiores. A avaliação micrográfica e dilatométrica de suas matrizes mostra que tanto o caulim quanto o meta-caulim tem superior sinterabilidade, favorecendo a excessiva retração e desta forma levando à geração de macro-trincas, as quais são as principais causas da redução da resistência mecânica dos concretos a altas temperaturas. A utilização do caulim e do meta-caulim em conjunto com a microssílica permitiu melhores valores de fluidez-livre, redução acentuada da dilatação, redução no consumo de água, a mesma intensidade de mulita final e porosidade reduzida quando comparados aos do concreto contendo somente caulim. Contudo, também foi observado o macro-trincamento na sua matriz prejudicando a resistência mecânica a quente (GEROTTO et al., 2000).

Cavalcante e colaboradores (2006) utilizaram massas contendo argila do tipo ball-clay¹ e resíduo de caulim (que apresentam elevada quantidade de óxidos de SiO_2 e Al_2O_3), e ainda, alumina, como matérias-primas para obtenção de mulita. As peças foram prensadas uniaxialmente a 27 MPa e sinterizadas a 1500 °C, por 0,5h.

O tamanho e a distribuição das partículas são fatores importantes, pois a formação da mulita ocorre preferencialmente nos pontos de contato entre as partículas dos pós, devido à lenta difusão das espécies. Outras espécies químicas intermediárias também podem ser formadas, comprometendo o nível de pureza do produto desejado e fornecendo um indicativo do grau de homogeneidade da mistura inicial.

¹ Ball clay - Argila sedimentar de cor escura e elevada plasticidade devido à presença de matéria orgânica e granulometria fina, com cor branca após a queima. Denominação dada à argila explorada na Inglaterra, onde era cortada em cubos e arredondada para seu transporte (MENEZES et al., 2003).

Geralmente, a mistura inicial dos precursores apresenta partículas com tamanho entre 1 e 10 μm , sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade dessa mistura. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida pela presença de partículas com diversos tamanhos e pela perda da estequiometria em face da volatilização de algumas espécies ou da formação de intermediários indesejáveis (LIMA et al., 1998).

A correlação entre os resultados desse método de síntese e os tamanhos das partículas pode ser exemplificada pela síntese da mulita realizada por Sacks and Pask (1982) e Okada e colaboradores (1991), em que foram utilizados pó de quartzo com tamanho de partículas de 2 μm e pó de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ com tamanho de partículas entre 0,3 - 0,5 μm , formando mulita acima de 1400 °C. Entretanto, Mizuno e colaboradores² (1990 apud THIM, 1997) e Somiya e colaboradores³ (1990 apud THIM, 1997) prepararam mulita por volta de 1200 °C a partir da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 com partículas de dimensões coloidais (THIM, 1997; LIMA et al., 1998).

Para diminuir a temperatura de formação da mulita é necessário utilizar um nível elevado de homogeneidade da mistura precursora do material. Os aluminossilicatos naturais por exemplo, possuem uma homogeneidade entre o óxido de alumínio e a sílica, que formam a mulita, em um nível superior do que aquele obtido por sol-gel (THIM, 1997). A presença de ligações do tipo Si-O-Al, nesses compostos silico-aluminosos, como as formadas na decomposição do meta-caulim a 980 °C, é muito mais susceptível à formação de mulita do que numa mistura mecânica (GEROTTO et al., 2000). Porém, o produto final geralmente inclui impurezas que acabam deteriorando as propriedades do material. Uma maneira de minimizar esses problemas de contaminação é a utilização de misturas de pós constituídos por óxidos ou hidróxidos de alumínio e por sílica de alta pureza (OSAWA, 2004).

Outra dificuldade neste processo está em encontrar a melhor temperatura de sinterização, pois em temperaturas relativamente baixas não se alcança uma

² Mizuno, M.; Shiraishi, M.; Saito, H.; in *Ceramics Transactions*; Somiya, S.; Davis, R. F.; Pask, J. A., Ed.; American Ceramic Society; Westerville, OH, 1990, p 413.

³ Somiya, S.; Yoshimura, M.; Sizuki, M.; Yamaguchi, T.; in *Ceramics Transactions*; Somiya, S.; Davis, R. F.; Pask, J. A., Ed.; American Ceramic Society; Westerville, OH, 1990, p 287.

densificação satisfatória (devida à baixa taxa de difusão) e em temperaturas muito elevadas ocorre um crescimento de grãos que influencia de maneira desfavorável as propriedades dos materiais.

Um meio adequado para melhorar o comportamento de sinterização de pós de mulita é reduzir a distância de difusão de espécies difusivas, como alumínio e silício, por meio do aumento do empacotamento das partículas de pó. Outro caminho é aumentar a força motriz de densificação durante o processo de sinterização, por meio do uso de pós finos, com grande área superficial e uma adequada distribuição de partículas (KANKA and SCHNEIDER 1994).

A sinterização de pós reativos ainda é muito utilizada na preparação de cerâmicas de mulita, mas devido à necessidade de calcinação em altas temperaturas e à trituração da sílica e da alumina, que apresentam dureza elevada, tem-se buscado processos alternativos que cristalizem essas cerâmicas em temperaturas menores e sem a etapa de trituração (LIMA et al., 1998).

2.1.3.2 Fase líquida

Para obter-se um resultado eficiente na sinterização com fase líquida, deve-se ter um líquido na temperatura de sinterização que envolva completamente as partículas. Para partículas de cerca de 1 μm , menos de 1 vol% do líquido é suficiente para envolvê-las uniformemente. Usualmente, para partículas maiores, utilizam-se de 5 a 15 % (LEE et al., 1996).

Este aumento no teor de aditivo de sinterização em função da granulometria foi confirmado no trabalho de Marins (2008), que obteve cerâmicas de carbetos de silício a partir de matéria-prima importada utilizando 7,6 % de YAG, mas precisou aumentar o teor de aditivo para 10,0 % na matéria-prima nacional, devido a sua maior e mais larga distribuição granulométrica.

Monocristais de mulita foram sintetizados por Guse e Manteika (1974) e, por Saalfeld e Guse (1990) utilizando uma mistura fundida de alumina e sílica e também

por Shindo (1990) por meio de fusão zonal. Industrialmente esse tipo de mulita é produzida em fornos de arco voltaico acima de 2000 °C, a partir de alumina, quartzo, bauxita ou misturas de alumina e caulim (SAALFELD e GUSE, 1990; THIM, 1997).

2.1.3.3 Processos químicos

Nesta categoria de síntese estão incluídos o processo sol-gel, a precipitação, a hidrólise e o *spray* pirólise. Esses processos permitem cristalizar mulita com elevada pureza em temperaturas próximas de 1000 °C.

No processo sol-gel as partículas tem tamanho da ordem de dezenas de nanômetros enquanto que nos processos envolvendo mistura de pós este tamanho é da ordem de micrômetros. A reação de formação da mulita é a mesma que ocorre entre pós reativos, porém numa temperatura cerca de 200 °C menor. Esta diferença deve-se ao menor tamanho das partículas envolvidas na reação (THIM, 1997).

O processo sol-gel permite a preparação de géis com o mesmo grau de homogeneidade da solução inicial além da facilidade de modelar os géis para a obtenção de corpos cerâmicos com formato pré-definido. Este método de síntese pode ser dividido em dois estágios: a produção de um sol e a transformação do sol em um gel.

Materiais precursores de mulita com elevado grau de homogeneidade têm sido preparados a partir de géis coloidais e géis poliméricos.

No Sol-gel coloidal, os sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. Géis coloidais obtidos de sóis de sílica, contendo sais de alumínio e magnésio dissolvidos, têm sido usados para a preparação de precursores de mulita com elevado grau de homogeneidade. Bertran e colaboradores (1996) obtiveram mulita cristalina a partir de uma solução aquosa de metassilicato de sódio, sais de alumínio e uréia.

Estudos de sínteses que utilizam sistemas coloidais mostram que o pH, a temperatura, o tempo de envelhecimento e a natureza dos ânions da solução são

determinantes do grau de homogeneidade dos géis e dos precursores cerâmicos preparados por esta rota. Embora a complexidade do controle desses parâmetros dificulte a obtenção de precursores com homogeneidade elevada, este método tem como vantagem a simplicidade da síntese e a possibilidade de obtenção dos produtos a temperaturas menores que a dos processos com pós reativos.

No Sol-gel polimérico, o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas, resultantes da polimerização de um monômero disperso em um solvente. Os óxidos, que darão origem às cerâmicas, são formados a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: solução de alcóxidos metálicos ou solução de alcóxido de silício com sais inorgânicos (LIMA et al., 1998; OSAWA, 2004).

Segundo Thim (1997), a literatura tem reportado um grande número de trabalhos de síntese de mulita nos quais utiliza-se como fonte de alumínio diversos sais de alumínio e, como fonte de sílica, os alcóxidos de silício, principalmente o TEOS (tetraetilortossilicato) e o TMOS (tetrametilortossilicato).

Para Monteiro e colaboradores (2004) a síntese de mulita por meio de técnicas "sol-gel" tem produzido mulita pura, mas a um custo elevado.

2.1.3.4 Processos alternativos

Dentre as rotas alternativas para a produção de uma mulita de alta pureza, Monteiro e colaboradores (2004) propôs a calcinação do topázio incolor e imperial. O topázio incolor é um mineral abundante na natureza, sem valor gemológico e sem uma aplicação econômica que viabilize a sua exploração. O topázio imperial possui um alto valor gemológico, mas cerca de 95 % do mineral extraído é rejeitado. Dos 5 % restantes, aproximadamente a metade é descartada durante o processo de lapidação. Este rejeito tem tido pouquíssimas aplicações que justifiquem o seu uso.

A decomposição térmica de topázio incolor ou imperial a 1300 °C durante 3h produz uma mulita porosa, com microestrutura tipo agulha e sem fase vítrea. As agulhas apresentam comprimentos superiores a 50 µm e diâmetro em torno de

1,70 μm . Para Monteiro e colaboradores (2004) a produção de mulita por meio da decomposição do topázio é viável e apresenta baixo custo de produção associado à obtenção de uma mulita de alta qualidade, entretanto cuidados especiais devem ser tomados devido às liberações de gases como SiF_4 e HF .

Existem ainda outras rotas alternativas de processamento que vem sendo estudadas. Hoje se observa uma busca por um processo que possibilite a obtenção da fase mulita que agregue valor ao processo. A obtenção a partir do caulim e do meta-caulim ainda apresenta limitações consideráveis. O processo sol-gel é o que vem apresentando o melhor resultado, porém é de alto custo. A obtenção a partir do topázio gera efluentes gasosos perigosos, nocivos à saúde de quem o manipula.

2.2 ÁCIDO SILÍCICO E AEROSIL[®]

O ácido monossilícico (H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$), também denominado de ácido ortossilícico ou simplesmente ácido silícico, ocorre nas águas do solo, nas águas doces e oceanos de todo o mundo. Em pH próximo da neutralidade, o ácido silícico tem solubilidade de 2 mM. Acima desta concentração ocorre policondensação, produzindo ácido silícico oligomérico e, eventualmente, partículas coloidais de sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (LOPES, 2006). A dissolução e deposição de sílica em água pode ser representada como:



A reação para a direita ocorre em condições de hidratação, e para a esquerda em condições de desidratação (BIRCHALL, 1995).

Assim, o ácido silícico pode ser desidratado e formar sílica estável.



Considera-se que ácido silícico seja um ácido fraco, está principalmente na forma de não associado ou sob um pH neutro. O ácido silícico concentrado pode polimerizar formando sílica coloidal insolúvel ou gel de sílica.

O ácido silícico é normalmente preparado utilizando-se resina de troca iônica. Inicialmente, preparam-se 500 mL de uma solução aquosa de metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com uma concentração próxima de 0,5 mol/L. A seguir, esta solução é passada lentamente por uma resina catiônica, resultando em uma solução aquosa de ácido silícico, que possui a fórmula aproximada de $\text{Si}(\text{OH})_4$ (CAMPOS, 2002).

Aerosil[®] é o nome comercial do produto dióxido de silício coloidal (Si-O-OH) fabricado pela DEGUSSA (produto desenvolvido pela Degussa, na Alemanha, em 1942). O dióxido de silício coloidal é uma sílica pirogênica (*fumed*) submicroscópica obtida a partir de uma hidrólise em chama a 1.000 °C.

Durante este processo, tetracloreto de silício (SiCl_4) é convertido a gás que depois reage espontaneamente com o vapor d'água formado em uma atmosfera contendo oxigênio e hidrogênio aquecidos. O único sub-produto, o ácido clorídrico (gasoso) é removido e a sílica é obtida com um teor maior que 99,8 % (baseada na substância calcinada).

Existem diversos tipos de aerosil[®] que são utilizados para diversos fins, cujas áreas superficiais (BET) variam de 50 m²/g a 380 m²/g e a média de tamanho de partícula pode variar de 7 nm a 40 nm. Além disso, vários grupos podem ser ligados quimicamente à superfície da sílica, alterando suas características superficiais, deixando as partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas (BRITO, 2005).

O aerosil[®] tem aplicações em adesivos, tintas, tintas em pó, cosméticos, alimentos, tintas de impressão, inseticidas, lubrificantes, plastisóis, resinas epóxi e poliuretânicas, selantes, elastômeros e produtos farmacêuticos (DEGUSSA, 2008).

2.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO

A obtenção da mulita neste trabalho seguirá uma rota normalmente utilizada no processamento cerâmico. Segundo Pandolfelli e colaboradores (2000) as principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos, a partir de sistemas particulados, que podem ter sido beneficiados ou processados, estão descritos na Figura 12. Este fluxograma baseia-se na idéia de que o formato final desejado para a peça pode ser obtido por meio da movimentação e organização espacial de partículas.

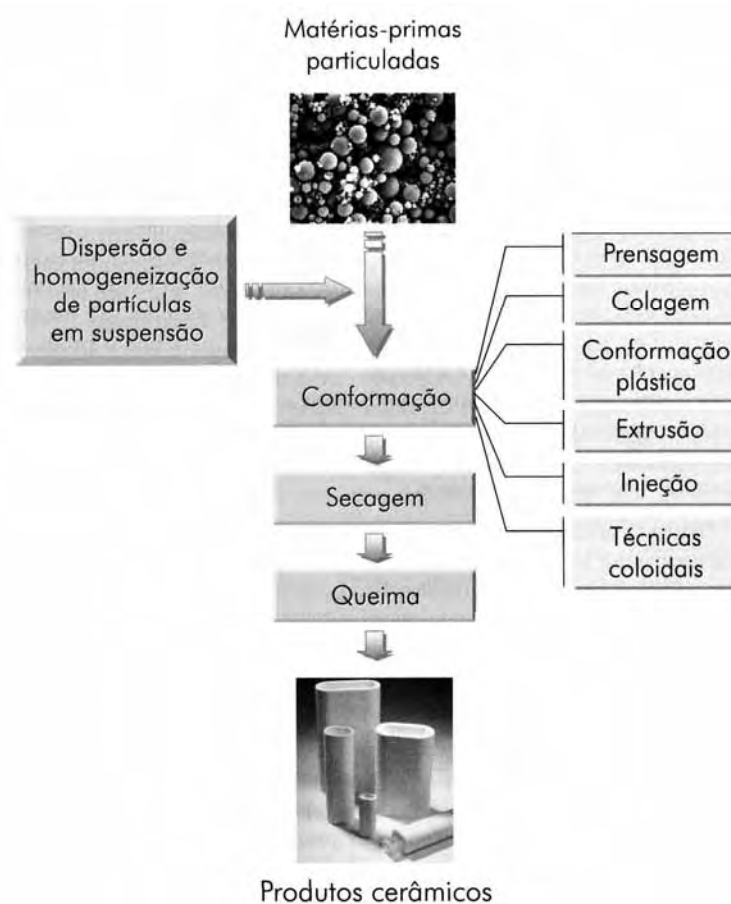


Figura 12 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (PANDOLFELLI et al., 2000).

As matérias-primas particuladas, em geral, passam por um processo de caracterização e de acordo com o objetivo e o processo, uma preparação do pó (mistura e moagem), visando a homogeneização do material. Em seguida ocorre a

etapa de conformação, onde se procura dar ao objeto cerâmico a forma mais próxima do produto final.

Os métodos de conformação de peças cerâmicas são geralmente divididos em classes: moldagem plástica, extrusão, prensagem a seco, injeção, colagem e técnicas coloidais.

Nesse trabalho foi utilizado o método de conformação por prensagem uniaxial, e prensagem uniaxial seguido por prensagem isostática.

A prensagem uniaxial é uma das formas de conformação mais usada. Necessita de uma prensa e de um molde, denominado matriz. Na prensagem a seco as partículas das matérias primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, por meio da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação de partículas. O teor de água varia de 5 a 15 %, a pressão varia de algumas unidades de MPa, para massas contendo apenas argilas, a 700 MPa para refratários especiais (NORTON, 1973; WANG, 1976, REED, 1995a)

Na prensagem uniaxial a matriz é composta por uma cavidade e um êmbolo, de formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o êmbolo é pressionado, pela prensa, contra o pó. Depois que a pressão é aliviada, a peça é sacada da cavidade na forma desejada. A Figura 13 mostra o esquema desse tipo de conformação (NORTON, 1973; REED, 1995a).

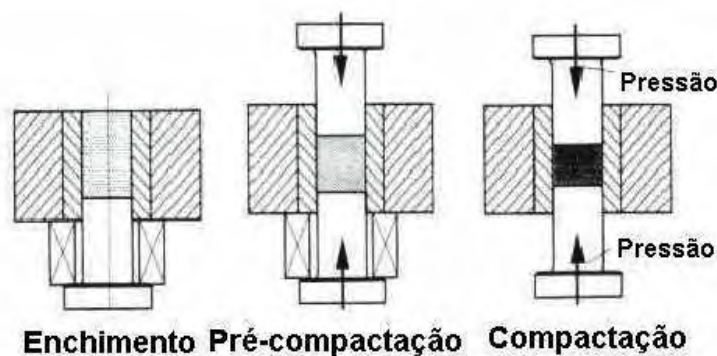


Figura 13 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial.
(GRUPOPO, 2008).

A prensagem uniaxial possui limitações, uma destas é a pressão não ser aplicada de modo uniforme ao longo de toda a massa de pó. Isto resulta em variações de densidade na peça prensada, o que pode levar a defeitos em etapas posteriores.

Este problema pode ser resolvido, se a pressão for aplicada sobre a peça não mais em uma única direção, mas em todas as direções. Daí o nome prensagem isostática.

Na prática, isto é feito colocando-se o pó em um molde flexível. Pode ocorrer também que o pó seja prensado uniaxialmente e depois inserido no molde de borracha para ser re-prensado isostaticamente, reduzindo seus defeitos. O molde é colocado em uma câmara, chamado de vaso de pressão, contendo geralmente um líquido, normalmente óleo, e a pressão é feita sobre o líquido. A pressão é uniformemente transmitida ao molde e dele à peça (NORTON, 1973; REED, 1995a).

Na Figura 14 apresenta-se um molde e o esquema de funcionamento da prensagem isostática.

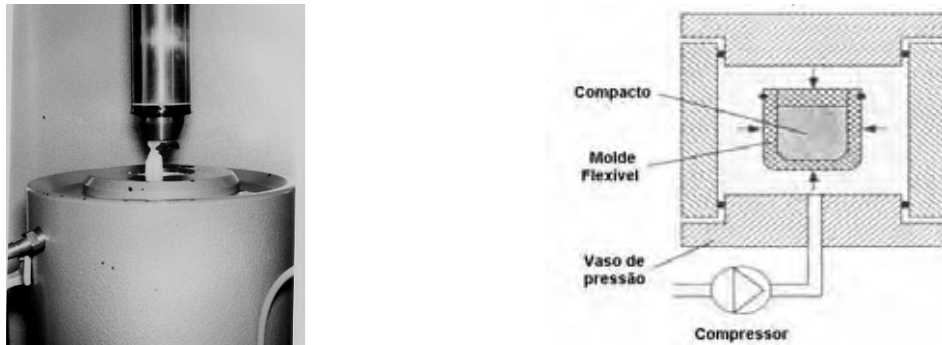


Figura 14 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem isostática (MARINS, 2008)

Após a etapa de conformação passa-se para uma etapa de secagem, onde a água remanescente do processamento fica distribuída quase que homogeneamente e precisa ser retirada de forma lenta e gradual, para não provocar tensões de secagem. Se a secagem ocorrer de forma não uniforme, a peça sofrerá contração irregular e poderá apresentar defeitos como empenamento ou, se as tensões excederem a tensão de ruptura da superfície, podem ocorrer trincas e fissuras.

Na operação de secagem ocorre apenas o desprendimento da água livre (da superfície ou próxima da superfície) ou de capilaridade (do interior da peça). Por ser um processo de engenharia, a secagem deve ser rápida por motivos econômicos, porém lenta o suficiente para não danificar o produto.

O tempo de secagem deve ser bem determinado a fim de evitar danificar a peça com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume, especialmente nos

processos por extrusão, conformação hidroplástica e colagem, em que o teor de água nas peças é maior. Nos produtos fabricados por prensagem a seco é menor a importância devido à pequena quantidade de água nas peças (NORTON, 1973; REED, 1995a; VAN VLACK, 1973).

2.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo de consolidação a altas temperaturas, que indica que as partículas uniram-se, gerando um aumento na resistência mecânica e que implica, geralmente, em retração e densificação.

A sinterização pode ocorrer da metade a dois terços da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou escoamento viscoso (REED, 1995b). Até atingir essa temperatura podem ocorrer vários processos, por exemplo: secagem, vaporização de água, decomposição de materiais orgânicos, pirólise de aditivos orgânicos, mudanças no estado de oxidação de íons e calcinação de carbonatos ou sulfatos.

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, em contato mútuo, adquira resistência mecânica. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e da energia livre superficial) do conjunto de partículas, que ocorre por meio da substituição de um pó solto por um sólido ligado (interface material/material), quando a porosidade entre as partículas iniciais é reduzida (REED, 1995b; LEE et al., 1996; SILVA e ALVES JÚNIOR, 1998).

Os processos cerâmicos a altas temperaturas são, em geral, controlados por propriedades do compactado a verde (composição, densidade, porosidade, homogeneidade, tamanho e forma das partículas) e pelos parâmetros de sinterização (atmosfera, pressão e temperatura, incluindo taxas de aquecimento e resfriamento) (KINGERY et al., 1976; KINGON and DAVIS, 1991).

Segundo Silva e Alves Júnior (1998), durante o processo de sinterização, praticamente toda a porosidade da estrutura será fechada. Para isso, certas quantidades

do material devem ser deslocadas para preencher os espaços vazios dos poros. É justamente o processo como esse material será deslocado durante a sinterização que indica o tipo de sinterização. Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere muito quando existe ou não uma fase líquida presente na estrutura.

Por isso, divide-se o processo de sinterização em dois tipos básicos: a sinterização com fase líquida e a sinterização com fase sólida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser, de um modo geral, enquadradas dentro destas duas classes básicas.

Porém, Kwon, 1991; Lee et al., 1996 e Reed 1995b classificam detalhadamente quatro tipos de sinterização:

- Sinterização com Fase Sólida (SSS – *Solid State Sintering*),
- Sinterização com Fase Líquida (LPS – *Liquid Phase Sintering*),
- Sinterização Vítrea Viscosa (VGS – *Viscous Glass Sintering*), e
- Sinterização Compósita Viscosa (VCS – *Viscous Composite Sintering*).

A Sinterização com fase sólida (SSS) caracteriza-se por constituir-se somente de partículas sólidas e poros. Exemplos: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ \% MgO}$ e $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$.

A sinterização com fase líquida (LPS) possui os três componentes, partículas sólidas, fase líquida e poros, mas concentra-se na parte sólida, ou seja, a parte líquida não passa de 20 %. Exemplo: $\text{SiC} + (5 \text{ a } 10 \text{ \%}) \text{ Y}_2\text{O}_3$.

A sinterização vítrea viscosa ou de escoamento viscoso (VGS) deve apresentar somente a fase líquida (vidro fundido) e porosidade. Exemplo: esmaltes cerâmicos.

A sinterização compósita viscosa ou vitrificação (VCS) é aquela em que os conteúdos de líquido são maiores que a sinterização com fase líquida (fase líquida maior que 20 %). Exemplo: cerâmica branca (porcelana).

2.4.1 Sinterização da mulita

As características dos pós, a razão de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dos materiais precursores e as condições do tratamento térmico são fatores que influenciam o processo de

sinterização da mulita. A obtenção convencional da mulita por sinterização consiste na mistura e aquecimento de matérias-primas como óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A formação de mulita ocorre por meio de reações sólido-sólido ou de fase líquida transiente dos materiais de partida, pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio. A formação de mulita intensiva ocorre em uma faixa de temperatura entre 1600 °C e 1700 °C. (ANGGONO, 2005; KANKA and SCHNEIDER 1994).

Segundo Kanka and Schneider (1994), a dificuldade em produzir o material cerâmico “mulita” por sinterização está em encontrar a melhor temperatura de sinterização, pois em temperaturas baixas não se alcança uma densificação satisfatória e em temperaturas muito elevadas ocorre um crescimento de grãos, que influencia de maneira desfavorável as propriedades dos materiais. O pó de mulita cristalina não é um composto sinterizável facilmente, devido à baixa taxa de difusão dos íons Al^{+3} e Si^{+4} . A energia de ativação para a densificação apresenta valores muito elevados, como o valor de cerca de 702 kJmol^{-1} para íons Si^{+4} .

As taxas de sinterização são controladas, principalmente, pela presença ou ausência de filmes líquidos que envolvem grãos individuais de mulita. Quando mulita é produzida pela reação entre alumina e sílica por sinterização acima de 1650 °C, a nucleação e crescimento de cristais de mulita ocorrem como um produto de reação interfacial entre esses constituintes. Neste caso, a taxa de crescimento é controlada por difusão de íons Al^{+3} e Si^{+4} através da camada de mulita. Por isso a formação de mulita fica mais vagarosa com o tempo e a eliminação da fase líquida siliciosa se torna mais difícil com o crescimento do grão (AKSAY et al., 1991).

Estudos baseados na sinterização com a temperatura variando entre 1650 °C e 1800 °C levaram à conclusão de que a presença de uma fase vítrea nos contornos de grãos, macroporos e grandes grãos em cerâmicas sinterizadas de mulita podem afetar negativamente as propriedades mecânicas, sendo a fase vítrea a responsável pela deformação por fluência em alta temperatura. Os macroporos e grandes grãos de mulita podem atuar como nucleação de defeitos ou trincas (KANKA and SCHNEIDER 1994).

As características dos produtos e o desenvolvimento do processo de sinterização podem ser previstos de acordo com a percentagem em massa de alumina presente nos materiais precursores. Assim, para composições em massa de Al_2O_3 :

- Entre 60 e 65 % - têm-se produtos de sinterização com alta densidade, devido à presença de grande quantidade de fase líquida na temperatura de sinterização.
- Entre 71,8 e 74 % - têm-se produtos de sinterização com alta densidade, mas baixa velocidade de sinterização, devido à menor quantidade de fase líquida presente na temperatura de sinterização.
- Iguais ou maiores que 75 % - têm-se produtos de sinterização com baixa densidade e o processo de sinterização se desenvolve com baixa velocidade, devido à reduzida quantidade de fase líquida.

A densidade alcançada no processo de sinterização depende do tamanho e empacotamento dos pós e a taxa de densificação pode ser aumentada com o uso de pós finos, com grande área superficial. Altas taxas de sinterização são dependentes de uma distribuição homogênea e uniforme de partículas finas dos pós.

A atmosfera de sinterização e a pressão também influenciam de maneira determinante a taxa de densificação e o desenvolvimento microestrutural da mulita. Sob baixa pressão parcial de oxigênio, as taxas de sinterização são altas, uma vez que com menor pressão parcial de oxigênio ocorre um aumento na densidade de defeitos. Isto afeta diretamente a difusão ao longo dos contornos de grãos, que é uma região de alta densidade de defeitos. Amostras prensadas isostaticamente e aquecidas a baixa pressão produzem cerâmica de mulita sinterizada, com microestrutura homogênea sem qualquer porosidade intergranular (KANKA and SCHNEIDER 1994).

2.4.2 Influência do tamanho das partículas na sinterização da mulita

Baseando-se na composição química e na microestrutura, Aksay and Pask (1975) fizeram a diferenciação entre a mulita estável que cresce por interdifusão química, e a mulita metaestável que cresce via precipitação a partir da fusão e resfriamento.

Durante a reação no estado sólido, as partículas de alumina reagem com a sílica em suas interfaces para formar mulita, em temperaturas abaixo de 1828 °C, por interdifusão dos cátions através da camada de mulita formada. Esse processo é muito vagaroso, devido à natureza covalente das ligações de alumina, que requer grande quantidade de energia para a sua dissociação. Pode-se considerar, também, que a sílica tendo forte caráter covalente, afeta a cinética de reação para formar mulita. Este efeito cinético pode ser melhorado em misturas de pós, pela redução do tamanho das partículas dos pós de alumina. Este procedimento permite o aumento da área interfacial, otimizando o processo cinético (AKSAY and PASK 1975).

Kleebe e colaboradores (2001), em seus estudos, utilizando mistura de pós de alumina e sílica na proporção de 79 % de alumina e 21 % de sílica, produziram mulita estequiométrica 3:2, e constataram a dependência do tamanho de partícula dos pós no processo de formação de mulita. O estudo utilizando esferas de sílica amorfa com diâmetro de 500 nm foi dividido em dois sistemas:

- Partículas finas: utilizando alumina com tamanhos de partículas de 300 nm;
- Partículas grossas: usando alumina com tamanhos de partículas de 2000 nm.

As amostras foram prensadas com 20 MPa e sinterizadas numa faixa de temperatura de 1400 a 1700 °C (KLEEBE et al., 2001).

2.4.2.1 Sistema de partículas finas

Nesta situação verifica-se que:

- 1400 °C, 0,5h: ocorre a coalescência das esferas de sílica amorfa. A densificação neste estágio inicial de sinterização se desenvolve via mecanismo de sinterização por escoamento transiente viscoso.
- 1500 °C: apenas a alumina como fase cristalina é detectada, indicando que a sílica ainda se encontra no estado amorfo.
- 1500 °C, 0,5h: ocorre a cristalização da sílica amorfa em cristobalita.

- 1500 °C, 4h: ocorre a formação de mulita e conversão à mulita 3:2. Sua microestrutura é composta por partículas de alumina imersa em cristais largos de mulita. Poucos poros contendo fase vítrea residual, adjacentes aos cristais de mulita, aparecem. A mulita prossegue o seu crescimento via interdifusão de alumina-sílica, correspondendo ao segundo estágio de formação de mulita.
- 1600 °C 0,5h: mulita e alumina residual são as únicas fases cristalinas detectadas. O tamanho de partícula de alumina presente durante este estágio é reduzido, como consequência do processo de interdifusão.
- 1700 °C, 0,5h: intenso processo de formação de mulita. Apenas traços de alumina residual são detectados. Durante este processo o diâmetro do cristal de mulita aumenta devido ao aumento da taxa de interdifusão. Obteve-se ao final, uma microestrutura de granulometria fina, com tamanho de grãos de 2 a 5 µm.

A rápida dissolução de alumina na fase siliciosa favorece a nucleação e crescimento homogêneo da mulita dentro da fase vítrea residual (primeiro estágio), seguida por crescimento contínuo dos grãos de mulita, via interdifusão de alumina-sílica (segundo estágio) (Figura 15) (KLEEBE et al., 2001).

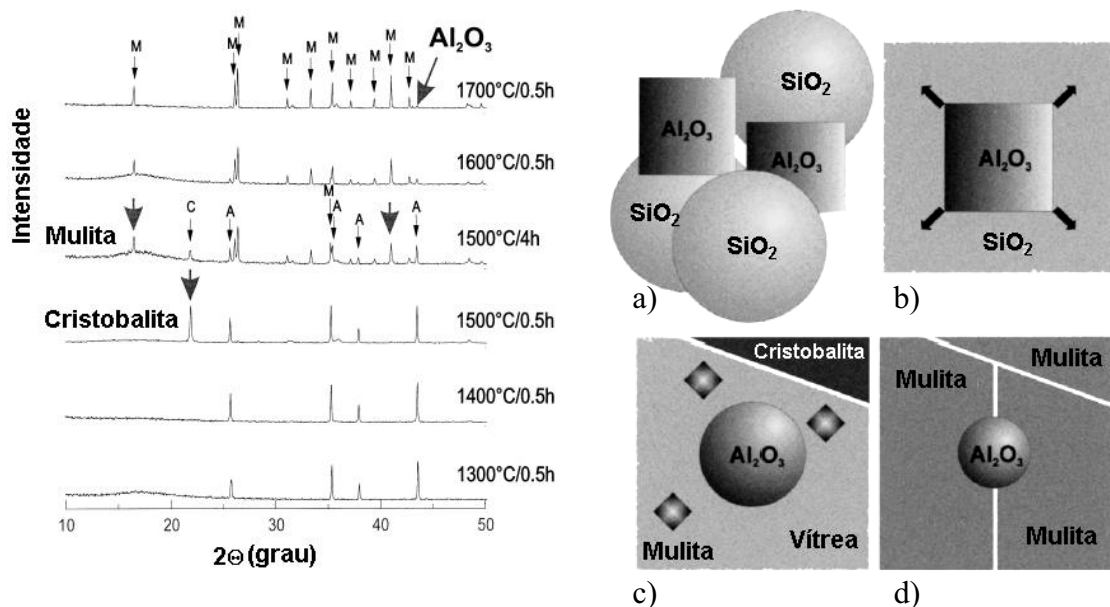


Figura 15 – Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas finas (nucleação homogênea) (KLEEBE et al., 2001).

Conclui-se que o mecanismo de conversão de mulita, que ocorre no sistema de partículas finas, segue o diagrama de fases estável do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 1) (KLEEBE et al., 2001).

2.4.2.2 Sistema de partículas grossas

Nesta situação verifica-se que:

- $T < 1400\text{ }^\circ\text{C}$: a única fase cristalina detectável é a alumina. A sílica permanece amorfa e a densificação ocorre via escoamento transiente viscoso.
- $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5h: ocorre a cristalização da sílica em cristobalita, a uma temperatura mais baixa que no sistema de grãos finos. A sílica apresenta pequena coalescência, formando semi-esferas nas partículas de alumina.
- $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5h: a microestrutura é composta de semi-esferas de sílica que, por sua vez, são compostas por um revestimento de cristobalita e por uma fase vítrea contendo alumina.
- $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 1h: desenvolve-se uma segunda fase vítrea rica em alumina nos contornos de fase Al_2O_3 /cristobalita, formando um filme fino (20-30 nm de espessura).
- $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 4h: ocorre a formação de mulita, porém em menor proporção. O início da formação de mulita nos dois sistemas ocorre na mesma temperatura, mas em diferentes taxas. Aparecem cristais de mulita sobre as partículas de alumina, revestidos por uma fase vítrea transiente rica em alumina (Figura 16).
- $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5h: a essa temperatura ainda a cristobalita permanece, em contraste com o sistema de partículas finas.
- $1700\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5h: ocorre a completa formação de mulita. Traços de alumina ainda são detectados acima da temperatura de sinterização.

Neste sistema, a alumina primeiro se dissocia em uma fase vítrea seguida pela nucleação da cristobalita. A fase vítrea rica em alumina ao longo da fase de contorno Al_2O_3 /cristobalita transforma-se em mulita (1500 °C, 4h) (Figura 16).

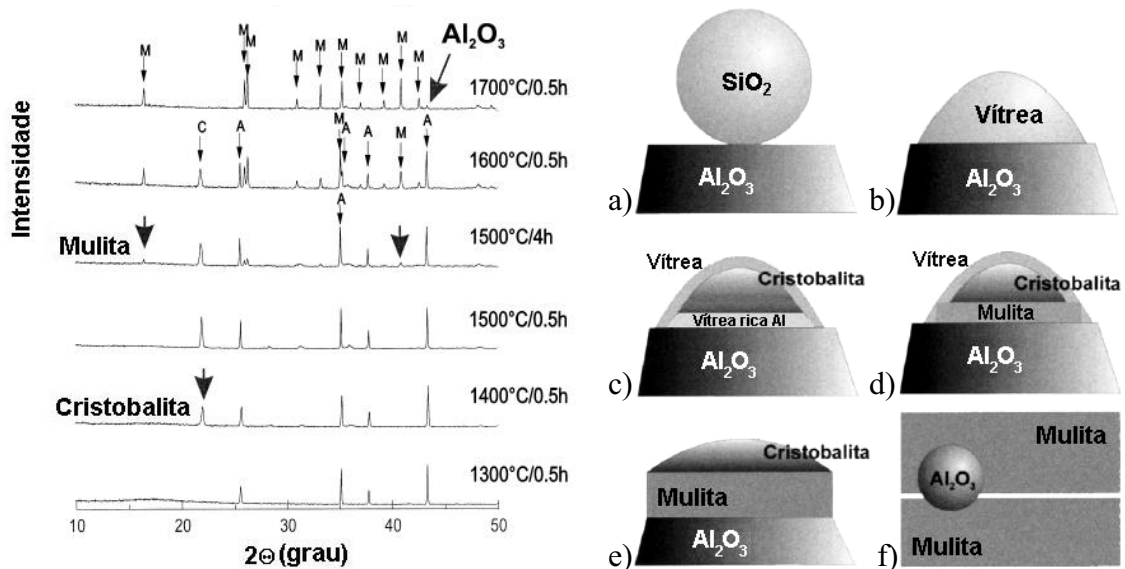


Figura 16 – Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas (nucleação heterogênea) (KLEEBE et al., 2001).

Portanto, pode-se concluir que o mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas segue a fase metaestável do diagrama de fases do sistema SiO_2 - Al_2O_3 (Figura 1) (KLEEBE et al., 2001).

A influência da moagem na sinterização da mulita também foi estudada por Kong e colaboradores (2004) em pós de alumina e quartzo com e sem moagem de alta energia por 5h, com relação molar de 75:25. Os grupos foram compactados em forma de cilindros de 10 mm de diâmetro, a uma pressão de 50 MPa, sendo sinterizados a temperaturas de 1100 a 1500 °C por 4h.

Para o grupo não moído (Figura 17a), a 1100 °C a amostra consiste basicamente nos óxidos precursores e só uma fração de quartzo se transforma em cristobalita. A 1200 °C, mais cristobalita é formada e apenas em 1300 °C se observa a presença de mulita, bem como de quartzo remanescente. A 1500 °C, a formação de mulita não é completa, pois alumina e cristobalita ainda estão presentes. Em contraste, para o grupo moído (Figura 17b), a mulita se forma a 1100 °C e a formação de mulita é quase completa a 1300 °C. O comportamento do aumento da formação de mulita pode ser

explicado pelo mecanismo de sementes. Os cristais de mulita formados a baixa temperatura servem de sementes reduzindo a temperatura de formação de mulita. Com a utilização do pó moído, tanto a transformação do quartzo em cristobalita como a formação de mulita, acontecem a temperaturas mais baixas.

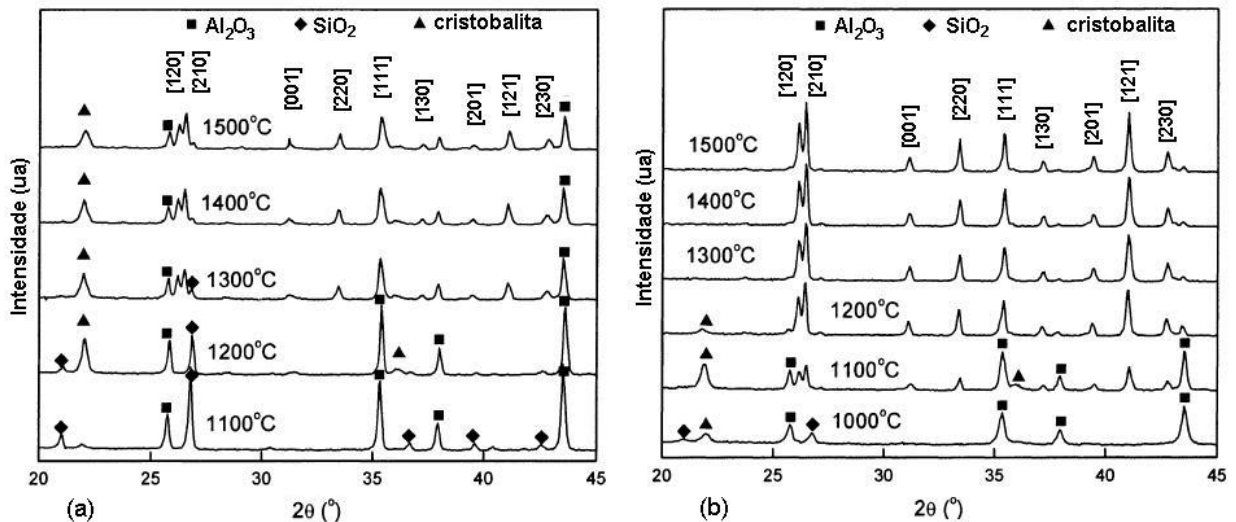


Figura 17- Difrátogramas da mistura de alumina e quartzo (a) não moída e (b) moída, sinterizada a diferentes temperaturas (KONG et al., 2004).

A microestrutura das amostras de precursores não moídos revelou a presença de grãos equiaxiais, enquanto a de precursores moídos resultou em grãos anisotrópicos (KONG et al., 2004).

2.4.5 Aditivos de sinterização

No desenvolvimento de cerâmicas os aditivos são extremamente importantes para o sucesso da sinterização e consequentemente, para obtenção de resultados mais eficientes de propriedades mecânicas. Um artifício muito comum na composição do aditivo a ser utilizado é a mistura de materiais que apresentem pontos de fusão mais baixos, evitando assim que ocorra decomposição da matriz e perda de massa do material sinterizado.

A densificação de pós de mulita é tipicamente feita em torno de 1650 °C. Temperaturas de densificação mais baixas requerem adição de aditivos de sinterização ou uso de pós finos com altas áreas de superfície (ATISIVAN et al., 2001).

A Figura 18 mostra o efeito dos aditivos na densidade relativa de corpos de mulita sinterizada a 1570 °C por 2h (HORIUCHI et al., 1988).

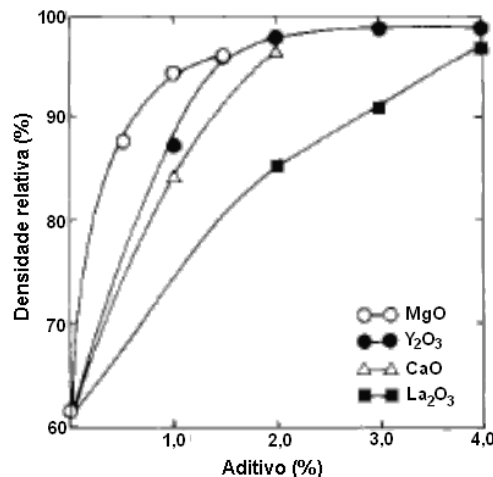


Figura 18 - Efeito do conteúdo e tipo de aditivo na densidade relativa da mulita (HORIUCHI et al., 1988).

As densidades relativas foram calculadas baseado na suposição que as densidades teóricas de mulita, MgO, CaO, Y₂O₃, e La₂O₃ sejam, respectivamente, 3,17; 3,65; 3,20; 4,97; 6,51 g/cm³ e a influência de quaisquer outras fases na densidade sejam desprezíveis.

Observa-se no gráfico da Figura 18, que cerâmicas de mulita podem ser sinterizadas acima de 97 % de sua densidade teórica, sob as mesmas condições de sinterização da cerâmica convencional (a 1570 °C por 2h), pela adição de 1 a 2 % de Y₂O₃ e que efeito semelhante é obtido com 2 % MgO e CaO (HORIUCHI et al., 1988).

O MgO é geralmente usado como um aditivo de sinterização para alumina, em uma concentração típica de aproximadamente 0,25 %. A adição de MgO para mulita como um aditivo de sinterização foi estudada por Ismail e colaboradores (1987), que demonstraram que quantidades maiores que 0,5 % são necessárias para melhorar a

sinterização da mulita, reduzindo a sua temperatura de sinterização. A difusão do MgO para SiO₂ favorece a formação de uma fase líquida ao longo dos contornos de grãos.

A fase líquida do silicato de magnésio modifica a morfologia do grão para uma alta razão de aspecto acicular e permanece como uma fase vítrea nos contornos de grãos na microestrutura final. A composição global é deslocada para uma mulita de alta-alumina por causa da perda de sílica para formar esta fase vítrea (ATISIVAN et al., 2001).

Em seu trabalho de obtenção de mulita porosa por prototipagem rápida (*fused deposition process*), a partir do pó de mulita com 0 a 1,2 % de MgO, Atisivan e colaboradores (2001) observam que a adição de MgO aumentou a contração e reduziu a porosidade da mulita. A resistência mecânica a partir de 0,37 % de MgO aumentou significativamente até cerca de 1,2 % de MgO, conforme mostra a Figura 19.

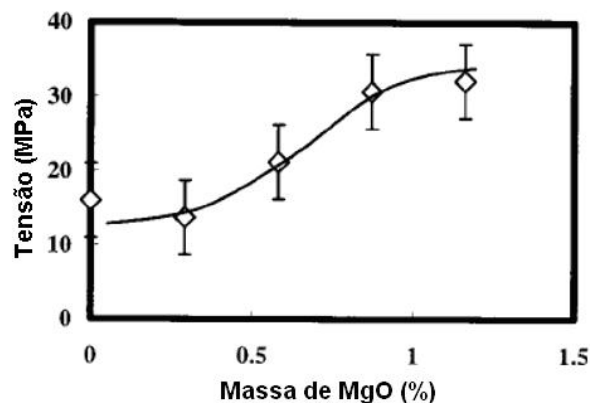


Figura 19 - Variação da resistência à compressão de amostras porosas em função de conteúdo de MgO (ATISIVAN et al., 2001).

Como mostra o gráfico da Figura 20, quantias de magnésia maiores que 0,15 % mudam o comportamento reológico da suspensão, de quase Newtoniano para plástico (com tensão de cisalhamento crescente e dependente do tempo). Isto dificulta a estabilização das suspensões, mesmo com o uso de defloculantes. Efeitos semelhantes ocorrem para teores de sólidos mais altos que 25 vol%.

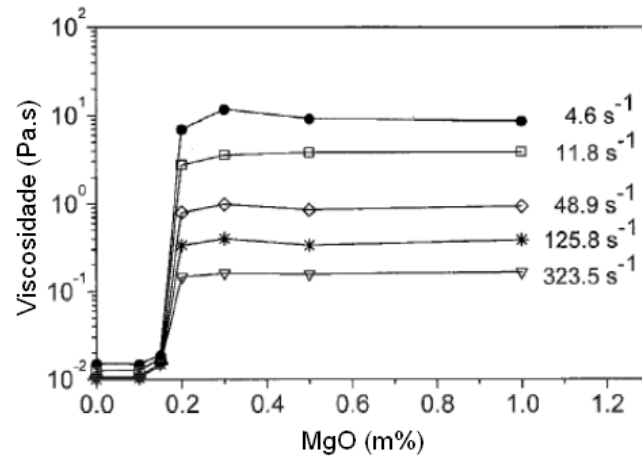


Figura 20 - Viscosidade em função de conteúdo de MgO a valores fixos de taxa de cisalhamento (ATISIVAN et al., 2001).

Galassi e colaboradores (1999), investigando suspensões de mulita pelas técnicas de impregnação de esponjas e colagem, relataram que as propriedades reológicas das suspensões são influenciadas fortemente pela quantia de magnésia adicionada, como também pelo teor de sólidos e o procedimento de preparação.

Na Tabela 3 encontram-se o pH, a densidade e a densidade relativa (assumindo 3,16 g/cm³ para a mulita) de corpos verdes obtidos por colagem de suspensões contendo de 0 a 1 % de magnésia. A Figura 21 permite melhor visualização da variação da densidade relativa em função do teor de MgO utilizado (GALASSI et al., 1999).

Tabela 3 - pH, densidade e densidade relativa em função do teor de MgO.

Teor de MgO (%)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
pH	8,53	9,12	9,45	9,66	9,71	9,75
Densidade (g/cm ³)	1,75	1,66	1,63	1,28	1,26	1,23
Densidade relativa (%)	55,50	53,00	51,60	40,30	39,90	39,10

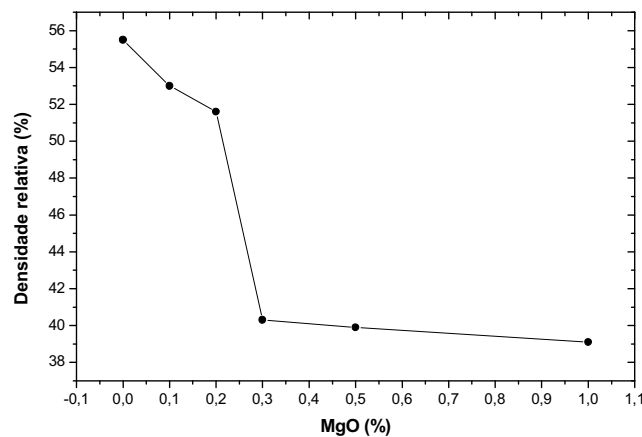


Figura 21 - Densidade relativa em função do teor de MgO (GALASSI et al., 1999).

O maior valor da densidade relativa (55,5 %) foi obtido para a mulita não dopada, enquanto a densidade relativa diminuiu com o teor de MgO. Isto pode ser explicado pela elevada solubilidade do MgO em água, sua natureza fortemente básica e a baixa densidade das cargas superficiais desenvolvidas até mesmo na presença de dispersante. A presença de íons de Mg^{2+} em solução muda a estrutura das partículas em suspensão e dá origem a fenômenos de adsorção na superfície da mulita negativamente carregada com a consequente formação de aglomerados. Um aumento da floculação resulta em um aumento no tamanho dos aglomerados e, conseqüentemente, uma estrutura mais aberta com menor grau de empacotamento (GALASSI et al., 1999).

Aditivos de sinterização como o Y_2O_3 geralmente melhoram a densificação de mulita por sinterização de fase líquida (CRUSE et al., 1999).

Cruse e colaboradores (1999) utilizaram adições 1 a 15 % de Y_2O_3 para examinar os efeitos no desenvolvimento microestrutural das cerâmicas de mulita. Todas as concentrações induziram melhoria significativa na densificação comparada à sinterização de mulita pura. Para adições de Y_2O_3 maiores que 5 %, houve um aumento significativo no crescimento anisotrópico de grãos, enquanto em concentrações menores de 5 % a densificação ocorreu mais lentamente.

Para a mulita com 5 % Y_2O_3 , a sinterização praticamente ocorreu nas primeiras 3h, depois, a densidade diminuiu ligeiramente. Para mulita pura, a densidade continuou aumentando com o tempo de sinterização (Figura 22a). A densidade máxima para mulita com 5 % de Y_2O_3 ocorreu a 1500 °C enquanto para mulita pura, a densidade continuou aumentando com a temperatura de sinterização (Figura 22b).

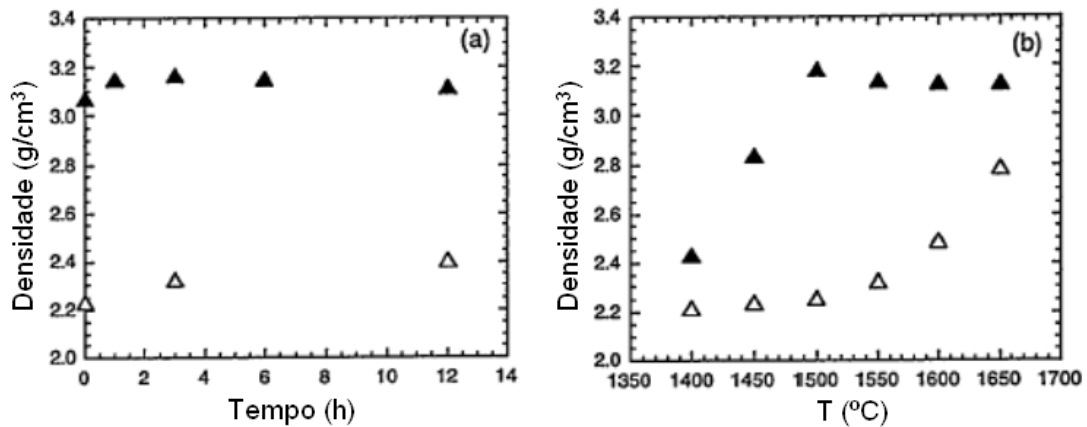


Figura 22- Efeito (a) do tempo (1550 °C) e (b) da temperatura de sinterização (3h) na densidade de mulita pura (Δ) e dopada com 5 % Y₂O₃ (▲) (CRUSE et al., 1999).

A diminuição na densidade observada na mulita com 5 % Y₂O₃ sinterizada com tempos mais longos e temperaturas mais altas coincidem com um aumento do crescimento anisotrópico de grãos e um aumento na porosidade. Sob condições de processo semelhantes, a mulita não dopada alcançou apenas 70 % de sua densidade teórica e teve menor resistência mecânica (CRUSE et al., 1999).

2.5 MICROESTRUTURA DA MULITA

O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos.

No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é empregada para explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes aplicações para os materiais. Isto porque a microestrutura é fortemente influenciada pela temperatura de sinterização, pelo diâmetro de partícula e pela natureza das matérias-primas.

A fase mulita, juntamente com o quartzo e a fase vítrea, são as principais fases constituintes de uma porcelana. A mulita pode ser observada na microestrutura de uma porcelana na forma de escamas e de agulhas (Figuras 23 e 24) (BRAGANÇA e

BERGMANN, 2004). Por originar-se do caulim, a mulita na forma de escama é denominada primária ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=2$). A mulita que cristaliza a partir do feldspato fundido apresenta a forma de agulhas, facilmente identificável, é denominada secundária ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,5$).

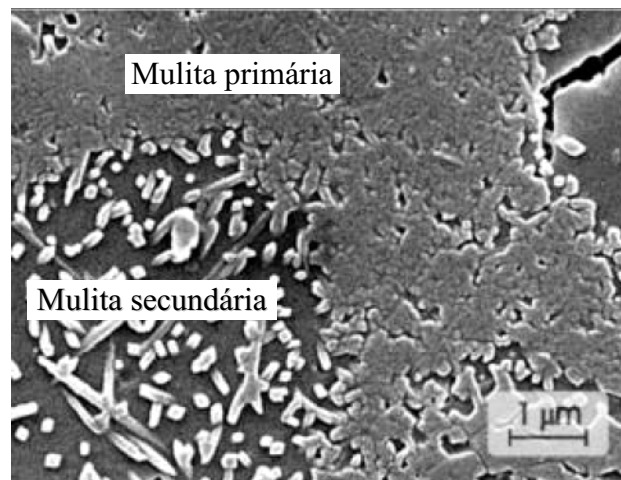


Figura 23- Micrografia (MEV) das fases cristalinas de uma porcelana triaxial (CHINELATTO e SOUZA, 2004).

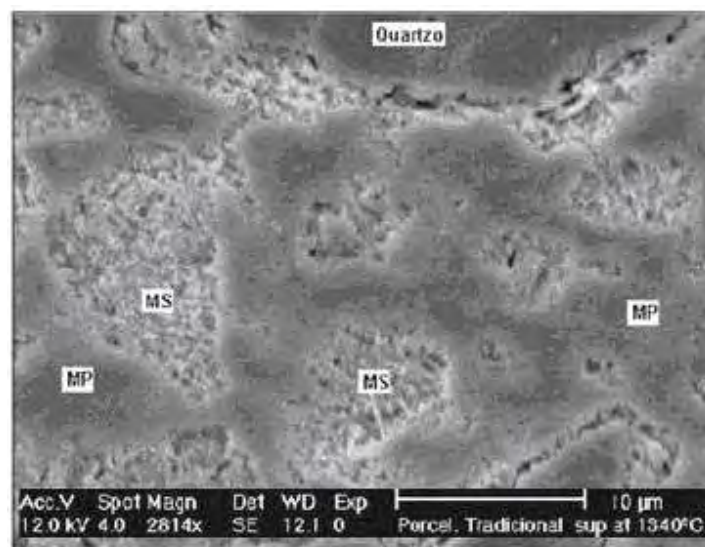


Figura 24 – Micrografia (MEV) da amostra sinterizada a 1340 °C e atacada com ácido (HF 20 % por 10s). MP = mulita primária e MS = mulita secundária (2800x). (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

A mulita obtida a partir do caulim puro, só apresenta a forma de agulhas a temperaturas mais altas com o crescimento de grão, enquanto em uma porcelana pode-se encontrá-la em temperaturas mais baixas, auxiliadas pela presença do feldspato

fundido. A queima a 1280 °C resulta em mulita na forma de agulhas, enquanto que a 1400 °C a maior parte da mulita secundária é dissolvida. Quando se utiliza quartzo de granulometria grosseira, encontra-se presente a mulita secundária, utilizando-se quartzo de partículas mais finas, observa-se novamente que a mulita secundária é dissolvida (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

A Figura 25 mostra a microestrutura da mulita sinterizada a partir de alumina ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) e sílica obtida a partir da casca de arroz purificada (proporção 3:2). Os pós foram homogeneizados no moinho de disco orbital, com revestimento de alumina, por 0,5h e calcinados a 1100 °C, por 4h. O material foi novamente homogeneizado, no moinho de disco por 0,5h. Foram produzidas pastilhas de aproximadamente 1 g cada por prensagem uniaxial a 120 MPa, por 5 s utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, de dupla ação. As pastilhas obtidas com aproximadamente 1,1 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura foram sinterizadas ao ar, a 1650 °C por 4h, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, em forno resistivo tipo mufla (HERCULANO, 2007).

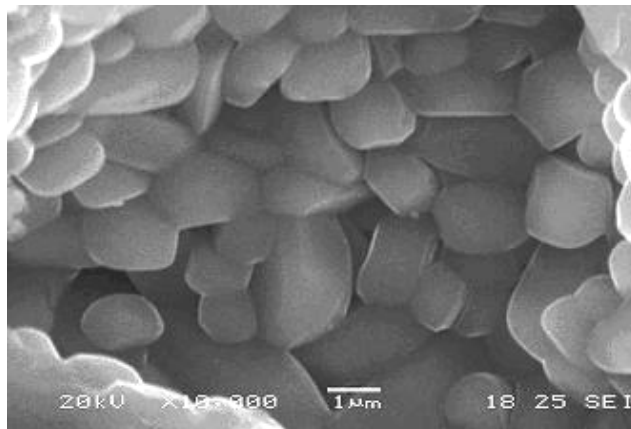


Figura 25 - Microestruturas (MEV) da superfície de fratura da mulita (HERCULANO, 2007).

O material obtido revela a presença de grãos quase equiaxiais de tamanho médio variando na faixa de 2 a 3 μm . Devido à grande variedade de parâmetros de reação para a formação de mulita relatada em vários estudos prévios, é difícil determinar o mecanismo de sinterização e de formação de mulita. Porém, sabe-se que a espécie de sílica usada pode vir a determinar o mecanismo de sinterização e formação de mulita.

Assim, Herculano (2007) concluiu que o processo de formação de mulita que ocorreu em seu trabalho se deu após a sílica amorfa se transformar em cristobalita entre 1450 a 1600 °C. A formação de mulita ocorreu a aproximadamente 1500 °C e continuou num processo acelerado até 1550 °C. Acima dessa temperatura e entre 1550 e 1600 °C o processo de formação de mulita se tornou mais demorado.

Acredita-se que a sinterização ocorra pelo mecanismo de escoamento semi-viscoso de partículas sólidas de alumina em contato com a sílica viscosa. Após a temperatura de 1450 °C íons de Al^{+3} se difundem dentro das partículas de sílica até alcançar a composição estequiométrica da mulita, mas a mulita apenas vem a aparecer acima de 1500 °C, posteriormente à transição de sílica amorfa para cristobalita. Após a formação de camadas de mulita entre as partículas de sílica e alumina ocorre uma redução na taxa de formação de mulita, uma vez que esta camada atua como uma barreira para a difusão das espécies e somente acima de 1650 °C o processo de formação de mulita é acelerado devido à fusão da cristobalita (RANI et al. 2001).

A microestrutura do pó de mulita obtido por prensagem a quente a 1550 °C por 1h sob pressão de 30-35 MPa é mostrada na Figura 26a, e depois de re-sinterizado a 1550 °C por 4h, na Figura 26b. As imagens mostram grãos quase equiaxiais com um tamanho médio de 0,25 μm . Porém, com tempos mais longos (por exemplo, 16h), o crescimento anisotrópico de grão acontece.

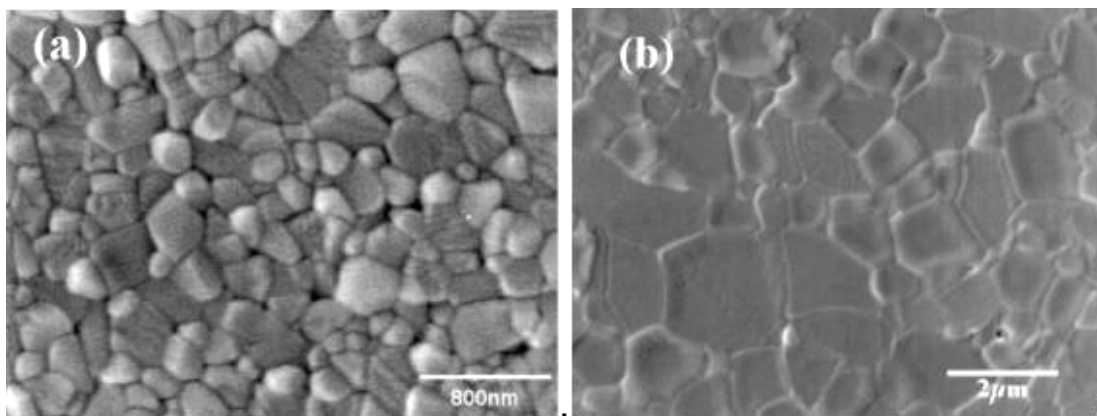


Figura 26 - Microestruturas de mulita obtidas por (a) prensagem a quente e (b) prensagem a quente seguida de re-sinterização a 1550 °C por 4h, mostrando grãos equiaxiais (HUANG et al., 2000).

Quando este material é re-sinterizado na temperatura de 1650 °C por 4h, ocorre um rápido crescimento anisotrópico de grãos, como mostra a Figura 27 (HUANG et al., 2000).

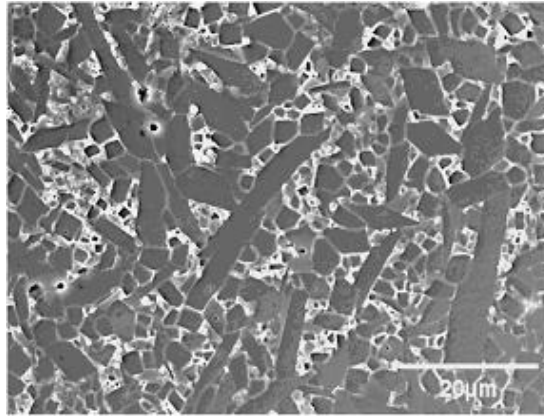


Figura 27 - Microestrutura de mulita obtida por prensagem a quente seguida de re-sinterização a 1650 °C por 4h, mostrando grãos alongados (HUANG et al., 2000).

O crescimento de grãos também foi observado por Ismail e colaboradores (1987) em amostras de mulita prensadas isostaticamente (200 MPa), obtida por sol-gel (pó calcinado a 1400 °C por 1h) e sinterizadas a 1650 °C por 1,5h (Figura 28a) e 3h (Figura 28b).

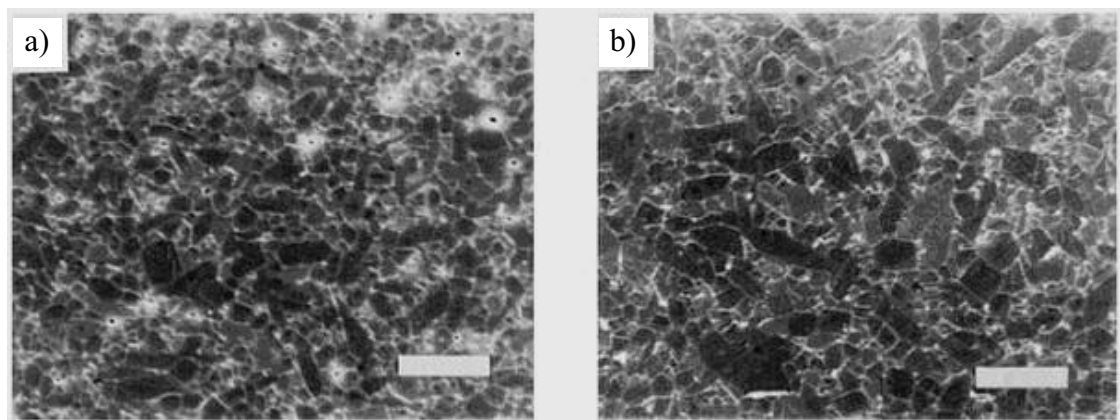


Figura 28 - Microestruturas (SEM) de mulita sinterizada a 1650 °C por (a) 1,5h e (b) 3h (barra= 10 μm) (ISMAIL et al. 1987).

Ivankovic e colaboradores (2006) avaliaram a influência das matérias-primas na microestrutura e propriedades de cerâmicas de mulita preparadas por sol-gel, usando

como precursores de alumina o nitrato de alumínio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sob agitação por 12h (A) e por 24h (B), a própria alumina (C) e a boehmita (D) (Figura 29).

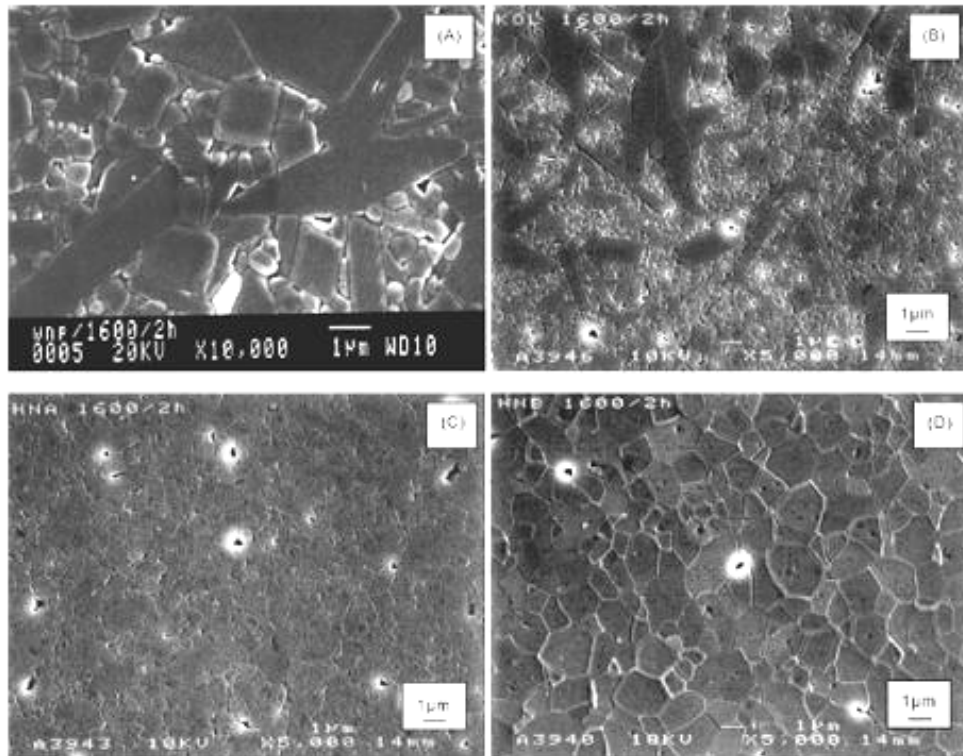


Figura 29 - Microestruturas (SEM) das amostras de mulita obtidas por sol-gel (IVANKOVIC et al., 2006).

O tetraetilortossilicato (TEOS) foi o precursor de sílica utilizado em todos os géis, que foram secos e calcinados a 700 °C por 9h. As amostras foram obtidas por prensagem isostática a 200 MPa e sinterizadas a 1600 °C por 2h. Para as mesmas condições de sinterização, observa-se na Figura 29, a presença de grãos alongados nas amostras obtidas com nitrato de alumínio, enquanto o uso de alumina e boehmita resultaram em grãos equiaxiais (IVANKOVIC et al., 2006).

A microestrutura resultante do teor de alumina foi estudada por Fielitz and Borchardt (2004) utilizando pós de mulita contendo 72 e 78 % de alumina em massa. Os pós foram obtidos por co-precipitação, calcinados, moídos e secos. As cerâmicas foram sinterizadas a 1700 °C por 4h e submetidas a uma prensagem isostática a quente a 1600 °C e 20 MPa para uma densificação adicional.

Na Figura 30 observa-se que a amostra com baixo teor de alumina (72 %) apresenta grãos alongados, enquanto aquela com maior teor de alumina (78 %) exibe grãos equiaxiais e alguns pequenos grãos de alumina (FIELITZ and BORCHARDT, 2004).

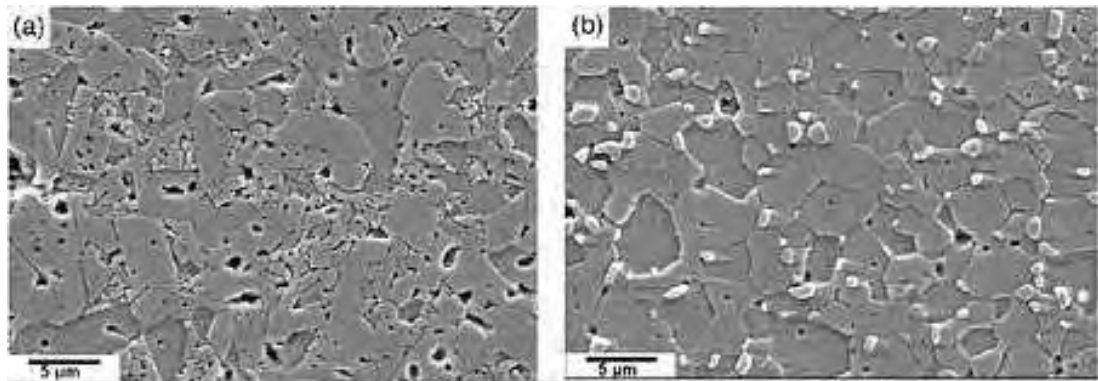


Figura 30 - Microestrutura de mulita com (a) 72 % de alumina e (b) 78 % de alumina (FIELITZ and BORCHARDT, 2004).

Devido ao maior teor de sílica, a cerâmica com 72 % de alumina, também apresenta uma fase vítrea entre os grãos de mulita, como mostra a Figura 31.

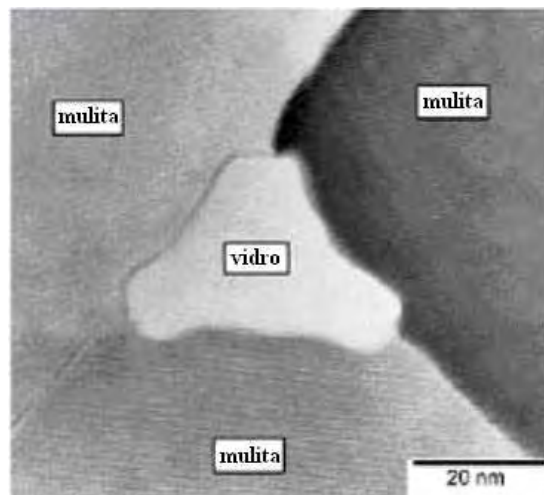


Figura 31 - Microestrutura (TEM) de cerâmica com 72 % de alumina exibindo uma fase vítrea entre os grãos de mulita (FIELITZ and BORCHARDT, 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento de cerâmicas de mulita foram a alumina- α (doravante alumina), a sílica- α (doravante quartzo), o ácido silícico leve e o aerosil 380[®]. A alumina e o quartzo, com tamanho de partículas micrométricas, foram utilizados conforme fornecido pelos fabricantes. Como melhores resultados são esperados utilizando-se materiais de partículas mais finas (nanométricas), a alumina foi submetida a um processo de moagem e, como fontes de sílica nanométrica utilizou-se o ácido silícico leve e o aerosil 380[®].

A escolha das fontes de sílica levou em consideração o tamanho das partículas, a pureza, a facilidade de compra no mercado e o desafio de se estudar o processamento de materiais pouco avaliados para a obtenção de mulita.

Foram utilizados ainda os aditivos de sinterização Y_2O_3 , CaO e MgO, além de outros compostos, como o defloculante Disperlan LA e o ligante PVAI, destinados a favorecer as etapas do processamento realizadas neste estudo.

3.1.1 Alumina (A-1000 SG)

A alumina é um material muito utilizado em materiais cerâmicos de alta tecnologia, devido às suas excelentes propriedades e cujo pó pode ser encontrado com pequeno tamanho de partícula e alto teor de pureza, condições ideais para a densificação.

Dentre as principais razões para o grande número de aplicações, pode-se destacar: alta pureza; alta dureza; alta resistência ao ataque químico; alta resistência mecânica a altas e baixas temperaturas (ROOSEN & BOWEN, 1988).

A alumina calcinada A-1000 SG produzida pela ALCOA SA, possui 99,8 % de pureza, apresenta fase alfa e sua classificação SG, indica super moída. As impurezas presentes e suas propriedades estão listadas nas Tabelas 4 e 5. Sua granulometria a partir da distribuição de tamanho de partículas (Figura 32) encontra-se na Tabela 6.

Tabela 4- Impurezas da alumina A-1000 SG (ALMATIS, 2008).

Impurezas	%
Na ₂ O	0,07
Fe ₂ O ₃	0,02
MgO	0,04
SiO ₂	0,03
CaO	0,02

Tabela 5- Propriedades da alumina A-1000 SG (ALMATIS, 2008).

Propriedade	Valor	Unidade
Área de superfície específica (BET)	8,4	m ² /g
Temperatura de sinterização (1h patamar)	1540	°C
Densidade após sinterização	3,98	g/cm ³
Contração	17,5	%

Tabela 6- Granulometria da alumina A-1000 SG, conforme dados do gráfico da Figura 32 (ALMATIS, 2008).

Tamanho de partículas - Cilas	Valor (μm)
D 10	0,4
D 50	0,7
D 90	2,0
D 100	6,0

Neste trabalho a alumina foi utilizada de duas maneiras distintas, a primeira “in natura”, ou seja, foi utilizada exatamente como entregue pelo fornecedor. Na segunda

forma a alumina passou por um processo de beneficiamento, envolvendo a moagem e a eliminação de impurezas.

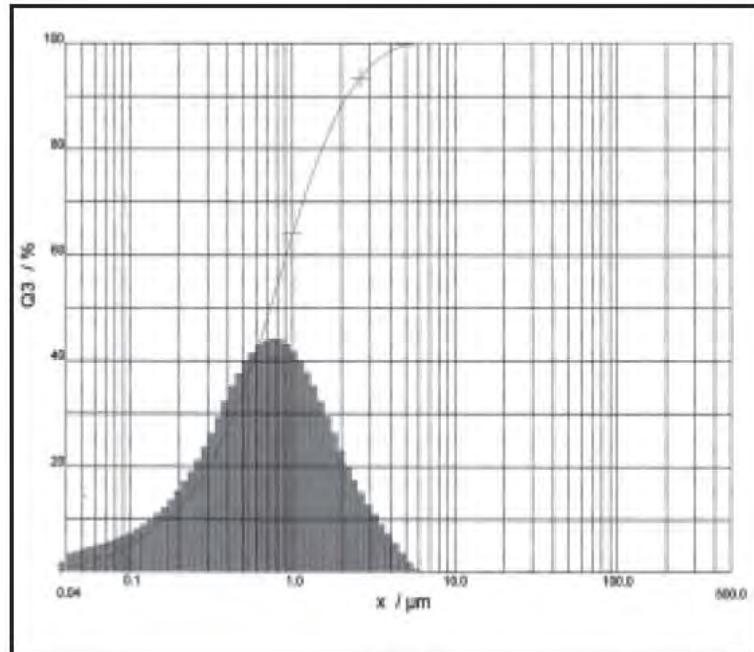


Figura 32 – Distribuição de tamanho de partículas (por Cilas) (ALMATIS, 2008).

Neste beneficiamento, a alumina passou inicialmente por um processo de moagem a úmido (50 % de água) em um moinho de alta energia (Fritsch Pulverizette – com 2 jarros de 0,5 l e esferas de aço), por 4h (Figura 33). Logo após, ocorreu uma secagem em estufa, a 110 °C por 2h.



Figura 33 - Moinho de alta energia Fritsch Pulverizette.

No processo de moagem foram utilizadas esferas de aço o que acabou agregando impurezas ao pó. Desta forma, surgiu a necessidade de uma limpeza usando ácido clorídrico (HCl) – digestão ácida. O pó de alumina moída foi disperso em uma solução contendo HCl na concentração de 1 mol/litro, sendo aquecido por 1h. A separação da solução de FeCl_2 foi feita por sifão após a decantação do pó (aproximadamente após 48h), sendo realizadas sucessivas lavagens com água destilada, para eliminação do cloreto. Finalmente, houve a secagem do pó, em estufa, a 110 °C por 2h.

3.1.2 – Quartzo

O quartzo utilizado neste trabalho, foi fornecido pela Brasilminas Ind. Com. Ltda. Suas características físico-químicas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físico-químicas do quartzo (BRASILMINAS, 2008).

Análise Química		Aspectos Físicos	
	(%)	pH (sol.aq. 5 %)	7,0 a 10,0
SiO_2	99,66	Densificação	0,95 a 1,20 (g/cc)
Al_2O_3	0,15	Peso Específico	2,70 a 2,80 (g/cc)
Fe_2O_3	0,04	Absorção DOP	25 a 30 (%)
TiO_2	0,01	Perda ao fogo (850° C)	Máximo 0,25 %
		Retenção # 400 MESH	Máximo 2,0 %

3.1.3 – Ácido silícico leve

O ácido silícico é comercializado nas versões leve e pesado (este último com maior densidade e perda ao fogo). As especificações do produto leve, que foi o material utilizado neste trabalho, encontram-se na Tabela 8 (MERCK, 2008).

Tabela 8 - Especificações do ácido silícico leve (MERCK, 2008).

Especificação	(%)
Teor de SiO ₂	≥ 99,0
Cloreto (Cl)	≤ 0,05
Sulfato (SO ₄)	≤ 0,5
Metais pesados (ex: Pb)	≤ 0,005
Ferro (Fe)	≤ 0,03
Perda ao fogo (900 °C, 2h)	≤ 8,5
Tamanho de partícula (< 0,1 µm)	Cerca de 99
Faixa de densidade	Cerca de 6 g/100 mL

O ácido silícico leve foi submetido a uma análise termogravimétrica (ATG) para determinar a temperatura de calcinação, sendo depois calcinado para a conversão de sua forma hidratada (H₄SiO₄) em sílica estável.

3.1.4 Aerosil 380[®]

Nas Tabelas 9 e 10 apresentam-se as características físico-químicas típicas do aerosil 380[®], utilizado neste trabalho (DEGUSSA, 2008).

Tabela 9 - Características físicas típicas do aerosil 380[®] (DEGUSSA, 2008).

Propriedades	Valor típico	Unidade
Área de superficial específica (BET)	380 ±30	m ² /g
Tamanho médio de partícula primária	7	nm
Densidade volumétrica	Aprox. 50	g/l
Perda de umidade	< 2,0	%
Perda ao fogo (2h a 1000 °C)	< 2,5	%
pH (dispersão em 4 %)	3,7 – 4,7	-

Tabela 10 - Características químicas típicas do aerosil 380[®] (DEGUSSA, 2008).

Teor	Valor típico (%)
SiO ₂	≥ 99,8
Al ₂ O ₃	< 0,05
Fe ₂ O ₃	< 0,003
TiO ₂	< 0,03
HCl	< 0,025

Da mesma forma que o ácido silícico leve, o aerosil 380[®] foi submetido a uma análise termogravimétrica (ATG) para determinar a temperatura de calcinação, sendo depois calcinado para a conversão de sua forma fornecida (Si-O-OH) em sílica estável.

3.1.5 Aditivos de sinterização, defloculante e ligante

Como aditivos de sinterização foram utilizados Y₂O₃, MgO e CaO.

O óxido de ítrio (íttria) utilizado foi do tipo GRADE C (FINE) produzido pela Hermann C. Starck (HCST), Alemanha. Algumas características físico-químicas da ítria encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Características físico-químicas do óxido de ítrio (HERMANN, 2008).

Propriedades	Valor típico	Unidade
Área de superfície específica (BET)	10 - 16	m ² /g
Tamanho de partícula - D50	0,90	µm
Perda ao fogo (1h a 1000 °C)	< 1,0	%
Teor de pureza	> 99,95	%
Al	< 0,005	%
Ca	< 0,003	%
Fe	< 0,005	%

O óxido de magnésio (MgO) utilizado foi fornecido pela LABSYNTH, com teor de pureza de 98,0 % e densidade, determinada por picnometria de Hélio, de 3,136 g/cm³. Na Tabela 12 apresenta-se o teor de impurezas deste produto.

Tabela 12 - Teor de impurezas do óxido de magnésio (LABSYNTH, 2008).

Impurezas	%
Arsênio (As)	0,0002
Cálcio (Ca)	1,00
Cloretos (Cl)	0,10
Ferro (Fe)	0,05
Sulfatos (SO ₃)	0,50
Metais pesados (c/ Pb)	0,003
Insolúveis em ácido acético	0,05

As especificações do óxido de cálcio (CaO), fabricado pela Vetec Química Fina Ltda., encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Especificações do óxido de cálcio (VETEC, 2008).

Especificação	(%)
Teor	Mín. 95
Insolúvel em HCl	Máx. 0,5
Perda ao fogo	Máx. 3
Ferro (Fe)	Máx. 0,1
Metais Pesados (como Pb)	Máx. 0,005
Cloreto (Cl)	Máx. 0,05
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0,5

O defloculante utilizado foi o Disperlan LA, um poliacrilato de amônio produzido pela Lambra Produtos Químicos Auxiliares, empresa filial do grupo italiano

Lamberti S.P.A. Este defloculante foi escolhido em função de seu conhecido poder de dispersão sobre a alumina.

Como ligante utilizou-se PVAI, álcool polivinílico $(C_2H_4O)_n$ fabricado pela Vetec Química Fina Ltda, na forma de pó. Para este trabalho, o pó de álcool polivinílico foi diluído em água destilada na proporção de 4 %.

3.2 PROCESSAMENTO

A preparação do pó para o processo de prensagem pode ser feita por via seca ou úmida. Neste trabalho, optou-se pelo processo a úmido, utilizando um moinho de bolas excêntrico. No processamento a úmido, tem-se a vantagem do uso de um defloculante para promover a estabilização da suspensão, auxiliando na eliminação de aglomerados e na melhoria da homogeneização.

Assim, baseado nas densidades das matérias primas, as massas de alumina, quartzo e água foram calculadas em porcentagem de volume e pesadas de acordo com o volume total de suspensão desejado.

O material homogeneizado no moinho de bolas foi seco e depois desagregado em almofariz para se obter um pó fino. Este pó foi então submetido ao processo de granulação com água e ligante PVAI, para a prensagem.

Em uma primeira etapa a prensagem dos corpos de prova (cdp) foi realizada em prensa uniaxial com pressões variando de 40 a 200 MPa, além de 300 MPa obtida em prensa isostática. Nas etapas seguintes, utilizou-se uma pressão intermediária de 160 MPa para agilizar o processo ou as pressões de 40 e 300 MPa, para avaliar o comportamento de pós nanométricos nestas pressões. Depois, as peças foram secas, pré-sinterizadas e então sinterizadas.

O fluxograma da Figura 34 permite melhor visualização da sequência do processamento adotado neste trabalho.

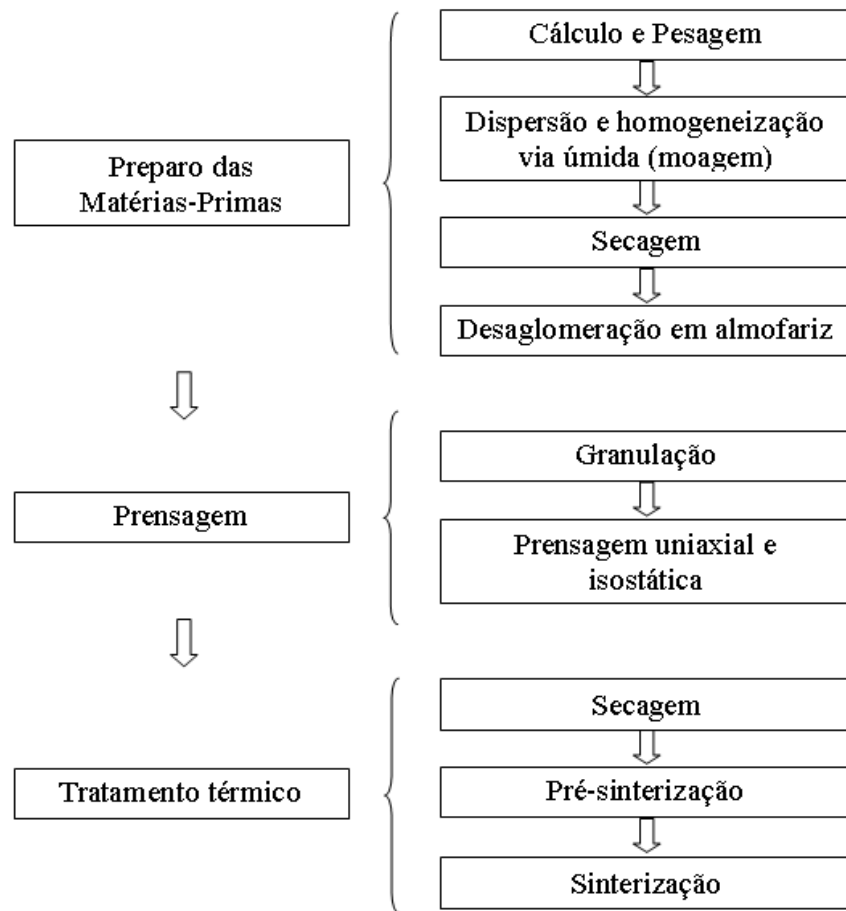


Figura 34- Fluxograma do processamento utilizado.

Este trabalho foi dividido em cinco etapas, de modo a avaliar a influência de algumas condições de processamento, tais como, a pressão de prensagem, os aditivos de sinterização, o tamanho de partículas dos pós e os dispersantes utilizados. Após uma avaliação dos resultados obtidos nessas etapas independentes, foram definidas então as melhores condições de processamento e realizada a última etapa para avaliação da temperatura e tempo de sinterização.

- Etapa I: Pressão de prensagem.

Alumina e quartzo como fornecidos foram utilizados para prensar os cdps com pressões uniaxiais variando de 40 a 200 MPa e pressão isostática de 300 MPa.

- Etapa II: Aditivos de sinterização.

Alumina e quartzo como fornecidos, mais os aditivos de sinterização Y_2O_3 , CaO e MgO, com teores de 0,5 e 1,0 % sobre o total de sólidos, foram utilizados para prensar os cdps com pressão uniaxial de 160 MPa.

- Etapa III: Pós nanométricos.

Pós nanométricos (alumina moída, ácido silícico leve e aerosil 380[®]), foram utilizados para obter cdps com pressão uniaxial de 40 MPa e pressão isostática de 300 MPa.

- Etapa IV: Álcool isopropílico para dispersão e calcinação dos pós.

Pós micro e nanométricos foram homogeneizados com álcool isopropílico em substituição a água destilada. Uma parte desse material foi calcinada a 850 °C. Depois cdps foram obtidos com pressão uniaxial de 40 MPa.

- Etapa V: Temperatura e tempo de sinterização.

Pós micrométricos de alumina com ácido silícico leve e de alumina com aerosil 380[®], ambos com 1,0 % de CaO foram homogeneizados com álcool isopropílico e calcinados a 600 °C. Depois foram granulados e prensados com 160 MPa, pré-sinterizados a 1000 °C por 1h, e então, sinterizados a 1600 °C e a 1650 °C por 1h, como também, a 1650 °C por 3h

3.2.1 Preparo das matérias primas

A relação alumina - quartzo utilizada foi de 72-28 % (próximo à relação 3:2). Os pós cerâmicos foram misturados à água formando uma barbotina que recebeu também um defloculante (exceto nas etapas IV e V em que foi utilizado álcool). O teor de sólidos foi de 60 vol% para pós micrométricos (etapa I), 50 vol% para pós micrométricos com aditivos (etapa II), 25 vol% para pós nanométricos (etapa III), 20 vol% para pós micro e nanométricos em álcool (etapa IV) e 20 vol% para pós

nanométricos com aditivo em álcool (etapa V). A redução do teor de sólidos nas etapas deste trabalho foi necessária devido ao efeito floculante dos aditivos (etapa II) e a dificuldade de dispersão do ácido silícico leve e do aerosil 380[®]. Ao adicionar os pós nanométricos na água ou mesmo no álcool, forma-se um gel cuja viscosidade dificulta a mistura e homogeneização dos materiais na suspensão. Este problema é devido não apenas à grande área superficial desses pós, como também pela provável reação de rehidratação dos mesmos.

A quantidade ideal de defloculante foi definida após um estudo do comportamento da viscosidade das suspensões.

A barbotina foi homogeneizada em um moinho de bolas excêntrico (Figura 35) por 0,5h. Nas etapas III, IV e V devido ao maior teor de líquidos das suspensões com pós nanométricos e com álcool, estas foram vertidas em uma placa de gesso para acelerar a eliminação do líquido. O material obtido foi então aquecido em uma estufa a 70-75 °C por 2h. Depois de seco, o bloco cerâmico foi desagregado em almofariz para se obter um pó de granulometria inferior à peneira de malha 40 mesh (<420 µm).



Figura 35 – Moinho de bolas excêntrico.

3.2.2 Prensagem

A granulação do pó, para o processo de prensagem, consistiu na adição de 10 % de água destilada à qual, foi adicionado o ligante PVA1. A mistura foi realizada em um

almofariz e uma peneira de malha 25 mesh foi utilizada para uniformizar o granulado obtido.

A prensagem dos cdps, na etapa I, foi realizada em prensa hidráulica uniaxial de efeito duplo com pressões de 40, 60, 80, 100, 120, 140, 180 e 200 MPa, durante 30 s, utilizando um molde de aço inoxidável com uma área de $5 \times 40 \text{ mm}^2$ (Figura 36).



Figura 36 - Molde de aço inoxidável.

A prensagem isostática foi realizada em uma prensa tipo KIP 100E, Paul Weber (Figura 37), pertencente à Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE). A pressão utilizada foi de 300 MPa, em peças prensadas previamente com 40 MPa, acondicionadas em moldes flexíveis.



Figura 37 - Prensa isostática AMR – CTA (MARINS, 2008).

3.2.3 Tratamento térmico

As peças prensadas foram secas em estufa a 110 °C por 2h. Depois foram pré-sinterizadas a 1000 °C por 1h, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 400 °C e de 8 °C/min até 1000 °C. Estas taxas de aquecimento foram definidas porque ao material cerâmico não foi adicionado material orgânico fugitivo (como amido para formação de poros, que necessita taxas mais lentas durante sua queima), apenas meio de dispersão, defloculante e ligante.

A sinterização foi realizada a 1600 °C, com patamar de 1h. A taxa de aquecimento foi realizada em quatro estágios, visando uma rápida taxa de aquecimento no início, continuando depois mais branda, permitindo maior tempo para as reações de sinterização, conforme indicado na curva de sinterização exibida na Figura 38.

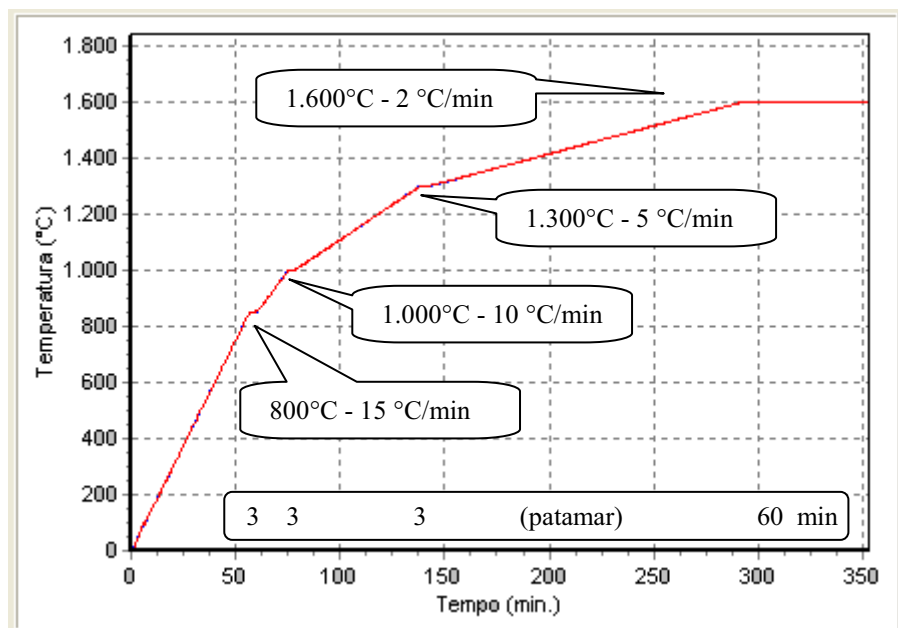


Figura 38 - Curva de sinterização indicando as taxas de aquecimento e patamar.

Na etapa V, os cdps foram sinterizados a 1650 °C por 1h utilizando os mesmos parâmetros da Figura 38. Outro lote foi sinterizado a 1650 °C por 3h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C e depois com 3 °C/min até 1650 °C, de modo a verificar a influência do tempo na sinterização da cerâmica obtida neste trabalho.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS CERÂMICAS OBTIDAS

3.3.1 Caracterização dos pós

3.3.1.1 Análise granulométrica da alumina moída

O pó moído de alumina foi investigado quanto à distribuição de tamanho de partículas empregando um granulômetro a laser CILAS, modelo 1064 com tempo de ultra-som de 60 segundos. O líquido utilizado foi água sem agente dispersante e a faixa de leitura foi de 0,04 a 500,00 μm / 100 Classes. Este ensaio foi realizado pela empresa MICRO SERVICE localizada em DIADEMA – SP.

O princípio desta técnica utiliza um feixe de luz colimado que incide sobre as partículas dispersas em meio líquido. Por meio de teorias de difração e métodos matemáticos, estima-se o tamanho das partículas. Este equipamento é composto basicamente de um reservatório acoplado a um ultra-som, lentes, um feixe de laser e lentes receptoras de imagem.

3.3.1.2 Análise termogravimétrica dos pós

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada em Banco de Análises Térmicas fabricado pela BP Engenharia. Esta técnica permite acompanhar o comportamento da massa, em função da temperatura e do tempo, de modo a se conhecer as temperaturas nas quais os processos de decomposição ocorrem. Desse modo, as curvas de variação de massa em função da temperatura obtida a partir de uma termobalança permitem se obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos estudados.

Antes do ensaio, os pós cerâmicos foram secos em estufa a 110 °C por 1h. As curvas termogravimétricas foram obtidas pelo aquecimento ao ar até 1000 °C, de aproximadamente 5 g de amostra a uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.1.3 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Entre as vantagens desta técnica estão a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos.

Essa técnica se baseia no fato que os cristais têm planos regulares e separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (4)$$

Sendo n um número inteiro, d a distância interplanar, θ o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda da radiação (ALBERS et al., 2002).

Os ensaios de raios X foram realizados em um difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XRD-6000 (Figura 39), com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, varredura de 2 °/min e faixa de varredura de 10 a 75°, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Universidade de São Paulo (USP) - Lorena.

Este ensaio foi realizado tanto para caracterizar os pós das matérias primas e o pó da mulita calcinada em diferentes temperaturas como também para os cdps obtidos por prensagem e sinterizados.



Figura 39 - Difratorômetro de raios X (SHIMADZU), USP- Lorena.

3.3.2 Caracterização das suspensões cerâmicas

3.3.2.1 Viscosidade

Diversas técnicas de processamento de materiais cerâmicos utilizam, em pelo menos uma de suas etapas, sólidos em suspensão. Em virtude disso é fundamental que suas propriedades reológicas, principalmente a viscosidade, sejam conhecidas e controladas, garantindo as características e a reprodutibilidade do processo (ALMEIDA, 2003; SALES et al., 2007).

As interações de pós cerâmicos suspensos em um meio líquido podem ser repulsivas ou atrativas, dependendo da superfície química particular do sistema pó-líquido. As forças de repulsão mantêm as partículas separadas e suspensas, enquanto que as forças de atração unem as partículas formando aglomerados que podem sedimentar na suspensão (ORTEGA et al., 1997; ALMEIDA, 2003).

Como a estrutura dos flocos aglomerados é aberta, grande quantidade de água é aprisionada em seu interior dificultando o escoamento da suspensão e aumentando drasticamente sua viscosidade (ORTEGA et al, 1997; PANDOLFELLI et al, 2000).

O controle reológico da suspensão pode ser obtido pela utilização de eletrólitos ou polímeros chamados defloculantes ou dispersantes, que adsorvidos sobre as partículas cerâmicas geram uma dupla camada elétrica com espessura tal que proporciona uma alta energia de repulsão, além da repulsão estérica devido à presença física das cadeias poliméricas, de modo que as forças de atração de Van der Waals são superadas, e o sistema, defloculado (ORTEGA et al., 1997; SALES et al., 2007)

Assim, a água aprisionada no interior dos flocos é liberada para promover o escoamento do material e a viscosidade cai sensivelmente. Isto proporciona uma microestrutura mais densa e homogênea, melhorando as propriedades mecânicas do produto (ORTEGA et al., 1997; PANDOLFELLI et al., 2000).

Atualmente, os defloculantes mais utilizados na dispersão de alumina são os poliacrilatos de amônio ou de sódio (ORTEGA et al., 1997; SALES et al., 2007).

As suspensões utilizadas para este ensaio foram as das etapas I, II e III, com a porcentagem de sólidos de 60, 50 e 25 vol%, respectivamente. Foram preparadas em um moinho de bolas tipo excêntrico, sendo misturadas por 30 minutos. As curvas de viscosidade foram levantadas em função da taxa de cisalhamento (velocidade de rotação do fuso) e da adição de defloculante em um viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+ Pro. As leituras foram realizadas a cada 10 segundos, com aumento da taxa de cisalhamento de 10 a 200 rpm, sendo então, reduzida de 200 a 10 rpm, a fim de se avaliar também, a influência do tempo na viscosidade das suspensões.

3.3.3 Caracterização dos corpos de prova

3.3.3.1 Contração e perda de massa

O conhecimento das alterações dimensionais, ou seja, da contração sofrida pelas cerâmicas durante todo o processamento é de vital importância para uma futura aplicação prática da peça conformada.

Foram feitas medidas dimensionais e de massa dos cdps verdes e depois de sinterizados, utilizando as seguintes equações:

$$\text{Contração} = \frac{ci - cf}{ci} 100 \quad (5)$$

$$\text{Perda de massa} = \frac{mi - mf}{mi} 100 \quad (6)$$

Sendo *ci* o comprimento inicial, *cf* o comprimento final, *mi* a massa inicial e *mf* a massa final, após a secagem e a sinterização, respectivamente.

3.3.3.2 Porosidade e densidade aparente

Para este ensaio, usou-se o método baseado no princípio de Arquimedes, que é usado para avaliar e comparar produtos que não são atacados por água, de acordo com a norma ASTM C20-00. Os resultados finais determinados neste ensaio foram: Porosidade e densidade aparente.

Inicialmente o corpo de prova é imerso em um recipiente com água destilada, e a temperatura é elevada até o ponto de ebulição, permanecendo durante 2h. Após o corpo de prova retornar à temperatura ambiente ele é “pesado” imerso em água destilada, obtendo-se a massa imersa. Em seguida o corpo de prova é retirado da água, procedendo-se nova medida, obtendo-se agora a massa úmida.

Por fim a amostra vai para a estufa a 110 °C durante 1h, a fim de evaporar o restante de água presente, quanto é medida novamente, obtendo-se a massa seca do corpo de prova. Assim, a porosidade aparente (P_{ap}), a densidade aparente (D_{ap}) e a densificação ou densidade relativa (D_r) do cdp, são obtidas utilizando as respectivas fórmulas apresentadas nas equações 7, 8 e 9, onde m_s é a massa seca, m_i é a massa imersa, m_u é a massa úmida e ρ é a densidade teórica do material.

$$P_{ap} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} 100 \quad (7)$$

$$D_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (8)$$

$$D_r = \frac{D_{ap}}{\rho} 100 \quad (9)$$

3.3.3.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

O ensaio geralmente usado para caracterizar as cerâmicas é o de flexão em três ou quatro pontos. Nesse teste, os corpos-de-prova podem assumir seção transversal circular, quadrada ou retangular. É um procedimento muito usado por ser de baixo custo e de execução rápida.

Para determinar a tensão de ruptura (σ), foi utilizada uma relação extraída da teoria da elasticidade e de acordo com a maioria dos textos técnicos (CALLISTER Jr. 1999; SHACKELFORD, 1992; PIORINO, 1990):

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{Q}{bh^2} (L - \ell) \quad (10)$$

onde, de acordo com o esquema apresentado na Figura 40, tem-se:

Q = carga aplicada

h = espessura da amostra

b = largura da amostra

L = vão maior

ℓ = vão menor

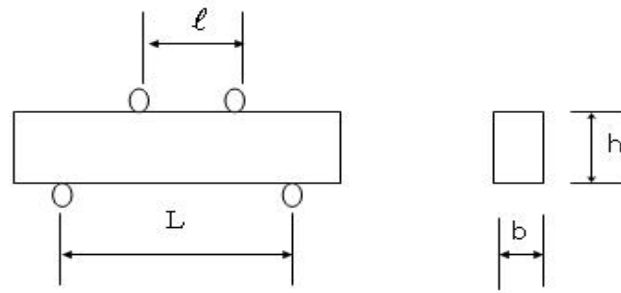


Figura 40- Esquema para o teste de flexão por quatro pontos.

Para a caracterização da resistência mecânica, usou-se o ensaio de flexão por 3 pontos, com um vão de 21 mm, realizado em uma máquina de ensaio universal SHIMADZU AG-X, com célula de carga de 10 kN, velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, pertencente ao Departamento de Materiais da UNESP - Guaratinguetá (Figura 41).



Figura 41- Equipamento para ensaios mecânicos (SHIMADZU).

3.3.3.4 Coeficiente de dilatação térmica linear

O ensaio para a determinação do coeficiente de dilatação térmica linear (α) foi realizado em um equipamento de dilatometria SII Extar 600 TMA/SS 6100 Seiko, pertencente ao Departamento de Materiais da UNESP – Guaratinguetá. Os cdps

prismáticos de 32,0 mm² de área por 18,7 mm de comprimento, foram aquecidos a 0,5 °C/min de 20 °C a 600 °C.

A dilatação térmica linear, segundo a norma ASTM C 1470 - 06, foi calculada pela expressão:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_o \cdot \Delta T} \quad (11)$$

Onde:

ΔL = Incremento de comprimento do corpo de prova (μm)

α = Coeficiente de dilatação térmica linear (μm/m °C)

L_o = comprimento do corpo de prova (m)

ΔT = Incremento de temperatura (°C)

A expansão térmica da mulita é anisotrópica e seu coeficiente de dilatação térmica linear é de 4,5 μm/m °C normal ao eixo c e de 5,7 μm/m °C paralelo ao eixo c (BARSOUM, 2003). No entanto, os materiais de mulita apresentam em geral, uma estrutura policristalina com grãos orientados em todas as direções tendo, para esses casos, valores tabelados de α iguais a 5 μm/m °C (20 a 500 °C) e 5,3 μm/m °C (em torno de 1.000 °C) (MATWEB, 2009).

3.3.3.5 Microscopia óptica

A verificação da microestrutura é de vital importância para o conhecimento da eficiência da sinterização bem como da presença de poros e fases responsáveis pelas características físicas dos corpos cerâmicos formados.

A preparação das cerâmicas para a análise microscópica consistiu inicialmente no corte, lixamento (lixa de granas 400, 600, 1000 e 1200) e polimento (pastas diamante de 6 e 1 μm). Depois, as amostras foram submetidas a um ataque termo-químico com KOH-NaOH (hidróxido de potássio – hidróxido de sódio), na proporção de 1:1,

conforme trabalho de Silva e colaboradores (2004). A temperatura de 300 °C por 10 minutos, foi definida após um teste com vários cdps, submetidos ao ataque em temperaturas de 200 a 400 °C. Para melhor caracterizar as principais cerâmicas obtidas, um segundo lote foi preparado e tratado a 250 °C por 10 minutos.

A observação microscópica e captura das imagens foi realizada em um microscópio óptico Nikon Epiphot 200 acoplado uma câmera digital Zeiss, modelo AxioCam ICc3, pertencente ao Departamento de Materiais da UNESP - Guaratinguetá.

3.3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que apresenta uma boa condição de análise qualitativa das amostras.

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ou “*scanning electron microscope*” (SEM), a área a ser examinada é irradiada por um feixe de elétrons finamente focalizado, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura através da superfície da amostra.

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, entre outros, podem ser elétrons retro espalhados (retro-espalhamento- “*backscattered*”) ou elétrons secundários (GOLDSTEIN et al., 1992).

Uma parte das imagens, após a metalização da superfície das amostras com carbono, foi obtida no microscópio eletrônico modelo LEO 435 VPi, pertencente ao laboratório da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE).

Um segundo lote de amostras, após metalização da superfície com ouro, foi obtida no microscópio JEOL, modelo JSM-5310, pertencente ao laboratório LAS – INPE.

4. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, inicialmente da caracterização das matérias-primas e então, as análises das cerâmicas de mulita segundo as etapas de I a V.

4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Análise granulométrica da alumina A-1000 SG moída

Na tabela 14 mostra-se os dados obtidos do ensaio da granulometria da alumina moída e os dados da alumina fornecida, para comparação. No gráfico da Figura 42, encontra-se a distribuição de tamanhos e a linha de valores cumulativos deste ensaio.

Tabela 14- Granulometria da alumina A-1000 SG.

Tamanho de partículas - Cilas	Valor (μm)	
	Fornecida	Moída
D 10	0,4	0,1
D 50	0,7	0,5
D 90	2,0	1,0
D 100	6,0	4,0

Pode-se observar que a moagem realizada produziu uma redução no tamanho de grãos da alumina, diminuindo seu valor médio D_{50} de 0,7 para 0,5 μm . A distribuição dos tamanhos de grãos manteve o comportamento unimodal (Gaussiano) do pó de partida, com maior quantidade de grãos centrada no valor médio.

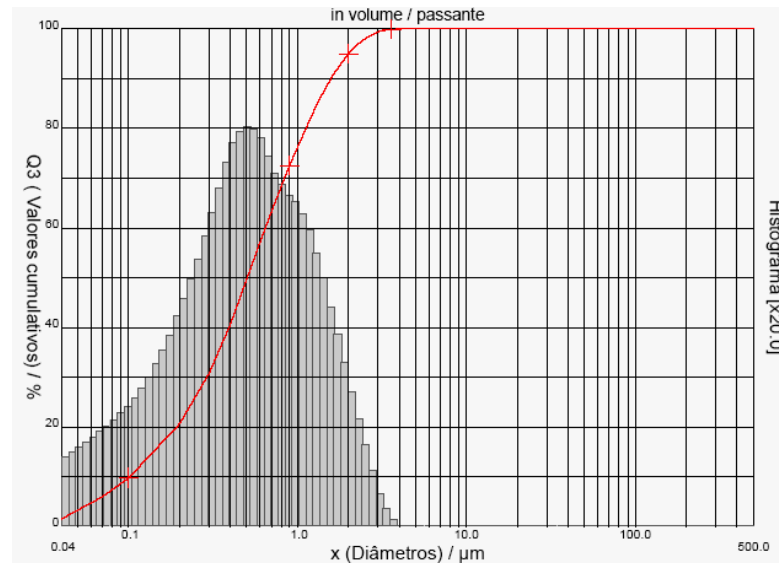


Figura 42 – Distribuição de tamanho de partículas da alumina moída (por Cilas).

4.1.2 Análise termogravimétrica do ácido silícico leve e do aerosil 380[®]

As Figuras 43 e 44 mostram, respectivamente, os resultados da análise termogravimétrica do ácido silícico leve e do aerosil 380[®].



Figura 43 – Análise termogravimétrica do ácido silícico leve.

Observa-se no gráfico da Figura 43, que a maior perda de massa, de 4,57 %, ocorre até os 112 °C e pode ser atribuída basicamente à eliminação de água adsorvida superficialmente no pó. Em seguida ocorre uma perda de massa de 1,43 % até os 180 °C e continua menos intensa até cerca de 520 °C, com 1,13 %, podendo ser atribuída à desidratação do ácido silícico leve. Com uma perda total de 7,93 %, o material permanece estável em uma ampla faixa de temperatura, entre 520 e 950 °C. Este resultado está de acordo com as especificações do produto (Tabela 8) em que a perda ao fogo é menor que 8,5 % quando aquecido a 900 °C por 2h.

Ao longo da análise ocorreram oscilações (aparentes ganhos de massa) que podem ser atribuídos a ruídos do equipamento.

Com base neste ensaio, a temperatura de calcinação do ácido silícico leve, para conversão de sua forma hidratada em sílica estável, foi definida em 650 °C, por 1h.

Da mesma forma que o ácido silícico leve, porém em maior quantidade, cerca de 15 %, observa-se, no gráfico da Figura 44, que a maior perda de massa do aerosil 380[®] ocorre até os 200 °C e pode ser atribuída basicamente à eliminação de água adsorvida superficialmente no pó. Em seguida ocorre uma perda de massa gradual e menos intensa até cerca de 790 °C com 7,14 % e que pode ser atribuída à conversão do aerosil 380[®] em sílica estável.



Figura 44 – Análise termogravimétrica do aerosil 380[®].

A faixa de estabilidade do aerosil 380[®] é menor que a do ácido silícico leve e ocorre a temperaturas mais altas, entre 790 e 960 °C.

A perda total de 23,02 %, obtida neste ensaio, não está de acordo com as especificações do produto (Tabela 9) em que a perda de umidade é menor que 2,0 % e a perda ao fogo é menor que 2,5 % quando aquecido a 1000 °C por 2h.

Com base neste ensaio, a temperatura de calcinação do aerosil 380[®], para conversão de sua forma hidratada em sílica estável, foi definida em 850 °C, por 1h.

Foi observado que os materiais resultantes deste ensaio termogravimétrico, depois de calcinados a 1000 °C, apresentaram-se sob a forma de agregados, indicando formação de união entre algumas partículas de sílica.

Resultado semelhante foi obtido por Brito (2005), que ao calcinar aerosil 380[®] a 1050 °C, obteve um material na forma de agregados bastante duros, necessitando ser cominuído em uma etapa de moagem mais agressiva.

4.1.3 Difração de raios X

Nas Figuras 45 e 46 estão dispostos os difratogramas das amostras de pó de alumina, quartzo, aerosil 380[®] e ácido silícico leve, juntamente com as indicações dos padrões da alumina (JCPDS 81-2267), quartzo (JCPDS 85-0865), cristobalita (JCPDS 04-0379) e mulita (JCPDS 06-0258).

Observa-se nos difratogramas da Figura 45, a alta cristalinidade e pureza dos materiais utilizados neste trabalho. Apesar do baixo teor de quartzo como impureza na alumina (0,03 % - Tabela 4), sua presença é detectada no difratograma da alumina.

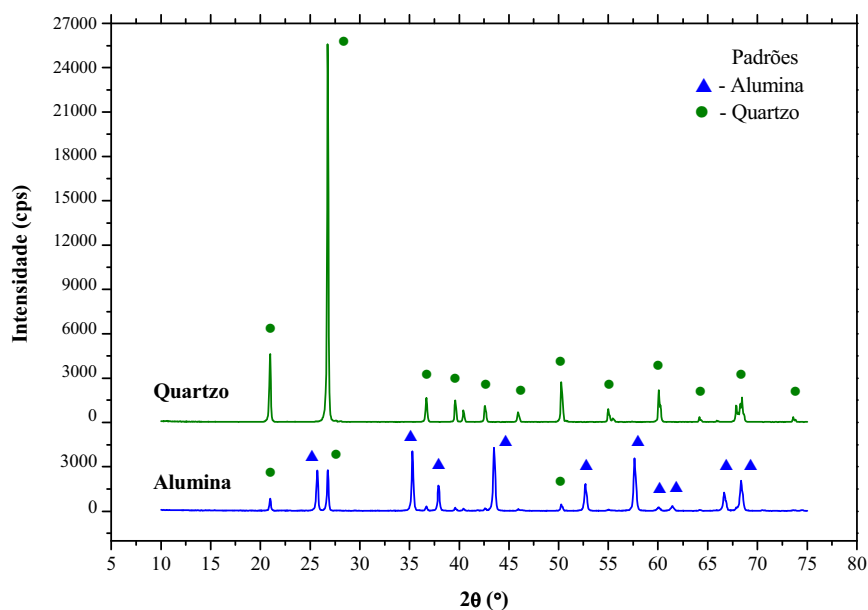


Figura 45 – Difratoograma de raios X do quartzo e da alumina.

Pode-se observar que os difratogramas dos pós calcinados de aerosil 380[®] e de ácido silícico leve (Figura 46) apresentam uma estrutura amorfa muito semelhante e, embora tenham uma elevação próxima a 22°, correspondente à fase cristalina cristobalita, não é possível neste ensaio confirmar a presença desta fase cristalina, mesmo que em pequena quantidade.

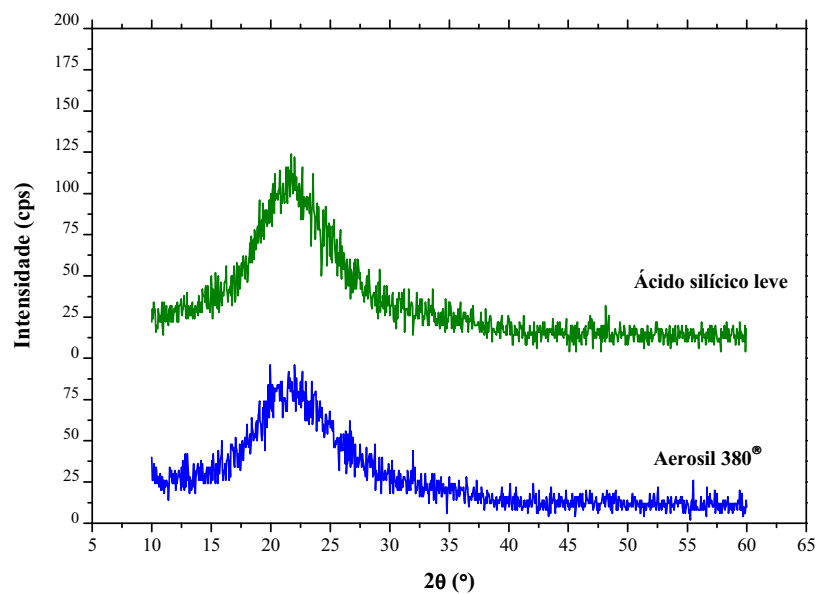


Figura 46 – Difratoograma de raios X do aerosil 380[®] e do ácido silícico leve calcinados.

Nas Figuras de 47 a 49 estão dispostos os difratogramas das misturas de pós de alumina com quartzo, e de alumina moída com aerosil 380[®] e com ácido silícico leve, tratados termicamente nas temperaturas de 1200, 1450 e 1600 °C, juntamente com as indicações dos padrões da alumina (JCPDS 81-2267), quartzo (JCPDS 85-0865), cristobalita (JCPDS 04-0379) e mulita (JCPDS 06-0258).

Como os ensaios de difração de raio X foram realizados no mesmo equipamento e sob as mesmas condições de operação, é possível comparar os difratogramas e inferir sobre o progresso da reação de formação da mulita em função das variações realizadas no processamento.

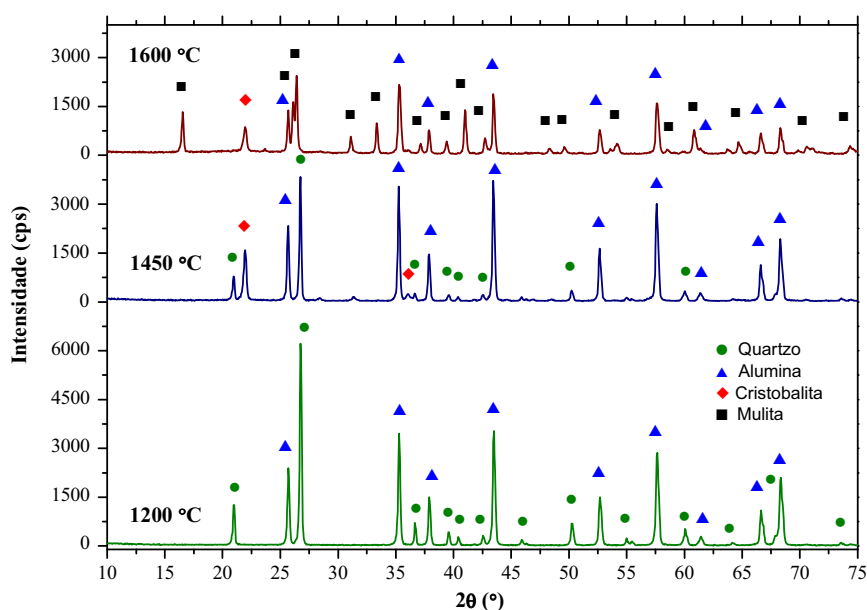


Figura 47 – Difratogramas de raios X das amostras dos pós de alumina com quartzo.

Com base nos trabalhos de Kong e colaboradores (2004) e de Kleebe e colaboradores (2001), que utilizaram amostras obtidas por prensagem, observa-se que os difratogramas da Figura 47, das misturas de pós micrométricos, mostram a sequência normal de formação da mulita. Até 1200 °C a amostra consiste basicamente nos óxidos precursores com redução na intensidade dos picos de quartzo devido a formação de fase líquida. A 1450 °C os picos referentes ao quartzo são significativamente reduzidos e surgem picos referentes à cristobalita, indicando a transformação da sílica de uma fase em outra. A 1600 °C o teor de cristobalita e alumina diminuem e uma quantidade significativa de mulita é observada.

A presença de picos de alumina e cristobalita após a sinterização indica que a formação de mulita não foi completa. Contudo, vale ressaltar que o material desses ensaios se encontra na forma de pó o que reduz os pontos de contato entre as partículas e o patamar de sinterização foi de apenas 1h, quando normalmente se utilizam tempos maiores, como de 4h no trabalho de Kong e colaboradores (2004).

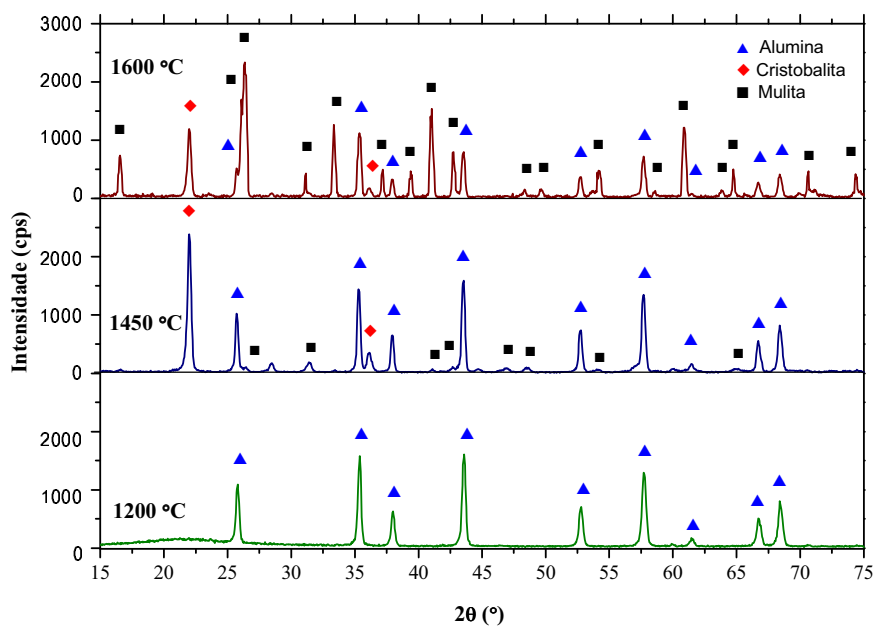


Figura 48 – Difratomogramas de raios X dos pós nanométricos de alumina moída com ácido silícico leve.

Os difratogramas das Figuras 48 e 49, das misturas de pós nanométricos, mostram que até 1200 °C a amostra consiste basicamente nos óxidos precursores de alumina na Figura 48 e de alumina e cristobalita na Figura 49. Comparado ao difratograma de pó micrométrico (Figura 47), observa-se uma redução na intensidade dos picos de alumina. A 1450 °C o teor de cristobalita aumenta significativamente e, ao contrário da amostra de pó micrométrico, já ocorre a formação de mulita. A 1600 °C o teor de cristobalita e alumina diminuem e uma quantidade expressiva de mulita é observada.

Como ocorreu com o pó micrométrico, a presença de picos de alumina e cristobalita após a sinterização indica que a formação de mulita não foi completa.

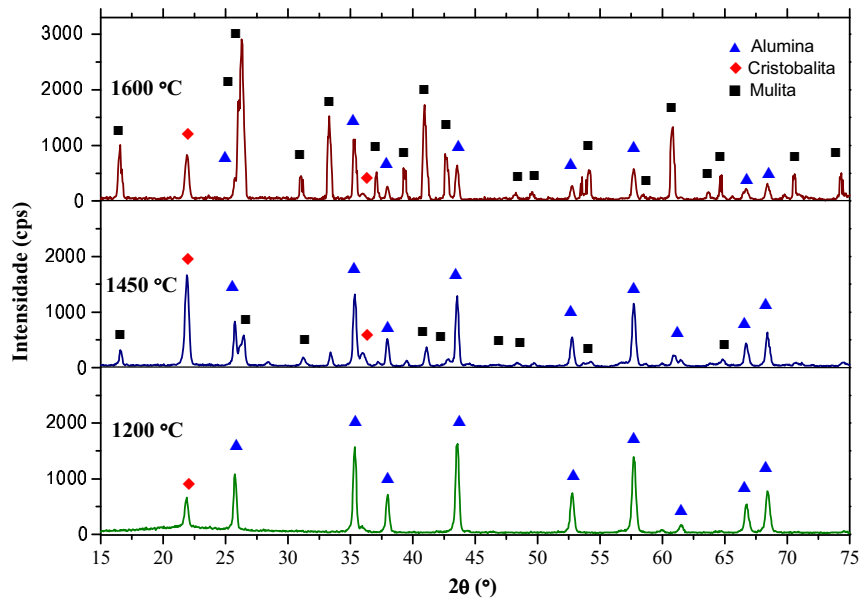


Figura 49 – Difrátogramas de raios X dos pós nanométricos de alumina moída com aerosil 380[®]

Os difratogramas dos pós de alumina com ácido silícico leve e aerosil 380[®] foram sobrepostos na Figura 50 (sendo o segundo deslocado em 0,25°), na região mais significativa (entre 14 a 36°) para facilitar a comparação.

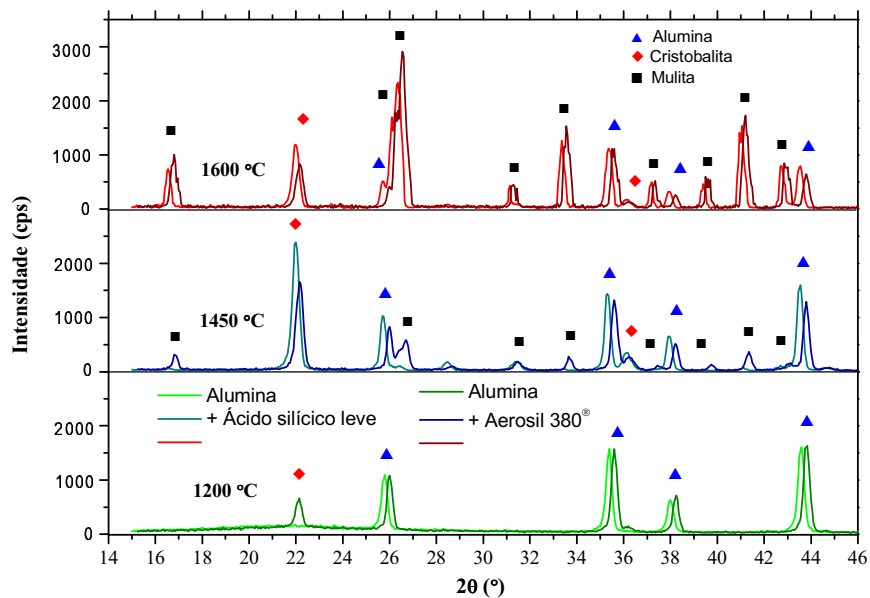


Figura 50 – Comparação dos difratogramas de raios X dos pós de alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®].

Observa-se que a 1200 °C a amostra com aerosil 380[®] apresenta cristobalita enquanto a amostra com ácido silícico leve só irá exibi-la a 1450 °C e em maior intensidade. A 1600 °C os picos de cristobalita são reduzidos, indicando seu consumo para formação de mulita. A 1450 °C e a 1600 °C as amostras com aerosil 380[®] apresentam picos mais intensos de mulita. Esses resultados indicam que a formação de mulita foi mais significativa nas amostras com aerosil 380[®].

4.2 RESULTADOS DO ENSAIO COM AS SUSPENSÕES CERÂMICAS

4.2.1 Viscosidade

As curvas de viscosidade foram levantadas em função da taxa de cisalhamento e variando o teor de defloculante, para cada suspensão utilizada neste trabalho, referentes às etapas I, II e III, com a porcentagem de sólidos de 60, 50 e 25 vol%.

As curvas de viscosidade apresentaram um comportamento pseudoplástico, ou seja, uma queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Este efeito foi mais significativo para baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 60 rpm) e em suspensões com menor teor de defloculante, como mostram as curvas de viscosidade da Figura 51, da suspensão preparada com 60 vol% de sólidos (etapa I).

As suspensões apresentaram também um comportamento tixotrópico, devido à diminuição da viscosidade com o tempo, sendo registrado pelo distanciamento entre as curvas de avanço e retorno (durante as leituras com aumento e redução da taxa de cisalhamento) nas leituras de viscosidade (indicado pelas setas na Figura 51).

O defloculante foi utilizado em gotas (como fornecido) sendo informado em termos de miligrama de defloculante por grama de material (mg/g mat), ou seja, de barbotina.

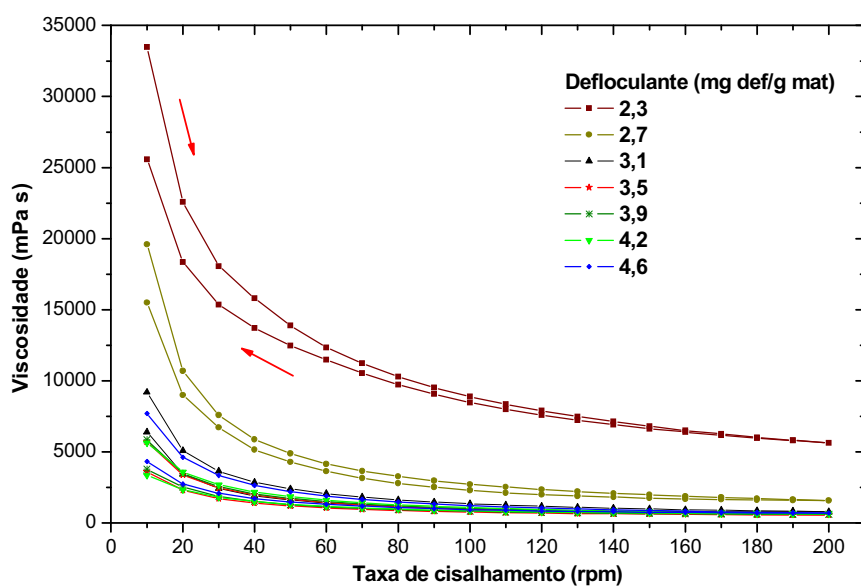


Figura 51- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (60 vol%).

A adição de defloculante produziu uma queda na viscosidade, sendo mais significativa para as primeiras adições do defloculante e em taxas de cisalhamento mais baixas (menores de 40 rpm). Novas adições produziram menor efeito sobre a viscosidade, até que, um excesso de defloculante, começou a elevar a viscosidade da suspensão, como mostram mais claramente os gráfico das Figuras 52 e 53.

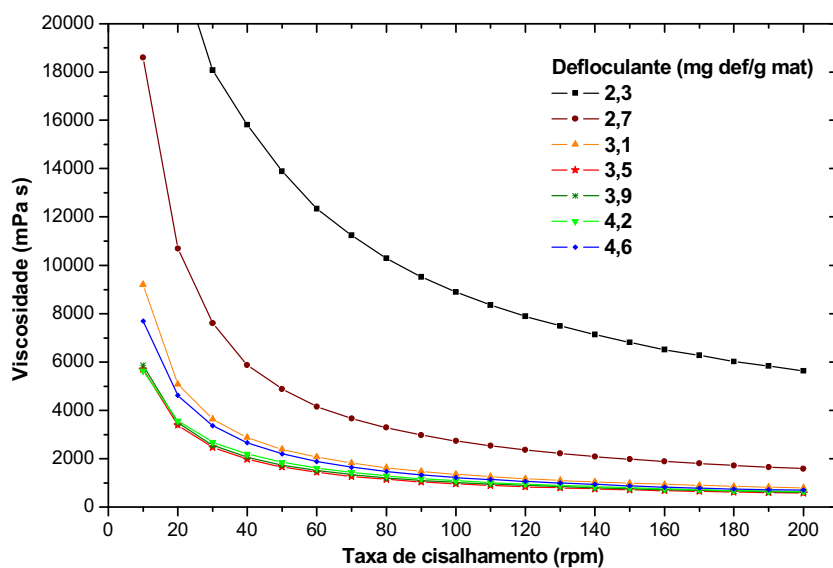


Figura 52- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, simplificado.

Na Figura 53 pode ser observado que, em todas as taxas de cisalhamento, a viscosidade da suspensão diminui até a adição de 3,5 mg de defloculante/g de material. Assim, este valor foi definido como a quantidade ótima de defloculante a ser utilizado.

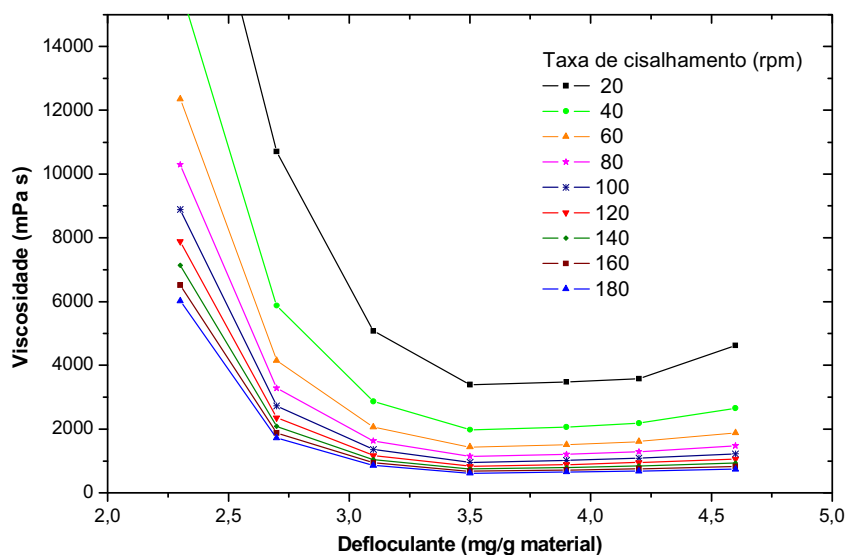


Figura 53- Curvas de defloculação da suspensão com 60 vol% de sólidos.

As curvas de viscosidade das demais suspensões são exibidas na Figura 54.

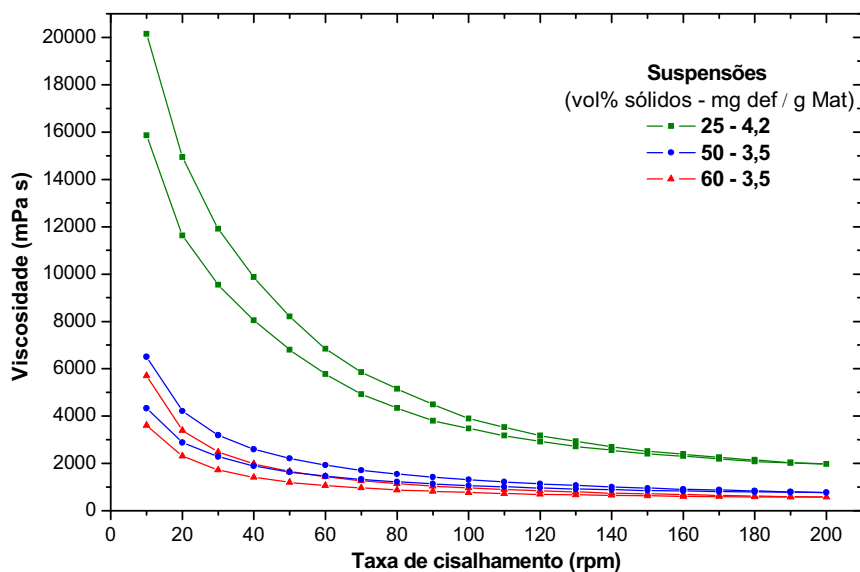


Figura 54- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das suspensões defloculadas.

Observa-se nas curvas de viscosidade da Figura 54 que a suspensão com 50 vol% de sólidos contendo 1,0 % de CaO (etapa II) apresentou uma viscosidade um pouco maior que a suspensão com 60 vol% de sólidos (etapa I). Por sua vez, as suspensões com 25 vol% de sólidos, contendo ácido silícico leve e aerosil 380[®] (etapa III), apresentaram um comportamento muito semelhante com uma viscosidade bem maior, com uma quantidade ótima de defloculante também maior, de 4,2 mg/g de material.

A viscosidade das suspensões preparadas com álcool (etapas IV e V) não foi realizada, utilizando-se um excesso de álcool para a homogeneização das mesmas.

4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS CERÂMICAS DE MULITA

4.3.1 Etapa I: Pressão de prensagem

4.3.1.1 Contração e perda de massa

Na Tabela 15 apresenta-se os valores médios das medições de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 cdp para cada condição de prensagem, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo) prensados com pressões uniaxiais variando de 40 a 200 MPa e pressão isostática de 300 MPa, sinterizados a 1600 °C por 1h.

Observa-se que os resultados contidos na Tabela 15 apresentam praticamente os mesmos valores, com exceção da contração, que foi maior nos cdps prensados isostaticamente. A variação na pressão de prensagem uniaxial não produziu efeito significativo na contração dos cdps, enquanto que a prensagem isostática de 300 MPa, garantiu maior compactação e, com isso, maior proximidade entre as partículas, resultando em maior contração. Normalmente a prensagem elimina apenas os vazios entre os grãos do pó mas, provavelmente, essa alta pressão utilizada, produziu quebras na granulação do pó, eliminando vazios intragranulares e, desse modo, resultando em maior contração.

Tabela 15 – Contração linear e perda de massa - Etapa I.

Pressão (MPa)	Contração linear (%)	Perda de massa (%)
40	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
60	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
80	5,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1
100	5,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1
120	5,1 ± 0,1	1,8 ± 0,0
140	5,1 ± 0,1	1,8 ± 0,0
160	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
180	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
200	5,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1
300	7,4 ± 0,2	1,8 ± 0,0

Os resultados da análise da perda de massa mostram que os valores obtidos são baixos e similares. Isso já era esperado, uma vez que os cdps foram obtidos de uma mesma composição, e que não foram utilizados aditivos, que poderiam produzir alterações na volatilização do material.

4.3.1.2 Porosidade e densidade aparente

Na Tabela 16 apresenta-se os valores médios das medições de porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}), realizadas em 10 cdps para cada condição de prensagem, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo), sinterizados a 1600 °C por 1h.

Os resultados na Tabela 16 mostram que a densidade aparente aumenta em função da pressão de prensagem.

Tabela 16 – Porosidade e densidade aparente - Etapa I.

Pressão (MPa)	P_{ap} (%)	D_{ap} (g/cm³)
40	16,81 ± 0,8	2,49 ± 0,03
60	15,99 ± 0,6	2,51 ± 0,02
80	13,81 ± 0,4	2,54 ± 0,02
100	13,24 ± 0,7	2,56 ± 0,03
120	12,58 ± 0,6	2,57 ± 0,01
140	12,32 ± 0,5	2,59 ± 0,01
160	12,10 ± 0,4	2,62 ± 0,01
180	11,84 ± 0,5	2,63 ± 0,01
200	11,25 ± 0,4	2,63 ± 0,01
300	10,26 ± 0,5	2,64 ± 0,02

No gráfico da Figura 55, observa-se mais claramente, que a variação na densidade aparente em função da variação da pressão de prensagem é mais significativa entre 40 a 160 MPa.

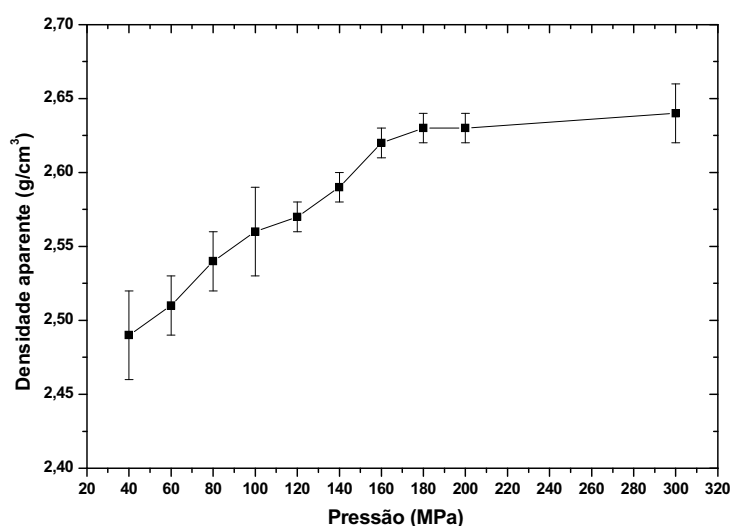


Figura 55- Densidade aparente em função do aumento da pressão de prensagem.

4.3.1.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

Na Tabela 17 apresenta-se os valores da resistência média e o desvio padrão de 10 peças para cada condição de prensagem, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo) sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 17 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa I.

Pressão (MPa)	Resistência média (MPa)
40	54 ± 4,9
60	56 ± 4,3
80	59 ± 5,0
100	61 ± 5,2
120	63 ± 5,2
140	70 ± 4,5
160	75 ± 4,0
180	87 ± 5,2
200	95 ± 5,1
300	103 ± 4,7

Pode-se observar que o aumento na resistência mecânica em função da variação da pressão de prensagem é mais significativo nas amostras prensadas entre 120 e 200 MPa.

O gráfico da Figura 56 permite melhor visualização do comportamento da resistência mecânica em função do aumento da pressão de prensagem.

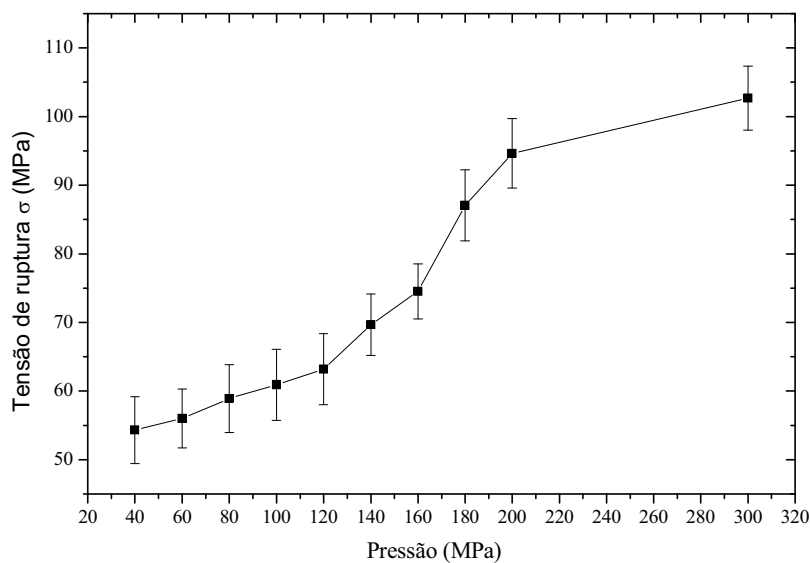


Figura 56 - Resistência mecânica em função da pressão de prensagem.

4.3.1.4 Difração de raios X

Na Figura 57 estão dispostos os difratogramas referentes ao ensaio por raios X de alguns dos cdps do teste de prensagem, sinterizados a 1600 °C, juntamente com as indicações dos padrões da alumina (JCPDS 81-2267) e da mulita (JCPDS 06-0258).

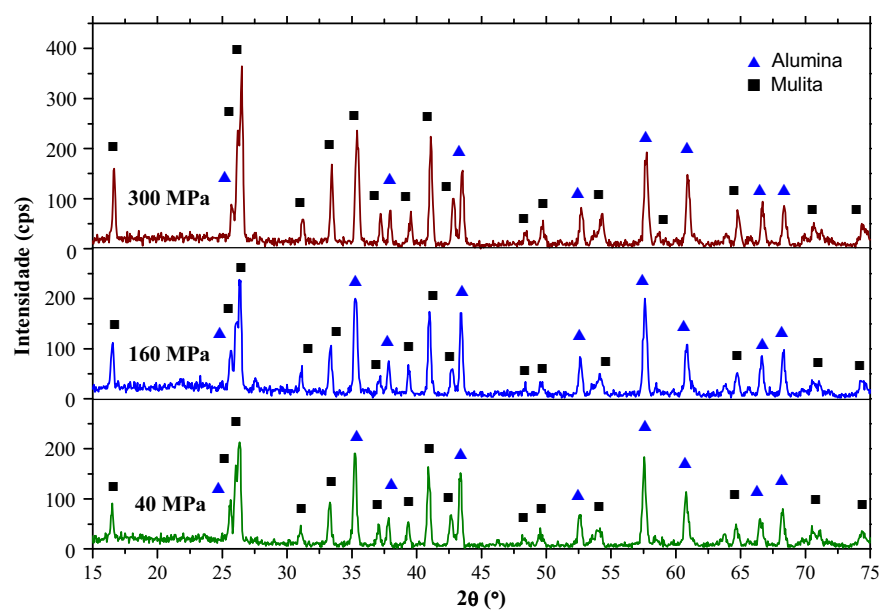


Figura 57 - Difratogramas resultantes da variação da pressão de prensagem.

Os difratogramas da Figura 57 mostram o aumento dos picos referentes à mulita em função do aumento da pressão de prensagem, indicando uma melhora na formação da mulita. O efeito do aumento na compactação fica ainda mais evidente quando esses resultados são comparados com os pós calcinados a 1600 °C, exibidos na Figura 47.

Apesar dessas amostras resultarem em picos intensos referentes à mulita e da ausência da cristobalita (pico próximo a 22,0°), a presença de picos referentes à alumina indicam que a formação de mulita não foi completa.

O teor de mulita obtido poderia ser quantificado utilizando-se um padrão interno como o silício ou flúor. Neste trabalho o padrão interno não foi utilizado, deixando-se esta opção para um próximo estágio, depois da avaliação das condições de processamento. No entanto, uma vez que foram mantidas as condições e procedimentos de realização desses ensaios de difração de raios X, comparações semi-quantitativas podem ser feitas relacionando a intensidade dos picos, com a formação parcial de mulita. Vale lembrar que quando a formação de mulita não é completa, a presença de alumina, de fase vítrea de sílica ou ainda de fases de mulita não estequiométrica, alteram as propriedades do material obtido.

Para facilitar a comparação, os difratogramas da Figura 57 foram sobrepostos na Figura 58 na região mais significativa, entre 15 a 35° (sendo deslocados em 0,25° e 0,50°).

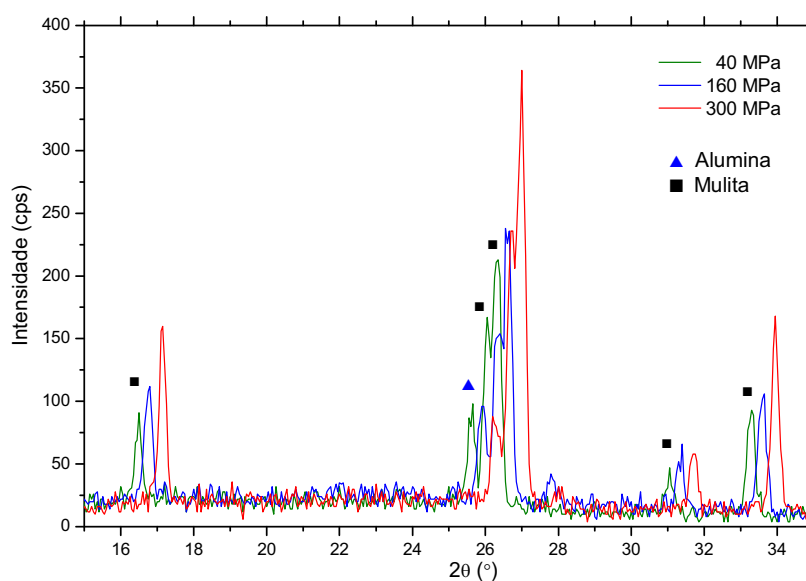


Figura 58 – Sobreposição dos difratogramas resultantes da variação da pressão de prensagem.

O difratograma da amostra prensada com 300 MPa é exibido isoladamente na Figura 59 de modo a melhor visualizar o resultado obtido e poder comparar com o resultado obtido por Campos (2002), de um pó de mulita praticamente puro obtido de um xerogel contendo íons de alumínio e silício na composição estequiométrica de mulita 3:2 e calcinado a 1400 °C por 120h (Figura 60).

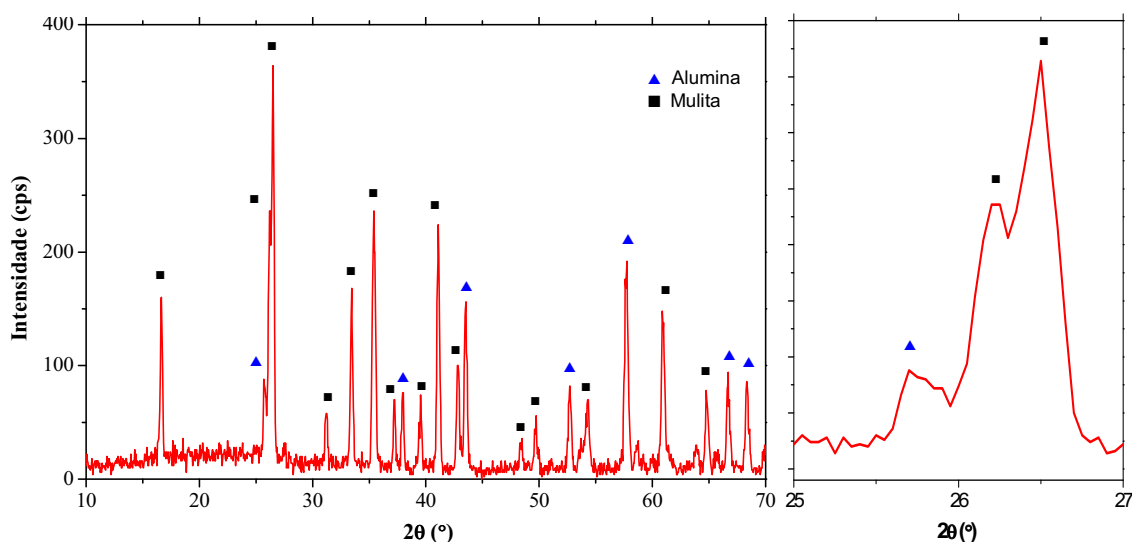


Figura 59 - Difratograma da amostra prensada com 300 MPa.

Pode-se verificar ainda que os difratogramas obtidos neste trabalho são característicos da fase cristalina mulita ortorrômica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), devido ao desdobramento do pico próximo a 26,5 °, exibido no detalhe do difratograma da Figura 59.

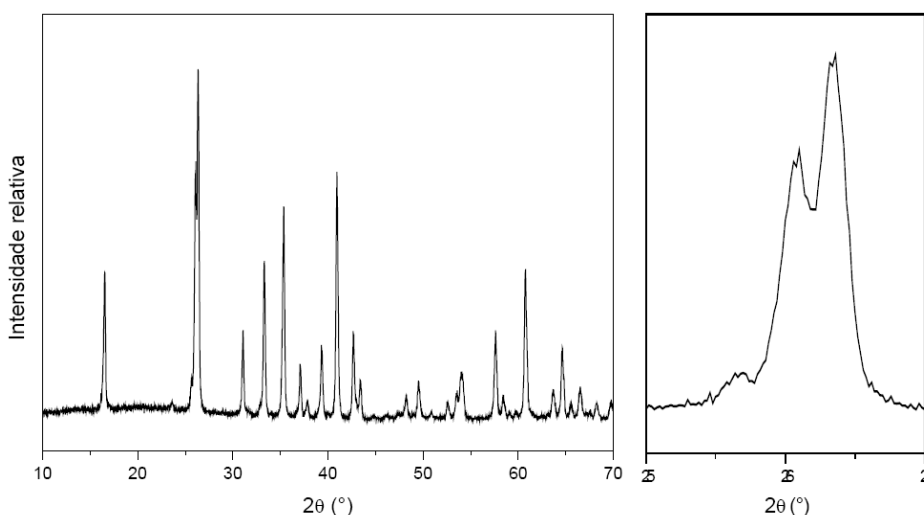


Figura 60 – Difratograma de núcleos de mulita obtidos do xerogel (CAMPOS, 2002).

De modo a facilitar a avaliação com o trabalho de Campos (2002), mesmo que aproximada, foi feita a sobreposição dos difratogramas das Figuras 59 e 60, da amostra obtida com 300 MPa e da amostra obtida por Campos (2002). Neste caso porém, tratando-se de um ensaio realizado em outro equipamento e em condições desconhecidas, a comparação só pode ser feita em caráter qualitativo.

Pode-se verificar na Figura 61 que a intensidade e proporcionalidade dos picos referentes à mulita são próximos e que os principais picos referentes à alumina da amostra prensada com 300 MPa, possuem maior intensidade que a amostra obtida do xerogel, indicando assim, a incompleta formação de mulita.

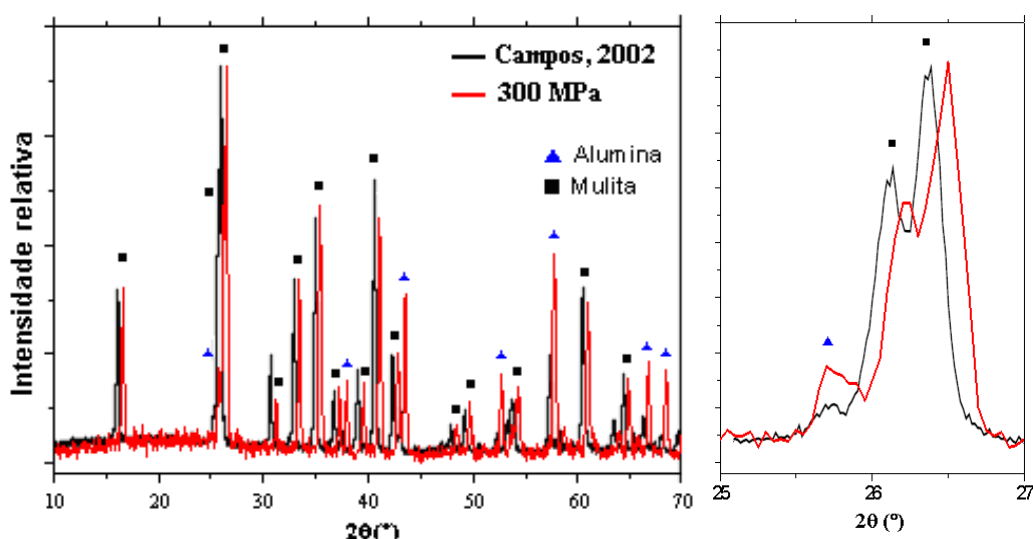


Figura 61 – Difratograma sobrepostos da mulita obtida por Campos (2002), e obtida com 300 MPa.

Com base nestas observações e no trabalho de Kleebe e colaboradores (2001), podemos verificar que a sinterização dos cdps de mulita, nas condições submetidas neste trabalho, seguiu um mecanismo intermediário de conversão, pois resultou melhor que o sistema de partículas grossas, mas ainda inferior ao de partículas finas.

Possivelmente o aumento da temperatura e/ou do tempo de sinterização poderia aumentar a taxa de formação de mulita. Porém, no trabalho realizado por Herculano (2007), de obtenção de mulita (3:2) a partir de alumina e sílica obtida a partir da casca de arroz purificada, a sinterização realizada a 1650 °C por 4h não foi suficiente para garantir bons resultados.

No difratograma da Figura 62 a presença de picos de cristobalita (C) e alumina (A), são indicativos da formação de mulita incompleta, cujos picos de mulita (M) possuem pequena intensidade. “Si” refere-se ao Silício adicionado como padrão interno.

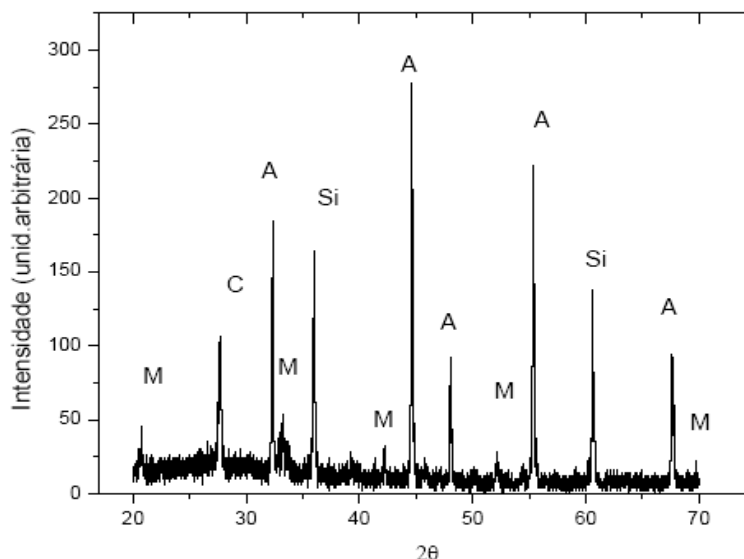


Figura 62 – Difratograma de mulita obtida com sílica de casca de arroz.
(HERCULANO, 2007)

Segundo a autora, o processo de homogeneização em moinho de disco orbital por 0,5h, a calcinação da mistura dos pós a 1100 °C por 4h e a alta porosidade das partículas de sílica amorfa utilizada, contribuíram para a baixa eficiência alcançada. Somente depois de re-sinterizar o material por mais 4h foi possível alcançar um teor de mulita maior que 75 % e sem a presença de cristobalita, embora com quase 20 % de alumina como segunda fase.

Com base nestas informações, optou-se por testar inicialmente o uso de aditivos e outras condições de processamento para posteriormente analisar os efeitos no aumento da temperatura e/ou do tempo de sinterização.

4.3.2 Etapa II: Aditivos de sinterização

4.3.2.1 Contração e perda de massa

Na Tabela 18 apresenta-se os valores médios das medições de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 peças para cada condição, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo) com 0,5 e 1,0 % de aditivos, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 18 – Contração linear e perda de massa - Etapa II.

Aditivos (%)	Contração linear (%)	Perda de massa (%)
0,5 - Y ₂ O ₃	5,5 ± 0,2	3,3 ± 0,1
1,0 - Y ₂ O ₃	4,7 ± 0,2	3,4 ± 0,1
0,5 - CaO	5,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1
1,0 - CaO	7,9 ± 0,1	3,8 ± 0,1
0,5 - MgO	5,8 ± 0,1	3,5 ± 0,1
1,0 - MgO	6,2 ± 0,1	3,9 ± 0,1
Sem aditivo	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Os resultados da Tabela 18 mostram que a contração nas amostras com aditivos foi um pouco maior, comparada com aquelas sem aditivos e mais significativas naquelas com 1,0 % de CaO e MgO. O aumento do teor de aditivo na amostra de Y₂O₃ resultou em menor contração, inclusive daquelas sem aditivos.

De modo geral, a perda de massa das amostras com aditivo foi aproximadamente o dobro daquelas sem aditivos. Esta diferença ocorreu praticamente na pré-sinterização e foi mais significativa nas amostras com maior teor de aditivo e para o MgO.

Parte deste aumento na perda de massa, conforme argumentos de Galassi e colaboradores (1999), pode ser explicado pela presença de íons positivos, de caráter básico, na estrutura das partículas em suspensão, dando origem a fenômenos de

adsorção na superfície da mulita negativamente carregada, com a consequente formação de aglomerados e maior aprisionamento de água, mesmo com adição de defloculantes. Esta água adsorvida então, passa a ser eliminada na pré-sinterização.

4.3.2.2 Porosidade e densidade aparente

Na Tabela 19 apresenta-se os valores médios das medições de porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}), realizadas em 10 peças para cada condição, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo) com 0,5 e 1,0 % de aditivos, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 19 – Porosidade e densidade aparente - Etapa II.

Aditivos (%)	P_{ap} (%)	D_{ap} (g/cm³)
0,5 - Y ₂ O ₃	3,37 ± 0,3	2,65 ± 0,01
1,0 - Y ₂ O ₃	3,87 ± 0,3	2,46 ± 0,01
0,5 - CaO	2,75 ± 0,5	2,49 ± 0,01
1,0 - CaO	3,49 ± 0,5	2,75 ± 0,01
0,5 - MgO	2,87 ± 0,3	2,63 ± 0,02
1,0 - MgO	3,09 ± 0,5	2,64 ± 0,02
Sem aditivo	12,10 ± 0,4	2,62 ± 0,01

A porosidade aparente das amostras com aditivos foi cerca de 4 vezes menor em relação às amostras sem aditivos. Entre as amostras com aditivos, embora o aumento no teor de aditivos tenha aumentado a contração, com exceção do Y₂O₃, o aumento também na porosidade aparente pode ser um indicativo da formação de aglomerados devido a dificuldade em deflocular uma suspensão cerâmica contendo estes óxidos.

Observa-se pelos resultados da Tabela 19 e, mais claramente no gráfico da Figura 63, que a densidade aparente produzida com o MgO foi ligeiramente superior à amostra sem aditivos e pouca variação sofreu em função do aumento de seu teor.

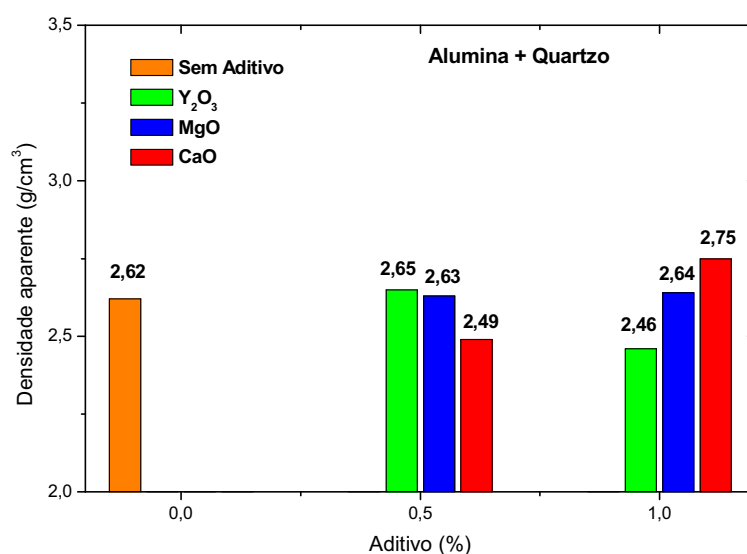


Figura 63 - Densidade aparente em função do tipo e teor de aditivo.

Os outros aditivos produziram efeitos mais significativos. A densidade aparente aumentou em função do aumento do teor de CaO e diminuiu com o aumento do teor de Y₂O₃. Como o tipo e o teor desses óxidos afetam a estabilidade das suspensões cerâmicas, esses resultados podem ter sido influenciados pela presença de aglomerados na suspensão ou ainda pelo processo de granulação do pó realizado no almofariz que, apesar de todos os cuidados que possam ser tomados, apresenta limitações. O processo de granulação por *spray dry* apresenta significativas vantagens e seria mais indicado para a preparação de pós para prensagem. Contudo, essa técnica não foi utilizada devido às limitações da pequena quantidade de material utilizada em cada etapa deste trabalho.

4.3.2.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

Na Tabela 20 apresenta-se os valores da resistência média e o desvio padrão obtido para 10 peças para cada condição, obtidas de pós micrométricos (alumina com quartzo) com 0,5 e 1,0 % de aditivos, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 20 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa II.

Aditivos (%)	Resistência média (MPa)
0,5 - Y ₂ O ₃	128 ± 6,4
1,0 - Y ₂ O ₃	143 ± 8,9
0,5 - CaO	150 ± 12,1
1,0 - CaO	174 ± 9,3
0,5 - MgO	138 ± 15,3
1,0 - MgO	157 ± 12,3
Sem aditivo	75 ± 4,0

Os resultados da Tabela 20 mostram um aumento em torno de 50 % na resistência mecânica das amostras obtidas com aditivos, em relação às amostras sem aditivos.

Os melhores resultados foram obtidos com CaO, seguido pelo MgO e depois Y₂O₃, como mostra o gráfico da Figura 64.

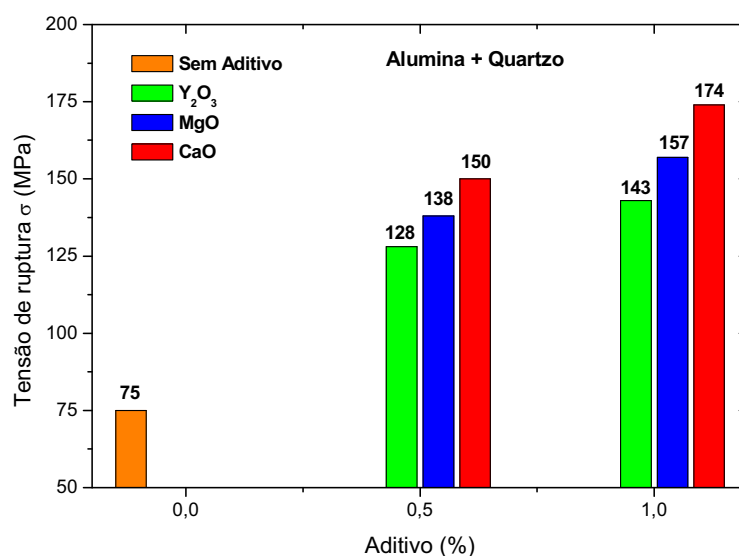


Figura 64 - Resistência mecânica em função do tipo e teor de aditivo.

4.3.2.4 Difração de raios X

Na Figura 65 estão dispostos os difratogramas de de raios X dos cdps de mulita obtidos de pós micrométricos (alumina com quartzo) com 0,5 e 1,0 % de aditivos, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h, juntamente com as indicações dos padrões da alumina (JCPDS 81-2267) e da mulita (JCPDS 06-0258).

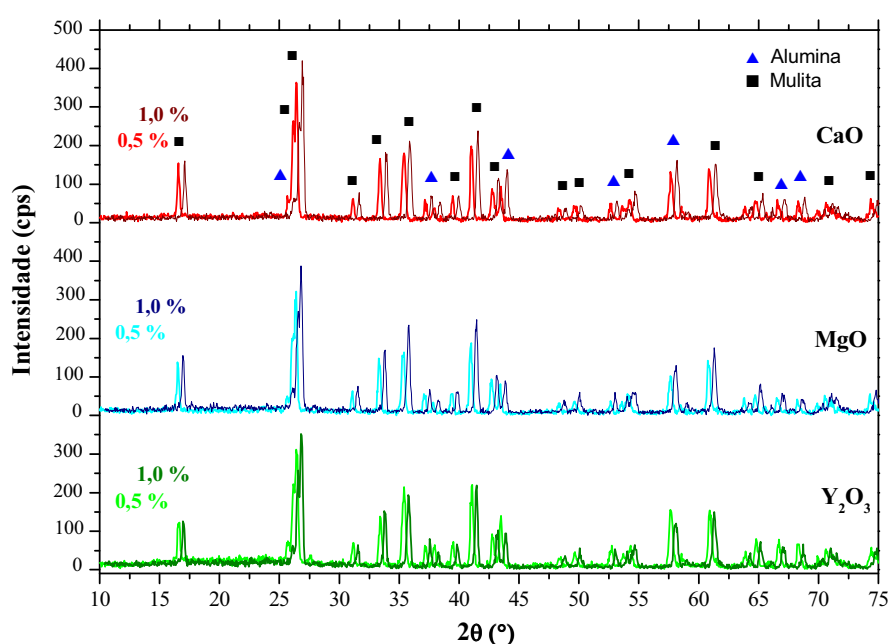


Figura 65 - Difratogramas dos ensaios com aditivos.

Os difratogramas da Figura 65 seguem os resultados da resistência mecânica, revelando a maior formação de mulita nas amostras com maior teor de aditivos.

Os melhores resultados nos difratogramas também acompanham a mesma sequência Y₂O₃, MgO e CaO, como pode ser melhor observado no detalhe dos difratogramas da Figura 66, referente aos picos da alumina e da mulita, próximos a 26,5° (cada sequência foi deslocada no eixo x em 1°).

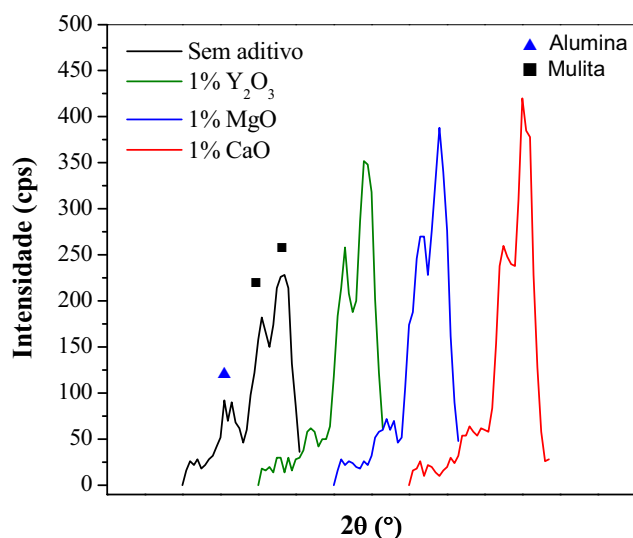


Figura 66 – Detalhe (próximo a 26,5°) dos difratogramas sem e com aditivos.

Nota-se o progresso da formação de mulita não apenas pelo aumento do pico referente à mulita, como também, pela redução do pico referente à alumina. Isto fica mais evidente na Figura 67, ao comparar a amostra obtida sem e com 1,0 % de CaO.

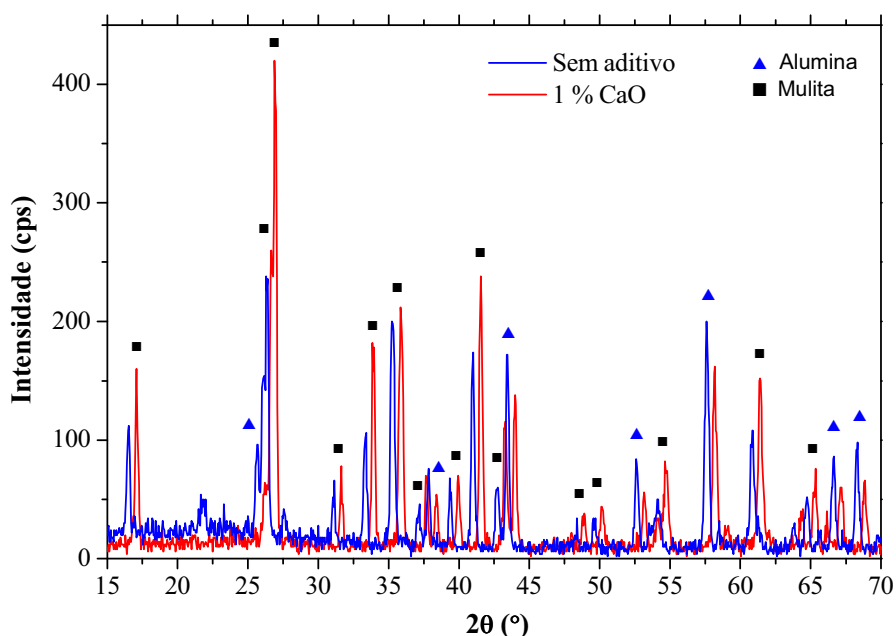


Figura 67 – Difratogramas dos ensaios sem aditivo e com 1,0 % de CaO.

Com base nos ensaios realizados nas etapas I e II, pode-se verificar que os melhores resultados foram obtidos com pós micrométricos de alumina com quartzo, contendo 1,0 % de CaO, prensados uniaxialmente com 160 MPa e sinterizados a

1600 °C por 1h. Contudo, melhores resultados podem ser obtidos com pressões maiores, uniaxial de até 200 MPa ou isostática de 300 MPa.

4.3.3 Etapa III: Pós nanométricos

Neste trabalho, para solucionar os problemas de dispersão do ácido silícico leve e do aerosil 380[®], foi preciso reduzir significativamente o teor de sólidos das suspensões, de 60 para 25 vol%. Para acelerar a etapa de secagem dessas soluções mais diluídas, essas foram vertidas em uma placa de gesso e, em seguida, o pó úmido seguiu para secagem na estufa.

4.3.3.1 Contração e perda de massa

Na Tabela 21 apresenta-se os valores médios das medições de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 peças sinterizadas, obtidas de pós nanométricos (alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e do aerosil 380[®]) prensados com 40 e 300 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 21 – Contração linear e perda de massa - Etapa III.

	Pressão(MPa)	Contração linear (%)	Perda de massa (%)
Quartzo	40	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
	300	7,4 ± 0,2	1,8 ± 0,1
Ácido silícico leve	40	16,6 ± 0,3	3,3 ± 0,3
	300	21,9 ± 0,1	4,9 ± 0,2
Aerosil 380[®]	40	19,5 ± 0,3	3,6 ± 0,1
	300	22,4 ± 0,2	4,6 ± 0,1

Como era esperado, os valores da Tabela 21 mostram que as amostras obtidas com pós nanométricos proporcionaram uma maior contração que aquelas obtidas com pós micrométricos (alumina + quartzo). Como nas amostras obtidas com aerosil 380[®] a contração foi um pouco maior, pode-se supor que houve um melhor arranjo e empacotamento de partículas.

Como ocorreu com o emprego de aditivos, a perda de massa das amostras obtidas com pós nanométricos foi próxima ao dobro daquelas obtidas com pós micrométricos. Isto se deve provavelmente a maior higroscopicidade de pós mais finos e sua grande área superficial, de modo que esta água mais firmemente ligada às partículas dos pós foi eliminada durante a pré-sinterização.

4.3.3.2 Porosidade e densidade aparente

Na Tabela 22 apresenta-se os valores médios das medições de porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}), realizadas em 10 peças sinterizadas, obtidas de pós nanométricos (alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e do aerosil 380[®]) prensados com 40 e 300 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 22 – Porosidade e densidade aparente - Etapa III.

Pressão (MPa)		P_{ap} (%)	D_{ap} (g/cm ³)
Quartzo	40	16,81 ± 0,8	2,49 ± 0,03
	300	10,26 ± 0,5	2,64 ± 0,02
Ácido silícico leve	40	16,86 ± 0,5	2,33 ± 0,01
	300	5,80 ± 0,8	2,63 ± 0,02
Aerosil 380[®]	40	11,62 ± 0,6	2,60 ± 0,02
	300	5,62 ± 0,5	2,84 ± 0,02

Os resultados da Tabela 22 mostram que a densidade aparente aumenta com o aumento da pressão de prensagem. As amostras obtidas com aerosil 380[®] densificaram

um pouco mais que as obtidas com ácido silícico leve. As amostras obtidas com ácido silícico leve densificaram um pouco menos que aquelas obtidas com pós micrométricos (alumina + quartzo), como pode ser melhor observado na Figura 68.

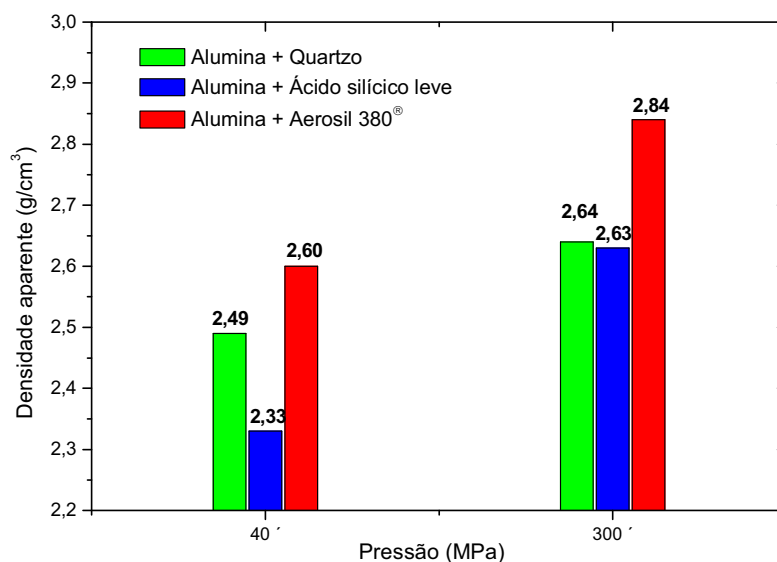


Figura 68 - Densidade aparente em função da fonte de sílica e pressão.

Com exceção do ácido silícico leve prensado com 40 MPa, a porosidade aparente das amostras com pós nanométricos foi menor em relação às amostras obtidas com pós micrométricos (alumina + quartzo), sendo aproximadamente a metade quando prensadas com 300 MPa.

Provavelmente, o menor tamanho de grãos permitiu melhor contato e empacotamento das partículas, resultando em menor porosidade aparente e maior contração e densidade aparente.

4.3.3.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

Na Tabela 23 apresenta-se os valores da resistência média e o desvio padrão obtido para 10 peças sinterizadas, obtidas de pós nanométricos (alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e do aerosil 380®), prensados com 40 e 300 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Tabela 23 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa III.

Pressão (MPa)	Resistência média (MPa)		
	Quartzo	Ácido silícico leve	Aerosil 380®
40	54 ± 4,9	54 ± 4,9	67 ± 4,7
300	103 ± 4,7	89 ± 5,0	95 ± 4,4

Observa-se na Tabela 23 e no gráfico da Figura 69 que as amostras obtidas com aerosil 380® e prensadas com 40 MPa, resultaram em maior resistência mecânica que as amostras obtidas com quartzo e ácido silícico leve. As amostras com pós nanométricos prensadas com 300 MPa, tiveram resistência inferior àquelas obtidas com pós micrométricos.

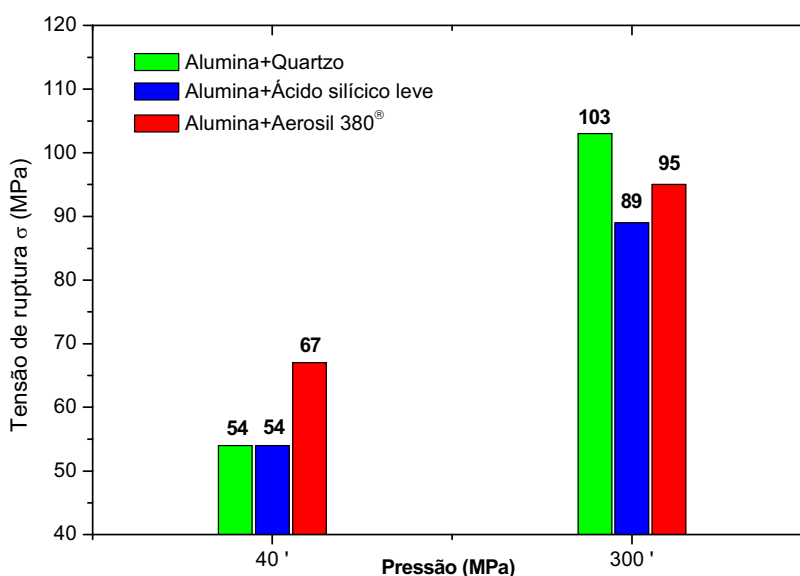


Figura 69 - Resistência em função da fonte de sílica e pressão.

4.3.3.4 Difração de raios X

Nas Figuras 70 e 71 estão dispostos os difratogramas referentes ao ensaio por raios X dos cdps de mulita com pós micro (alumina com quartzo) e nanométricos

(alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e do aerosil 380[®]) prensados com 300 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Para facilitar a visualização, os difratogramas das amostras obtidas com ácido silícico leve e aerosil 380[®] foram deslocados para direita em 0,5° e 1,0°, respectivamente.

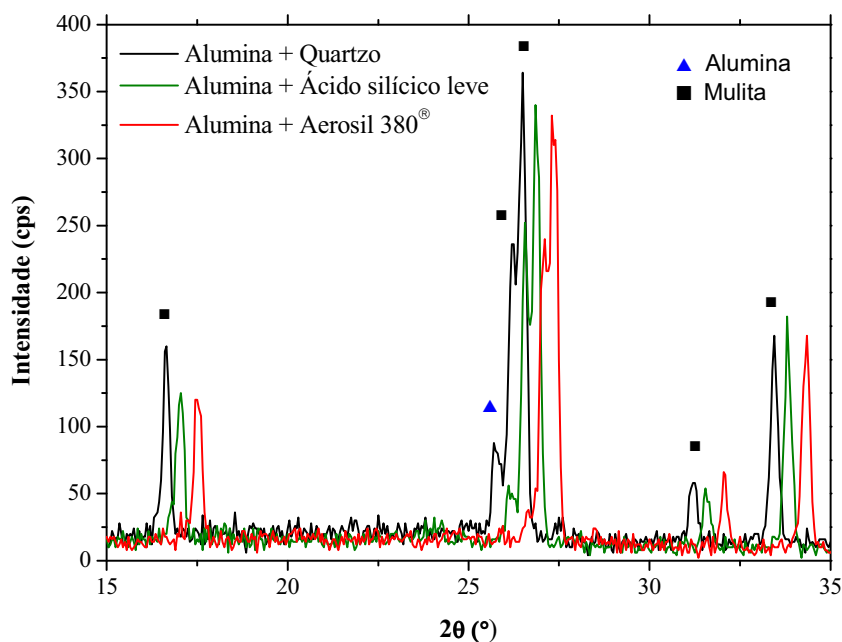


Figura 70 – Difratogramas dos pós micro e nanométricos na região 15 a 35°.

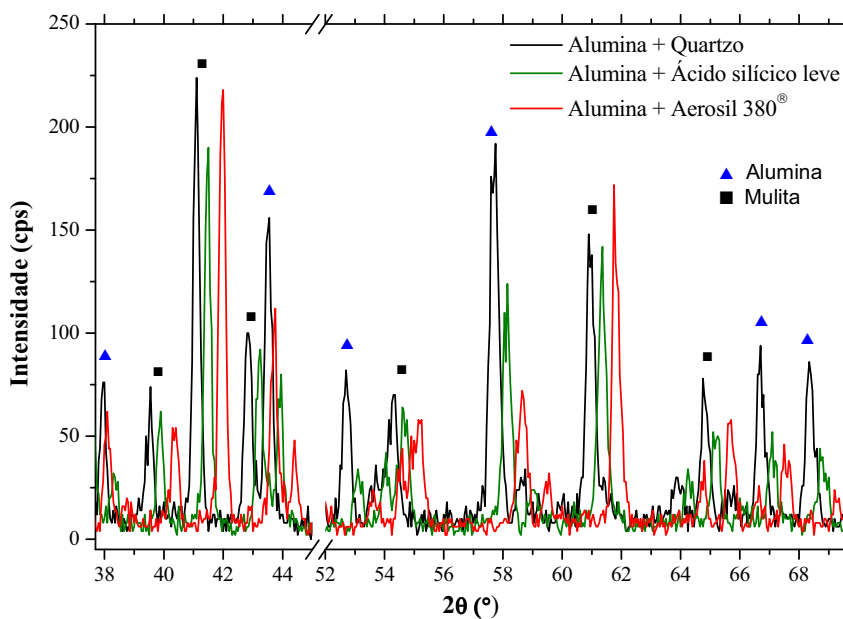


Figura 71 – Difratogramas dos pós micro e nanométricos na região 38 a 70°.

Os difratogramas mostram que a intensidade dos picos referentes à mulita é semelhante. A diferença, porém, está nos picos referentes à alumina, cuja significativa redução pode ser um indicativo do progresso da formação de mulita.

Observa-se, assim, que os picos referentes à alumina resultaram menores nas amostras obtidas com o aerosil 380[®], o que é um indicativo do progresso da formação de mulita. As amostras com aerosil 380[®] apresentaram também, melhores resultados de densidade aparente e resistência mecânica.

Porém, como a resistência mecânica ficou próxima das amostras obtidas com pós micrométricos, acredita-se ter havido problemas de homogeneização ou mesmo presença de aglomerados formados durante a secagem ou durante o processo de granulação.

Problemas semelhantes são relatados por Brito (2005) e Herculano (2007). Em seu trabalho de processamento de pós de caulim por prensagem uniaxial com 25 MPa e sinterização a 1500 °C por 1h, Chen and Tuan (2001) obtiveram maior densificação (63,8 % contra 58,2 %) e resistência mecânica (180 MPa contra 112 MPa), em amostras moídas em álcool comparadas com amostras moídas em água. Segundo esses autores, a tensão superficial da água (72,8 dina/cm a 20 °C) em flocos formados durante a secagem pode levar à formação de aglomerados duros. Por outro lado, a menor tensão superficial do álcool (23,0 dina/cm a 20 °C) praticamente não forma aglomerados durante a secagem.

Desta forma, para melhorar a dispersão e homogeneização dos pós, bem como a secagem, evitando a formação de aglomerados, optou-se por utilizar álcool isopropílico como meio de dispersão em lugar da água destilada e calcinar o material na temperatura em que o pó de aerosil 380[®] foi calcinado, de 850 °C.

4.3.4 Etapa IV: Álcool como meio de dispersão e calcinação dos pós

4.3.4.1 Análise termogravimétrica das misturas de alumina com quartzo

Ao iniciar esta etapa, optou-se por realizar um ensaio termogravimétrico de modo a definir a temperatura de calcinação e avaliar o comportamento da mistura dos pós micro e nanométricos (esses previamente calcinados – Figuras 43 e 44), preparados com água e com álcool, durante o tratamento térmico.

A Figura 72 mostra o resultado deste ensaio na forma de curvas termogravimétricas que podem ser agrupadas por dois comportamentos. O primeiro com menor perda de massa, entre 1,3 a 1,9 % abaixo de 200 °C e um total de 3,0 a 3,5 %, para os pós de alumina com quartzo e alumina moída com ácido silícico leve respectivamente, ambos preparados com álcool isopropílico. O segundo comportamento com maior perda de massa, entre 2,4 a 2,5 % abaixo de 200 °C e um total de 5,0 a 5,7 %, para os demais pós.

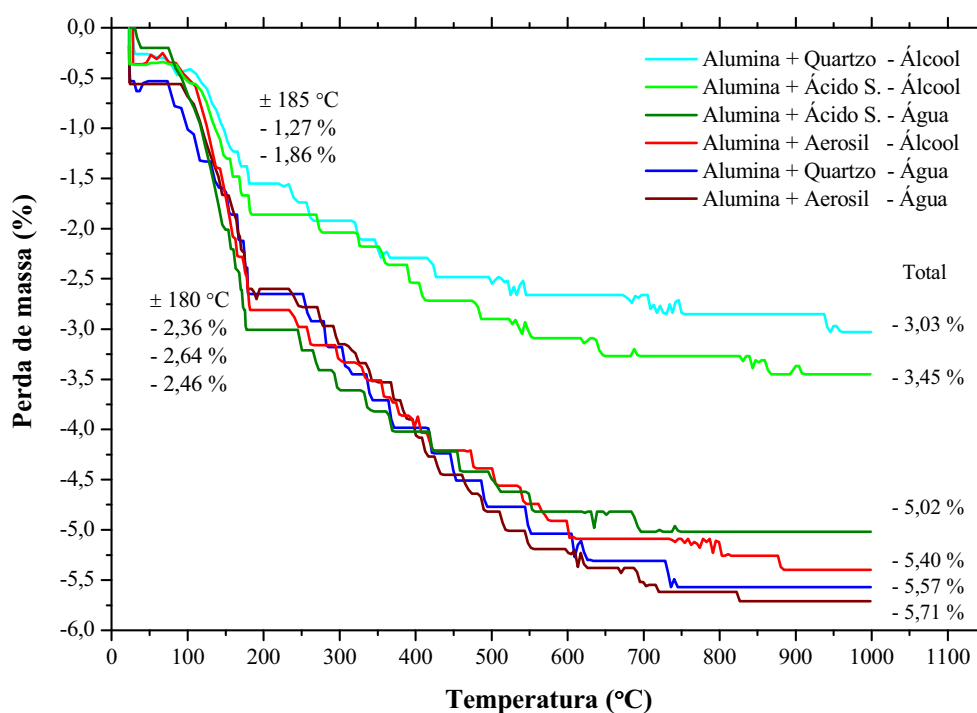


Figura 72 – ATG das misturas de pós preparados com água e com álcool.

A menor perda de massa para os pós preparados com álcool já era esperada e confirma a hipótese da maior retenção de água por forças de adsorção ou mesmo reações de rehidratação. Contudo as amostras preparadas com aerosil 380[®] apresentaram o mesmo comportamento quando preparadas com água e com álcool. Talvez a presença do radical hidroxila (OH) na fórmula química do aerosil 380[®] (Si-O-OH), presente também nos álcoois, resulte em maior afinidade entre ambos.

As perdas de massa que ocorrem abaixo dos 200 °C se devem, provavelmente, à liberação do líquido adsorvido durante a etapa de homogeneização, devido a higroscopicidade e grande área superficial dos pós. As perdas de massa que ocorrem acima dos 200 °C devem ser devido à liberação do líquido mais firmemente ligado às partículas dos pós por reação de desidratação.

A temperatura de calcinação de pós de mulita foi estudada por Rani e colaboradores (2001), que utilizando temperaturas de 600 a 1300 °C em pós obtidos por sol-gel, verificou que o aumento na temperatura de calcinação produziu menores densidades relativas depois da sinterização, devido ao rápido decréscimo da área superficial dos pós, o que resulta no crescimento da partícula e formação de agregados. A melhor densidade alcançada sem aditivos foi de 88,5 % da densidade teórica em pós calcinados a 600 °C e sinterizados a 1600 °C por 3h. Isto se confirmou também nos trabalhos de Herculano (2007), que calcinou pós de mulita a 1100 °C por 4h e depois de sinterizados a 1650 °C por 4h obteve menos que 70 % da densidade teórica.

Neste trabalho optou-se por uma temperatura intermediária às utilizadas por Rani e colaboradores (2001) e Herculano (2007), cujos pós possuíam granulometria inferior à deste trabalho, utilizando assim, as mesmas condições da calcinação dos pós de ácido silícico leve e aerosil 380[®], que foi de 850 °C por 1h.

4.3.4.2 Contração e perda de massa

Na Tabela 24 apresenta-se os valores médios das medições de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 peças sinterizadas, obtidas de pós micro e

nanométricos utilizando álcool como meio de dispersão, sem calcinar e calcinados a 850 °C, prensados com 40 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h.

Os resultados apresentados na Tabela 24 não mostram diferenças significativas entre as amostras com ácido silícico leve e aerosil 380[®].

Comparando esses resultados de amostras não calcinadas com as amostras preparadas com água (Tabelas 15 e 21), observa-se que a contração foi um pouco maior enquanto que a perda de massa diminuiu mais significativamente.

Tabela 24 – Contração linear e perda de massa - Etapa IV.

Composição	Contração linear (%)	Perda de massa (%)
Sem calcinar		
Quartzo	5,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1
Ácido silícico leve	19,4 ± 0,2	1,9 ± 0,1
Aerosil 380[®]	20,8 ± 0,4	2,9 ± 0,4
Calcinados a 850 °C		
Quartzo	6,5 ± 0,1	0,6 ± 0,0
Ácido silícico leve	19,1 ± 0,2	1,8 ± 0,0
Aerosil 380[®]	21,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1

Em ambos os casos, as amostras obtidas com aerosil 380[®] apresentaram maior contração e perda de massa que as amostras com ácido silícico leve, confirmando os resultados do ensaio termogravimétrico.

4.3.4.3 Porosidade e densidade aparente

Na Tabela 25 apresenta-se os valores médios das medições de porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}), realizadas em 10 peças sinterizadas, de amostras obtidas com pós micro e nanométricos utilizando álcool como meio de dispersão.

Observa-se na Tabela 25 que os resultados obtidos com os pós calcinados foram ligeiramente inferiores, apresentando maior porosidade aparente e menor densidade aparente que os pós não calcinados. As amostras obtidas com aerosil 380[®] resultaram um pouco melhores que aquelas obtidas com ácido silícico leve com menor porosidade aparente e maior densidade aparente.

Tabela 25 – Porosidade e densidade aparente - Etapa IV.

Composição	P_{ap} (%)	D_{ap} (g/cm³)
Sem calcinar		
Quartzo	15,12 ± 0,6	2,44 ± 0,02
Ácido silícico leve	23,31 ± 0,9	2,28 ± 0,02
Aerosil 380[®]	21,67 ± 0,9	2,30 ± 0,02
Calcinados a 850 °C		
Quartzo	15,74 ± 0,8	2,42 ± 0,02
Ácido silícico leve	23,91 ± 0,9	2,28 ± 0,02
Aerosil 380[®]	23,68 ± 0,9	2,28 ± 0,02

Comparando esses resultados de amostras não calcinadas com as amostras obtidas com água (Tabelas 16 e 22), observa-se que, para os pós nanométricos, a porosidade aparente ficou maior e a densidade aparente menor, sendo mais significativo para as amostras obtidas com aerosil 380[®]. Os resultados mais próximos para as amostras com ácido silícico leve são devido à sua menor interação com o álcool, indicada pela menor perda de massa.

A comparação dos resultados de densidade aparente fica mais fácil utilizando o gráfico da Figura 73, onde se observa que o emprego do álcool isopropílico e da calcinação produziram resultados inferiores.

Apesar da maior contração e menor perda de massa, indicativos de maior compactação das amostras, os resultados inferiores de porosidade aparente e densidade aparente nas amostras preparadas com álcool, podem ser explicados pela não utilização de defloculante, o que deve ter produzido aglomerados prejudicando a densidade aparente.

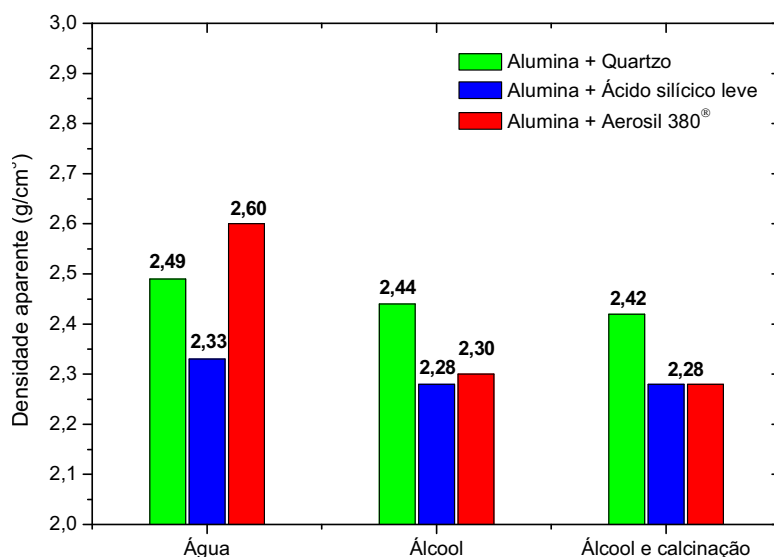


Figura 73 – Densidade aparente em função da fonte de sílica e calcinação.

4.3.4.4 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

Na Tabela 26 apresenta-se os valores da resistência média e o desvio padrão obtido para 10 peças sinterizadas das amostras obtidas com pós micro e nanométricos, sem calcinar e calcinados a 850 °C, prensados com 40 MPa e sinterizados a 1600 °C.

Os resultados da Tabela 26 mostram que a calcinação não produziu variação significativa na resistência mecânica das amostras de alumina com quartzo e de alumina com ácido silícico leve e uma pequena redução na resistência mecânica das amostras de alumina com aerosil 380®.

Tabela 26 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa IV.

Composição	Resistência média (MPa)	
	Sem calcinar	Calcinados a 850 °C
Quartzo	70 ± 6,3	73 ± 7,9
Ácido silícico leve	102 ± 7,1	97 ± 7,7
Aerosil 380®	94 ± 2,6	81 ± 4,8

Comparando esses resultados de amostras não calcinadas com as obtidas com água (Tabelas 17 e 23), observa-se que houve um significativo aumento na resistência mecânica, certamente devido a uma melhora no empacotamento, uniformidade e pontos de contato das partículas, especialmente dos pós nanométricos, indicado pela maior contração e menor perda de massa. Contudo, a densidade aparente foi menor, especialmente nas amostras de alumina com aerosil 380[®] o que, por sua vez justifica seu menor valor de resistência mecânica em relação às amostras com ácido silícico leve.

O gráfico da Figura 74 permite melhor visualização do comportamento da resistência mecânica.

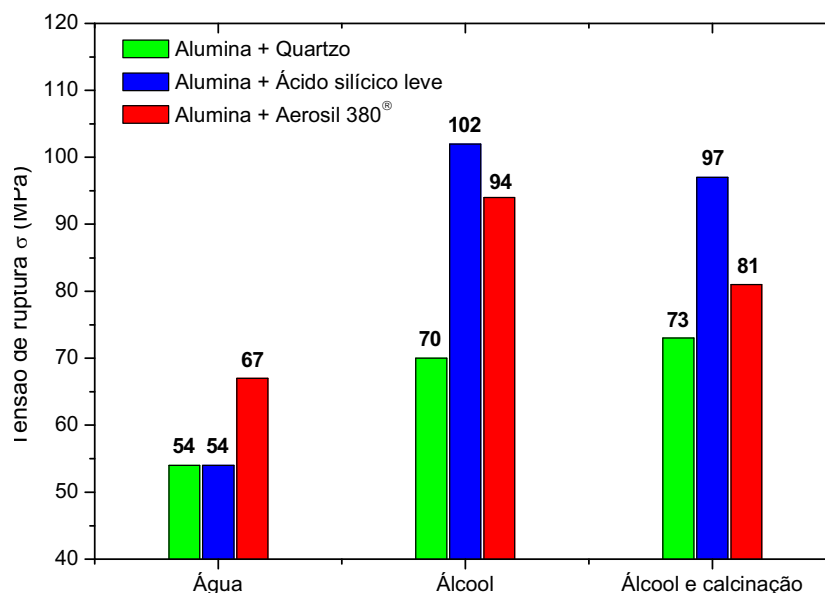


Figura 74 – Resistência em função da fonte de sílica e calcinação.

No gráfico da Figura 74 se observa que o efeito da calcinação foi ligeiramente positivo na resistência mecânica de pós micrométricos (alumina com quartzo) e negativo para os pós nanométricos, mais significativamente para alumina com aerosil 380[®].

Este resultado não apenas confirma as pesquisas de Rani e colaboradores (2001), como indica que o efeito do aumento da temperatura de calcinação sobre a redução da densidade aparente e resistência mecânica é mais significativo à medida que diminui o tamanho de partículas do pó.

O gráfico da Figura 74 também mostra o melhor resultado para as amostras obtidas com pós nanométricos e preparadas com álcool.

Como ocorreu no trabalho de Chen and Tuan (2001), as amostras obtidas com álcool resultaram com maior resistência mecânica que amostras obtidas com água, sendo cerca de 1,4 vezes para as amostras de alumina com quartzo e alumina com aerosil 380[®] e de 1,9 vezes para amostras de alumina com ácido silícico leve. Segundo Chen and Tuan (2001), a irregularidade das falhas devido aos aglomerados e a menor uniformidade no tamanho e distribuição de poros das amostras obtidas em água conduziram à menor resistência mecânica.

As condições de processamento utilizadas até esta etapa mostram que o emprego de pressões de prensagem mais altas, o uso de CaO como aditivo de sinterização, o uso de pós de menor granulometria e a melhor preparação dos pós com álcool, permitiram, de modo independentemente, obter melhores resultados.

Assim, numa próxima etapa deste trabalho, serão utilizadas as melhores condições encontradas, além de verificar a influência do aumento da temperatura e o tempo de sinterização.

4.3.5 Etapa V: Tempo e temperatura de sinterização

Com base nos resultados obtidos nas etapas anteriores foram definidas as melhores condições de processamento para esta etapa. Assim, foram produzidos cdps a partir de suspensões de alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®], ambos com 1,0 % de CaO, homogeneizados com álcool isopropílico e calcinados a 600 °C. Depois os cdps foram prensados com 160 MPa, pré-sinterizados a 1000 °C por 1h, e então, sinterizados a 1600 °C e a 1650 °C por 1h, como também, a 1650 °C por 3h.

4.3.5.1 Contração e perda de massa

Na Tabela 27 apresenta-se os valores médios de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 peças, obtidas de pós nanométricos (alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®]) contendo 1 % de CaO, homogeneizados com álcool isopropílico, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C e 1650 °C por 1h e a 1650 °C por 3h.

Tabela 27 – Contração linear e perda de massa - Etapa V.

Composição	Contração linear (%)	Perda de massa (%)
Sinterizado a 1600 °C / 1h		
Ácido silícico leve	12,4 ± 0,5	3,3 ± 0,3
Aerosil 380[®]	13,2 ± 0,4	3,5 ± 0,3
Sinterizado a 1650 °C / 1h		
Ácido silícico leve	12,6 ± 0,4	3,0 ± 0,3
Aerosil 380[®]	13,4 ± 0,5	3,2 ± 0,3
Sinterizado a 1650 °C / 3h		
Ácido silícico leve	13,0 ± 0,5	2,9 ± 0,3
Aerosil 380[®]	13,5 ± 0,6	3,1 ± 0,3

Esses resultados mostram que as variações nas temperaturas e tempos de sinterização não produziram diferenças significativas na contração e perda de massa. Comparando com as amostras sem aditivos e calcinadas a 850 °C (Tabela 24), observa-se que nesta última etapa, as amostras calcinadas a 600 °C, apresentaram menor contração e maior perda de massa. A maior perda de massa se deve à menor temperatura de calcinação e à presença de 1 % de CaO.

A contração foi aproximadamente o dobro quando comparada com as amostras de pó micrométrico (alumina + quartzo) com 1 % de CaO (Tabela 18).

4.3.5.2 Porosidade e densidade aparente

Na Tabela 28 apresenta-se os valores médios das medições de porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}), realizadas em 10 peças sinterizadas, das amostras obtidas de pós nanométricos (alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®]) contendo 1 % de CaO e prensados com 160 MPa.

Tabela 28 – Porosidade e densidade aparente - Etapa V.

Composição	P_{ap} (%)	D_{ap} (g/cm³)
Sinterizado a 1600 °C / 1h		
Ácido silícico leve	4,07 ± 0,3	2,75 ± 0,02
Aerosil 380[®]	3,59 ± 0,2	2,84 ± 0,02
Sinterizado a 1650 °C / 1h		
Ácido silícico leve	3,61 ± 0,4	2,80 ± 0,02
Aerosil 380[®]	2,53 ± 0,4	2,86 ± 0,02
Sinterizado a 1650 °C / 3h		
Ácido silícico leve	3,51 ± 0,4	2,80 ± 0,02
Aerosil 380[®]	2,40 ± 0,3	2,85 ± 0,02

Observa-se nos valores da Tabela 28 e no gráfico da Figura 75, que o aumento da temperatura de sinterização resultou em amostras com menor porosidade aparente e maior densidade aparente e que o aumento no tempo de sinterização não produziu variação significativa, sendo ligeiramente inferior para a alumina com aerosil 380[®].

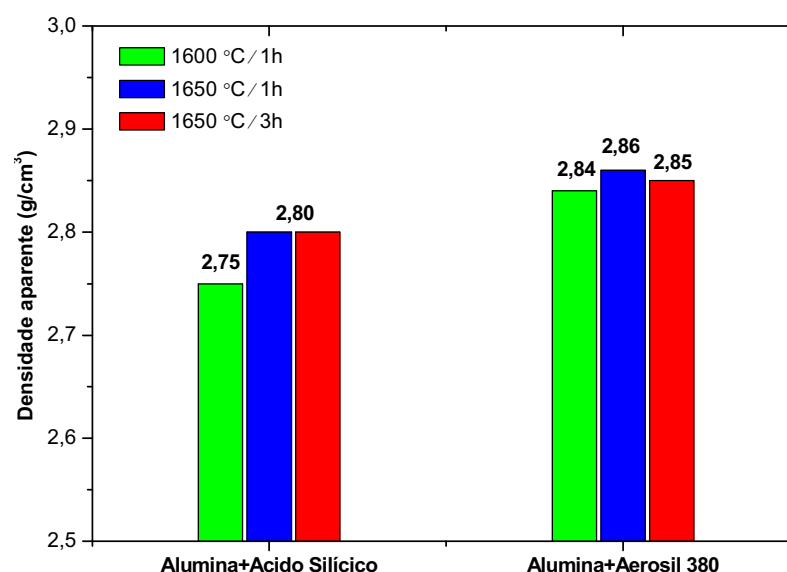


Figura 75 – Densidade aparente em função da temperatura e tempo de sinterização.

Observa-se também, que as cerâmicas obtidas com alumina e aerosil 380[®] apresentaram menor porosidade aparente e maior densidade aparente, com relação àquelas obtidas com alumina e ácido silícico leve.

O valor da densidade aparente obtido de 2,86 g/cm³, para a amostra com aerosil 380[®] sinterizado a 1650 °C por 1h, equivale a uma densificação ou densidade relativa (equação 13) de 90,6 %, considerando que a maior parte da amostra tenha sido convertida em mulita (densidade teórica de 3,16 g/cm³).

4.3.5.3 Resistência mecânica à flexão por 3 pontos

Na Tabela 29 apresenta-se os valores da resistência média e o desvio padrão obtido para 10 peças sinterizadas das amostras obtidas de pós nanométricos (alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®]) contendo 1 % de CaO, homogeneizados com álcool isopropílico, calcinados a 600 °C, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C e a 1650 °C por 1h, como também, a 1650 °C por 3h.

Tabela 29 – Resultados estatísticos do ensaio de flexão por 3 pontos - Etapa V.

Sinterização (°C – h)	Resistência média (MPa)	
	Ácido silícico leve	Aerosil 380®
1600 - 1	169 ± 7,3	197 ± 8,6
1650 - 1	190 ± 6,9	207 ± 7,8
1650 - 3	162 ± 6,1	183 ± 7,0

Os resultados da Tabela 29 mostram que a resistência mecânica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, sendo melhores para as amostras de alumina com aerosil 380®. Já o aumento no tempo de sinterização produziu peças com significativa redução da resistência mecânica, conforme pode ser melhor observado no gráfico da Figura 76.

A menor resistência mecânica das amostras com 3h de sinterização pode ser devido ao crescimento anisotrópico de grãos decorrentes da maior temperatura e tempo utilizados na sinterização. Este resultado foi observado também nos trabalhos de Cruse et al. (1999), Huang et al. (2000), Ismail et al. (1987) e Fielitz and Borchardt (2004), que sugerem outras causas para a redução da resistência mecânica como o aumento na porosidade aparente e/ou presença de macroporos.

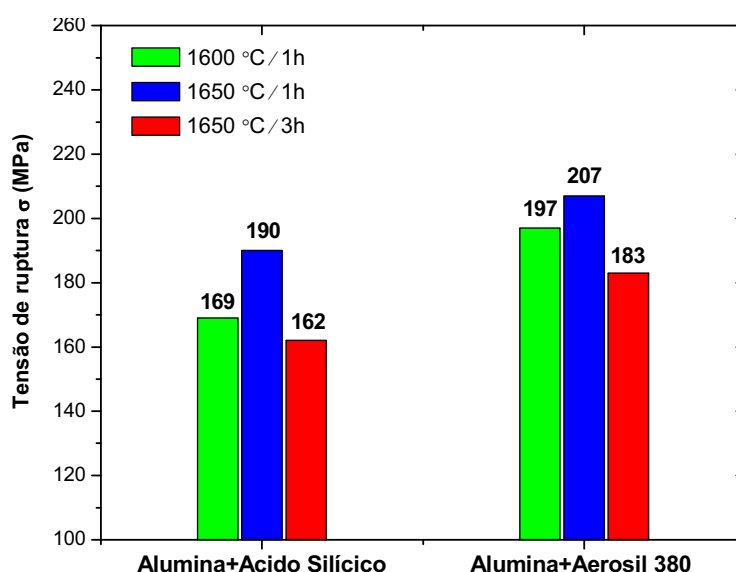


Figura 76 – Resistência mecânica em função da temperatura e tempo de sinterização.

4.3.5.4 Difração de raios X

Nas Figuras 77 e 78 estão dispostos os difratogramas referentes ao ensaio por raios X dos cdps de mulita obtida com pós nanométricos (alumina moída com ácido silícico leve e com aerosil 380[®]) contendo 1 % de CaO, homogeneizados com álcool isopropílico, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C e 1650 °C por 1h e a 1650 °C por 3h.

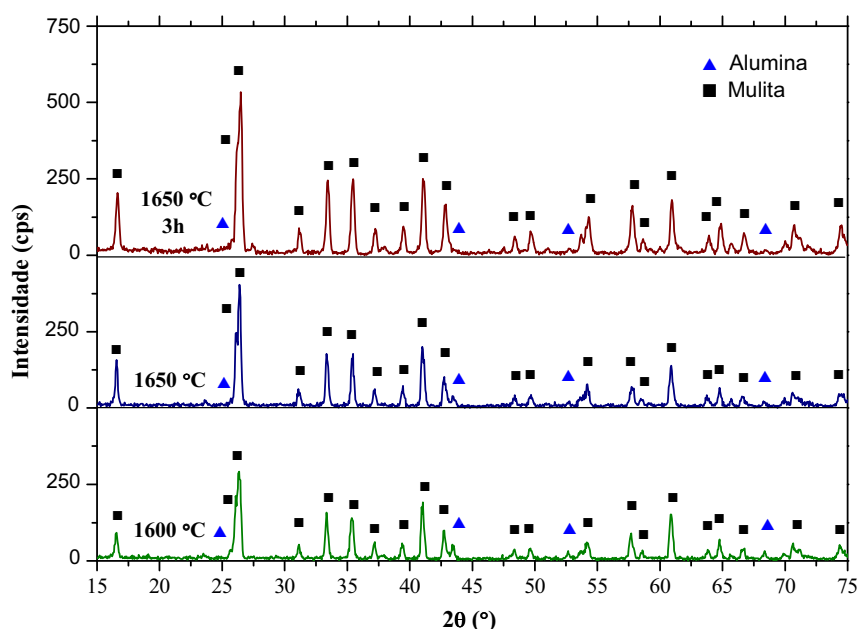


Figura 77 – Difratogramas de amostras com ácido silícico leve.

Os difratogramas referentes à sinterização em 1650 °C foram sobrepostos na Figura 79, sendo a amostra com aerosil 380[®] deslocada para direita em 0,25°.

Esses resultados mostram que o aumento na temperatura de sinterização para 1650 °C e o aumento no tempo de sinterização para 3h, proporcionaram uma melhora na formação de mulita. Isto é indicado nos difratogramas das Figuras 77 e 78, não apenas pela maior intensidade nos picos referentes à mulita, como também, pela redução significativa dos picos referentes à alumina.

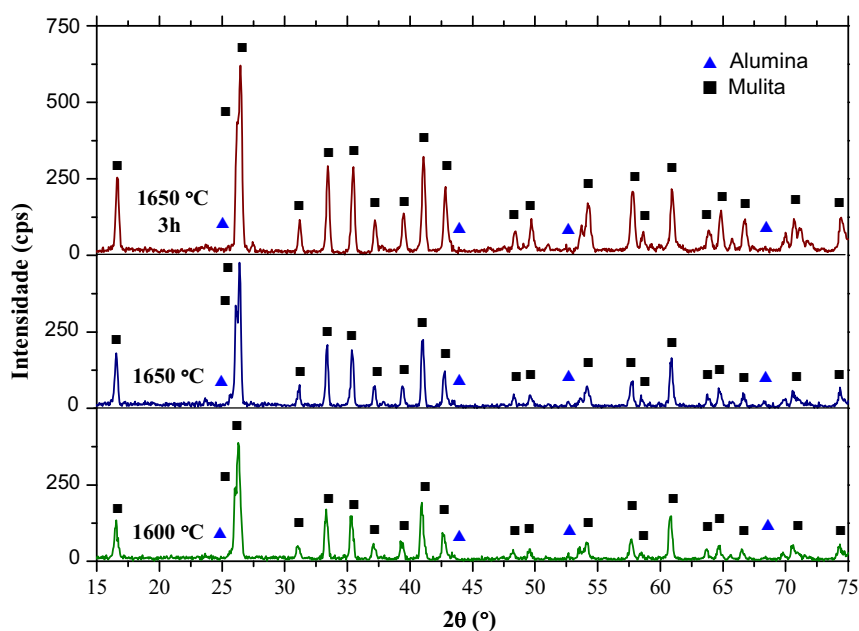


Figura 78 – Difratomogramas de amostras com aerosil 380[®].

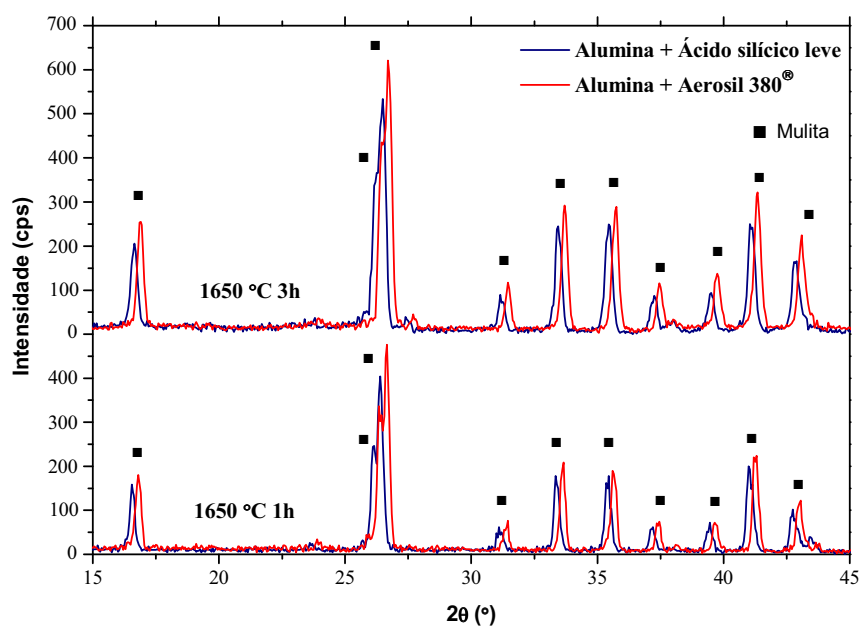


Figura 79 – Comparação dos difratogramas das amostras com ácido silícico leve e com aerosil 380[®]

Comparando os pós nanométricos (Figura 79), observa-se que a formação de mulita foi mais significativa nas amostras de alumina com aerosil 380[®], confirmando os resultados dos difratogramas obtidos a partir dos pós destas amostras.

Com relação às amostras de mulita obtidas na primeira etapa utilizando pós micrométricos prensados com 300 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h, observa-se uma significativa melhora no processo de formação da mulita, comparada às amostras obtidas com alumina e aerosil 380[®] com 1 % de CaO, prensadas com 160 MPa e sinterizadas a 1650 °C por 1h (Figura 80).

Embora as comparações com difratogramas da literatura (como na Figura 61) sejam aproximadas, nessa comparação entre difratogramas obtidos no mesmo equipamento e sob as mesmas condições, observa-se o aumento nos picos referentes à mulita e a significativa redução dos picos referentes à alumina. Isto é um indicativo da significativa ou quase completa formação da fase mulita.

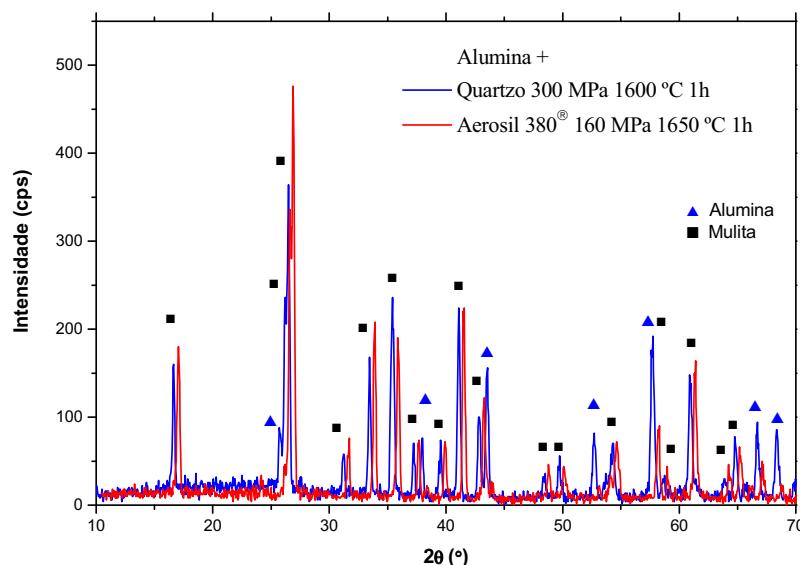


Figura 80 – Comparação dos difratogramas das amostras de alumina com quartzo e alumina com aerosil 380[®]

4.3.5.5 Coeficiente de dilatação térmica linear

Na Tabela 30 pode-se observar os valores do coeficiente de dilatação linear (α) dos cdps referentes ao melhor resultado obtido nesta última etapa, da amostra de alumina moída com aerosil 380[®], com 1,0 % de CaO, homogeneizada com álcool, calcinada a 600 °C, prensada com 160 MPa e sinterizada a 1650 °C por 1h.

Tabela 30 – Análise dilatométrica dos cdps de alumina com aerosil 380[®].

Faixa de temperatura (°C)	α ($\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$)
25 - 450	4,8
450 - 600	5,0

Este resultado indica que o material obtido está de acordo com as especificações do produto, de 5 $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ (20 a 500 $^\circ\text{C}$) (MATWEB, 2009).

Este resultado confirma uma importante propriedade para a aplicação da amostra de mulita obtida nesse trabalho, na confecção de queimadores para fornos ou em tubeiras para *thermal spallation*.

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROSCOPIA

4.4.1 Microscopia óptica

Nas Figuras 81 a 88 são apresentadas as imagens obtidas no microscópio óptico, com ampliações de 200 e 500 vezes, da superfície das amostras de mulita obtidas nas etapas I, II e V. Sendo, a etapa I com pós micrométricos (alumina com quartzo), prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 $^\circ\text{C}$ por 1h; a etapa II com pós micrométricos (alumina com quartzo) contendo 1 % de CaO, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 $^\circ\text{C}$ por 1h; e a etapa V com pós nanométricos (alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e aerosil 380[®]), contendo 1 % de CaO, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 $^\circ\text{C}$ e 1650 $^\circ\text{C}$ por 1h e, a 1650 $^\circ\text{C}$ por 3h.

Nas Figuras 81 e 82 observa-se que a adição de CaO, como aditivo de sinterização, resultou em um teor menor e mais uniforme de porosidade (regiões mais escuras).

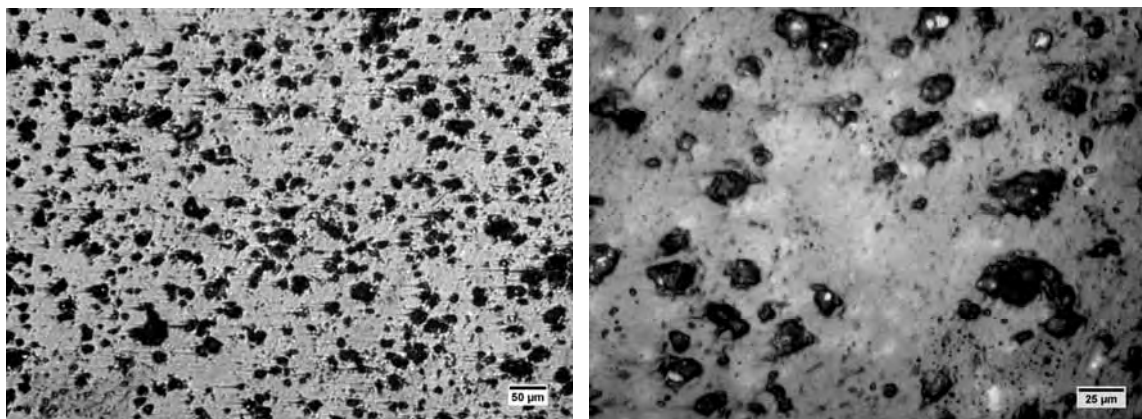


Figura 81 – Micrografias (MO) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h.

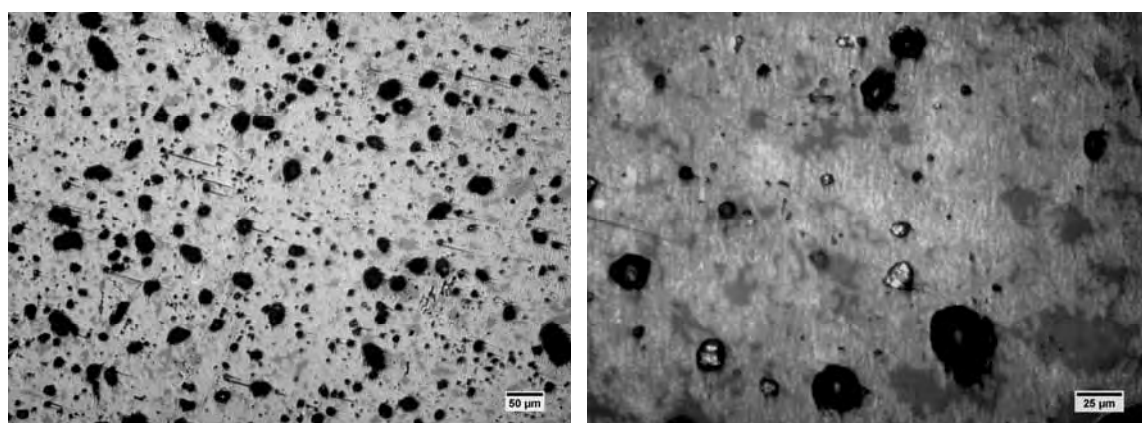


Figura 82 – Micrografias (MO) de amostra com 1 % de CaO (etapa II) sinterizada a 1600 °C por 1h.

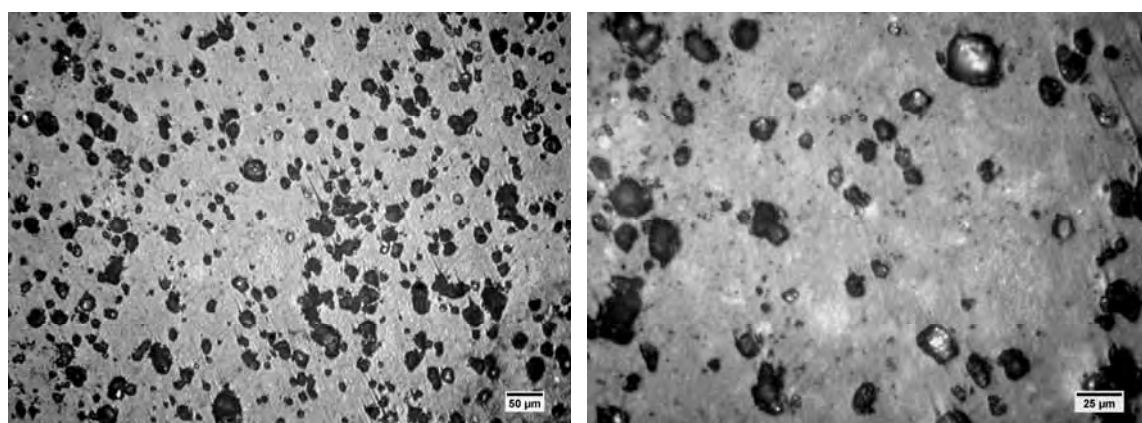


Figura 83 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1600 °C por 1h.

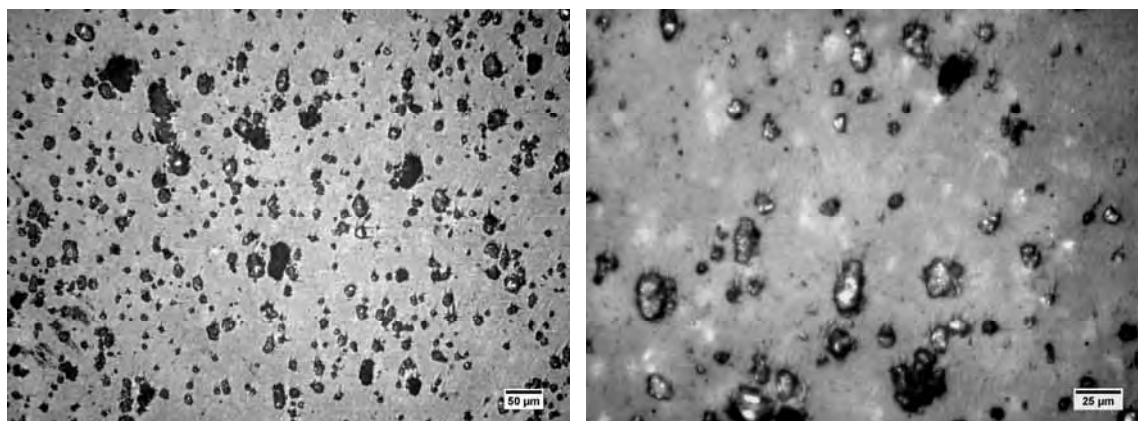


Figura 84 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1600 °C por 1h.

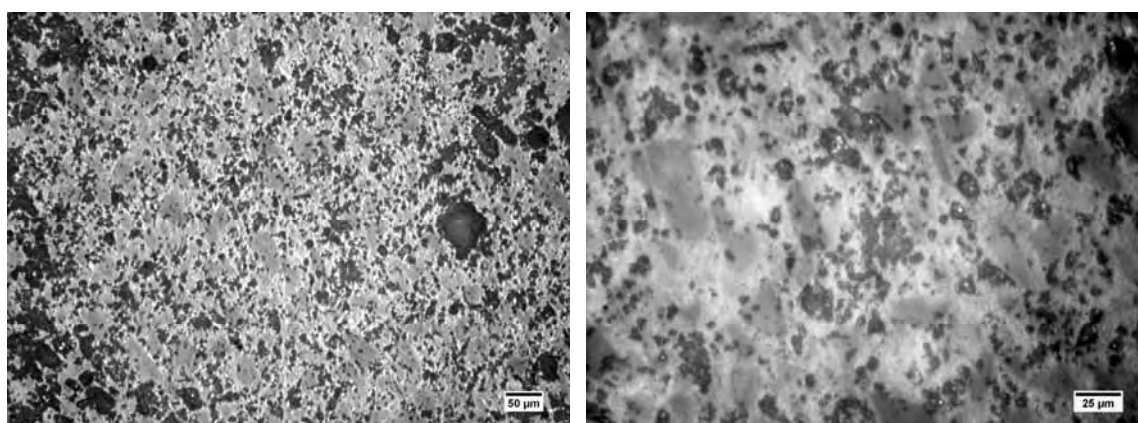


Figura 85 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.

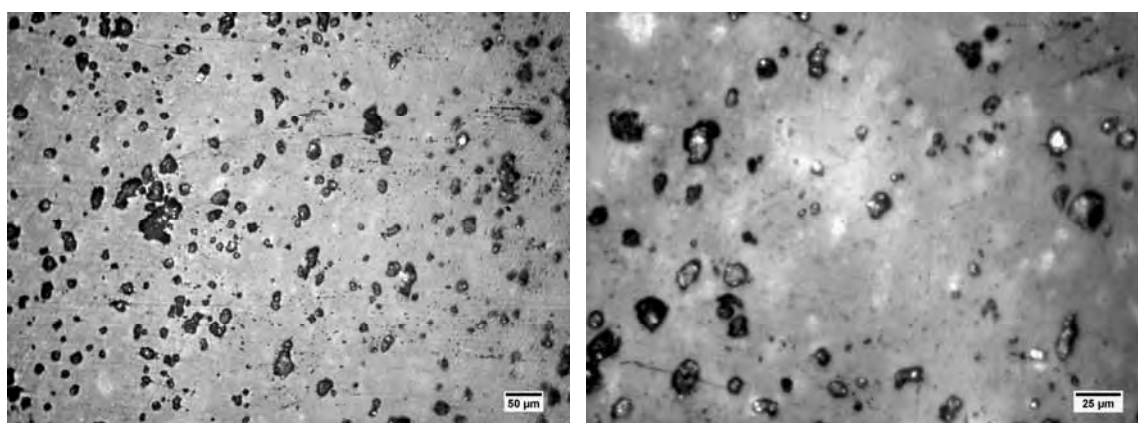


Figura 86 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1650 °C por 1h.

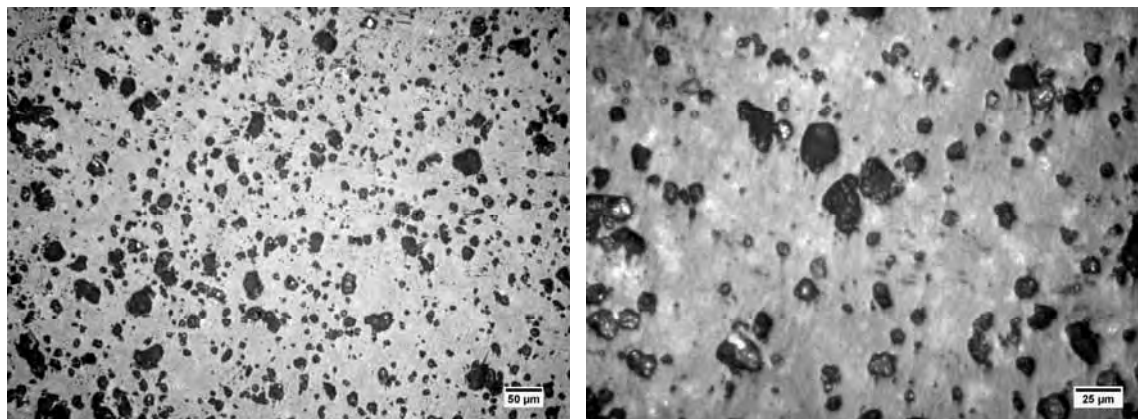


Figura 87 – Micrografias (MO) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 3h.

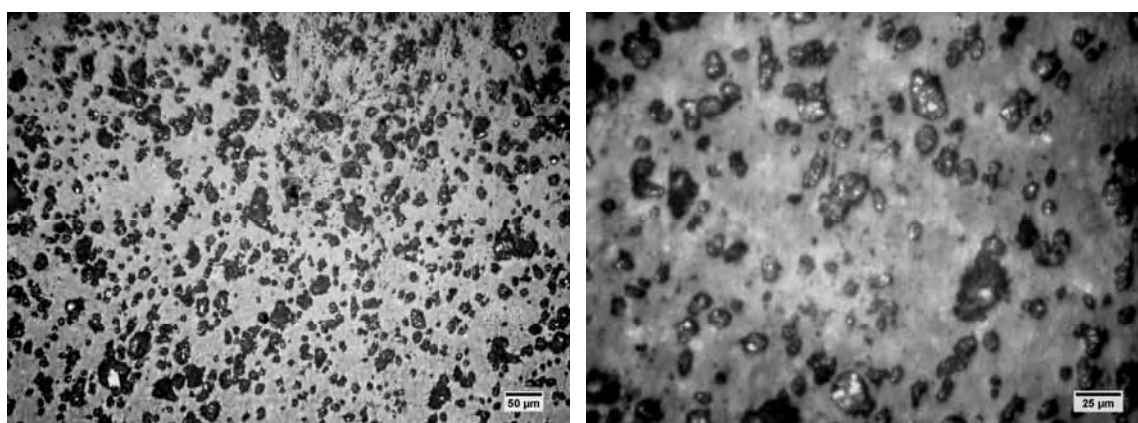


Figura 88 – Micrografias (MO) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1650 °C por 3h.

De modo geral, as imagens das Figuras 83 a 88, mostram que as cerâmicas apresentam uma superfície semelhante com alguma variação na porosidade. Com exceção das amostras sinterizadas a 1650 °C por 3h (Figuras 87 e 88), observa-se que a porosidade é um pouco maior nas amostras obtidas com ácido silícico leve, estando de acordo com os resultados apresentados nos demais ensaios como menor porosidade, maior densidade aparente, resistência mecânica e formação de mulita.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As cerâmicas de mulita obtidas na etapa V, bem como de amostras obtidas com pós micrométricos e 160 MPa (etapa I) e com 1 % de CaO (etapa II), foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para se obter informações sobre características superficiais dos grãos, como forma e tamanho. As ampliações utilizadas foram de 2000 e 4000 vezes (Figuras 89 a 96).

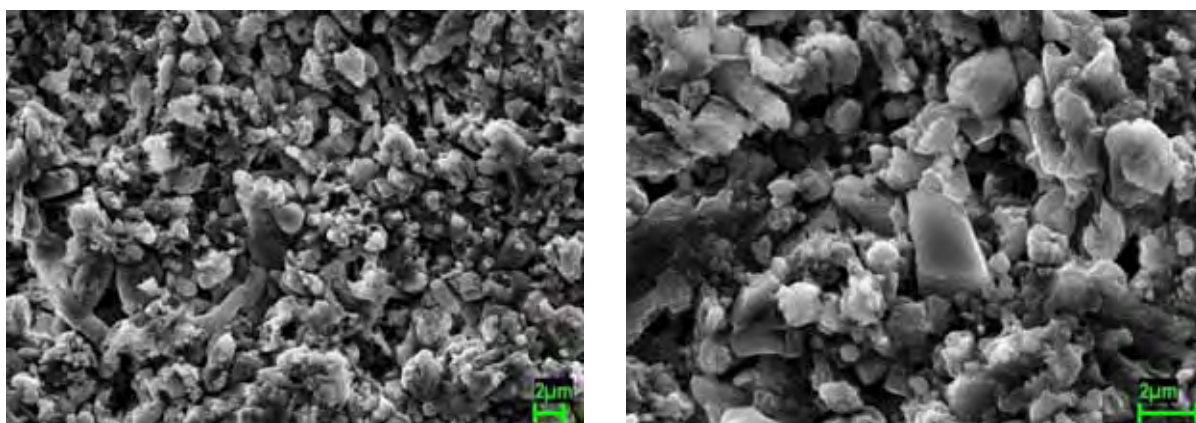


Figura 89 – Micrografias (MEV) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h.

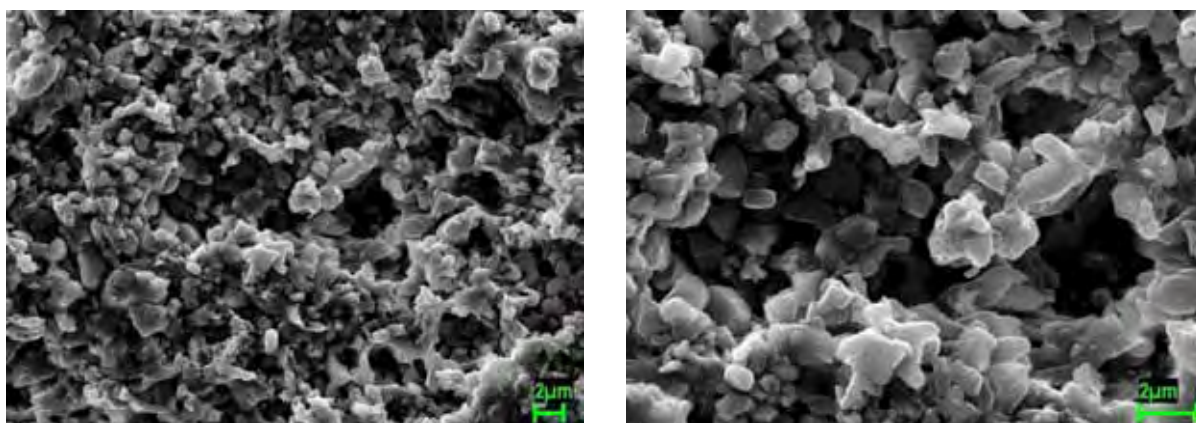


Figura 90 – Micrografias (MEV) de amostra com 1 % de CaO (etapa II) sinterizada a 1600 °C por 1h.

Na Figura 89 a forma e o tamanho dos grãos são heterogêneos enquanto que na Figura 90 os grãos são mais homogêneos e com tendência à forma equiaxial. Estas imagens de amostras de mulita obtida com pós micrométricos de alumina e quartzo comercial, evidenciam a melhora obtida na densidade aparente, resistência mecânica e formação de mulita com o emprego de aditivo (1 % CaO).

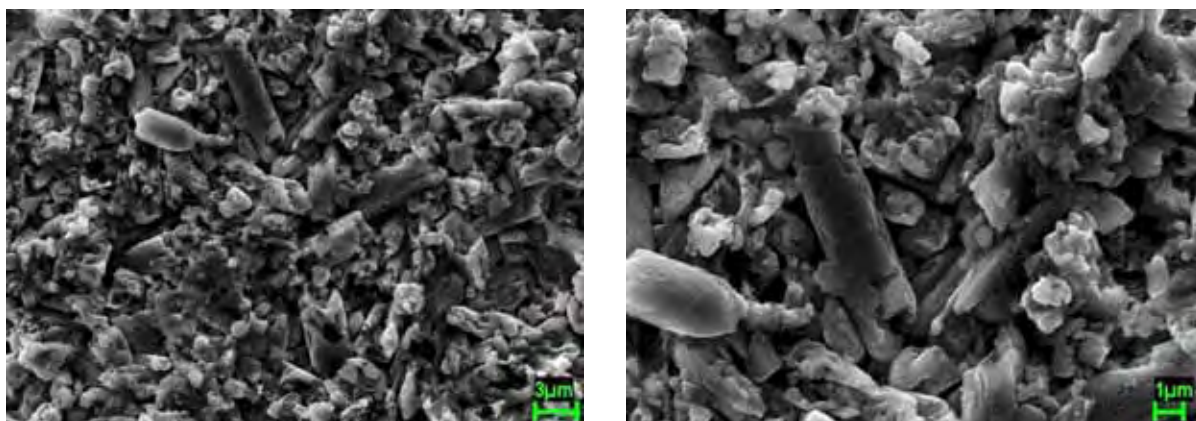


Figura 91 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1600 °C por 1h.

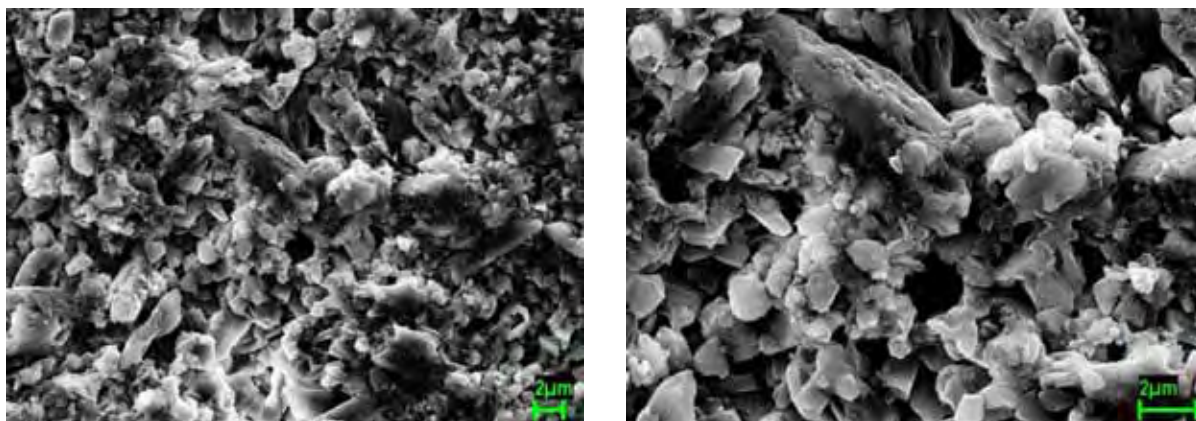


Figura 92 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1600 °C por 1h.

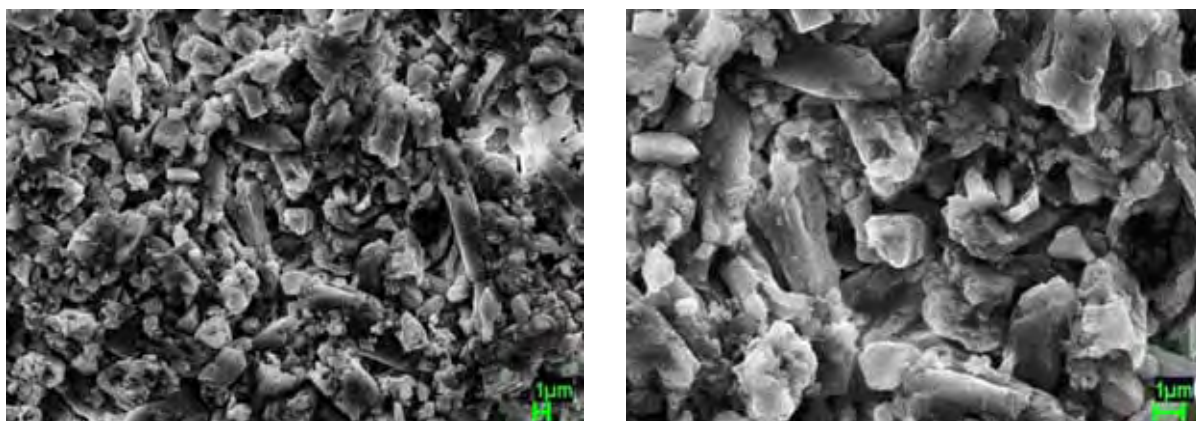


Figura 93 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.

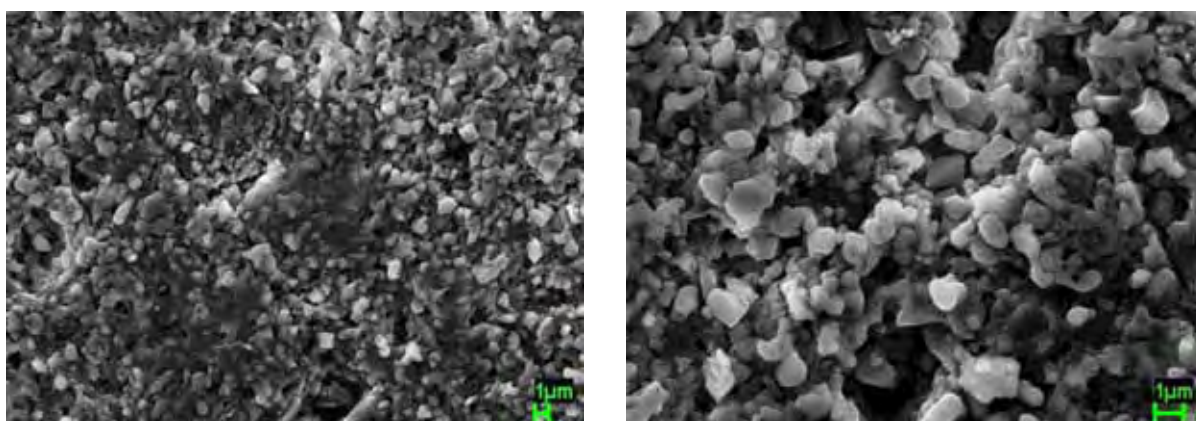


Figura 94 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1650 °C por 1h.

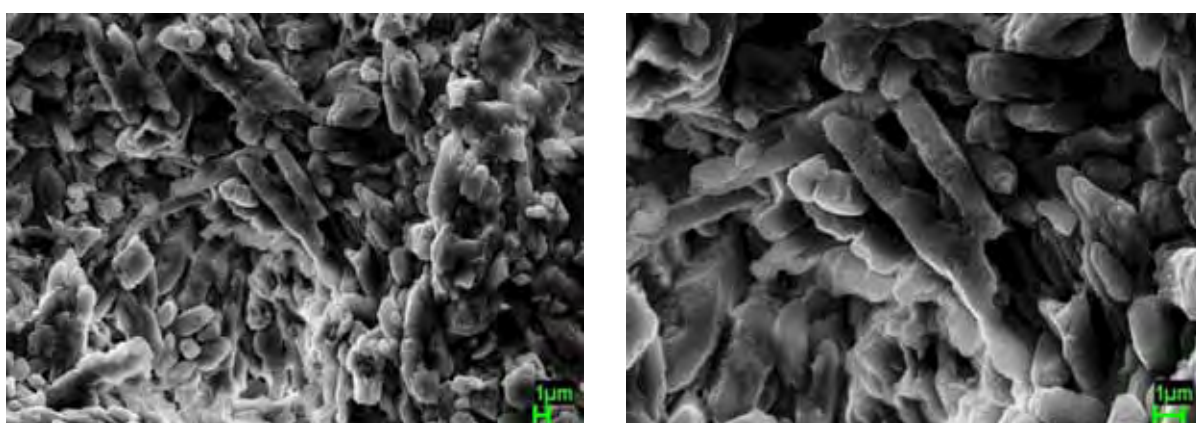


Figura 95 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 3h.

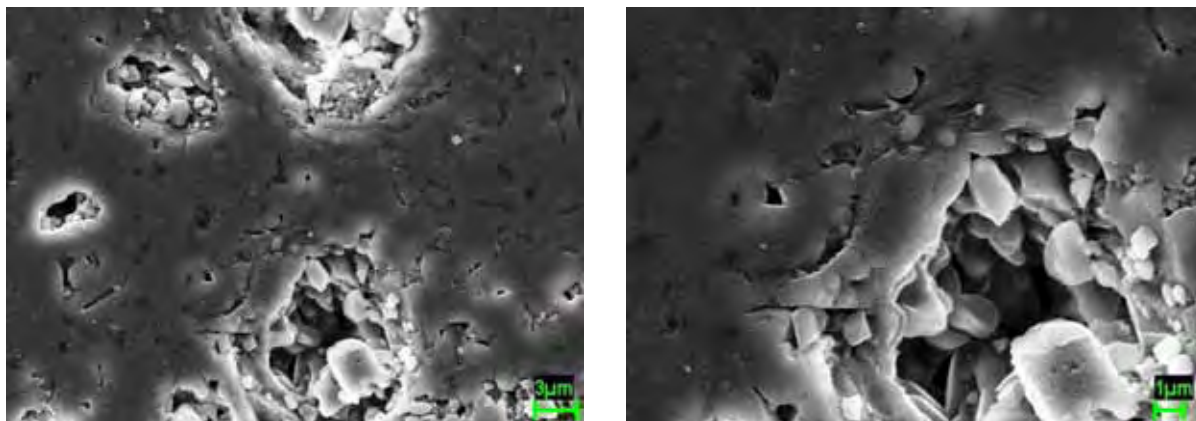


Figura 96 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1650 °C por 3h.

Nas Figuras 91 a 96, de amostras de mulita obtida com pós nanométricos de alumina moída com ácido silícico leve e aerosil 380[®], observa-se a presença de grãos alongados, principalmente nas amostras de mulita obtidas com ácido silícico leve.

Nas amostras sinterizadas a 1600 °C a forma e o tamanho dos grãos são heterogêneos enquanto que, com o aumento da temperatura (1650 °C) e do tempo de sinterização (3h) os grãos se apresentam mais homogêneos, com predominância de grãos alongados na amostra com ácido silícico leve (Figuras 93 e 95) e, de grãos menores e com tendência à forma equiaxial na amostra com aerosil 380[®] (Figuras 94 e 96).

Observa-se que as cerâmicas obtidas com aerosil 380[®] apresentam as características mais desejáveis e que estão de acordo com os demais resultados, como menor porosidade, maior densidade aparente, resistência mecânica e formação de mulita.

Para obter uma melhor caracterização dos melhores resultados obtidos, um segundo lote foi submetido ao ataque termo-químico a 250 °C por 10 minutos. As amostras deste lote foram as cerâmicas de mulita obtidas com pós micrométricos (alumina com quartzo), prensados com 160 MPa e sinterizados a 1600 °C por 1h (etapa I) e, com pós nanométricos (alumina moída com sílica proveniente do ácido silícico leve e aerosil 380[®]), contendo 1 % de CaO, prensados com 160 MPa e sinterizados a 1650 °C por 1h (etapa V) (Figuras 97 a 99). As ampliações utilizadas foram de 2000 e 10000 vezes.

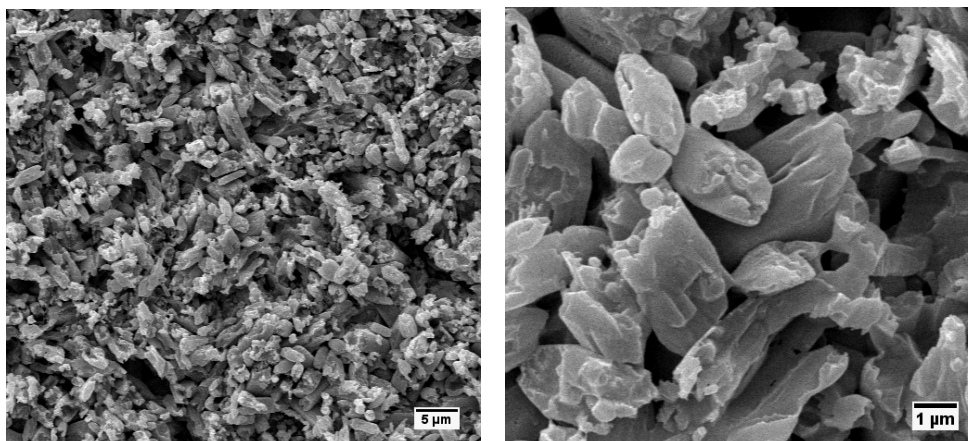


Figura 97 – Micrografias (MEV) de amostra prensada com 160 MPa (etapa I) e sinterizada a 1600 °C por 1h.

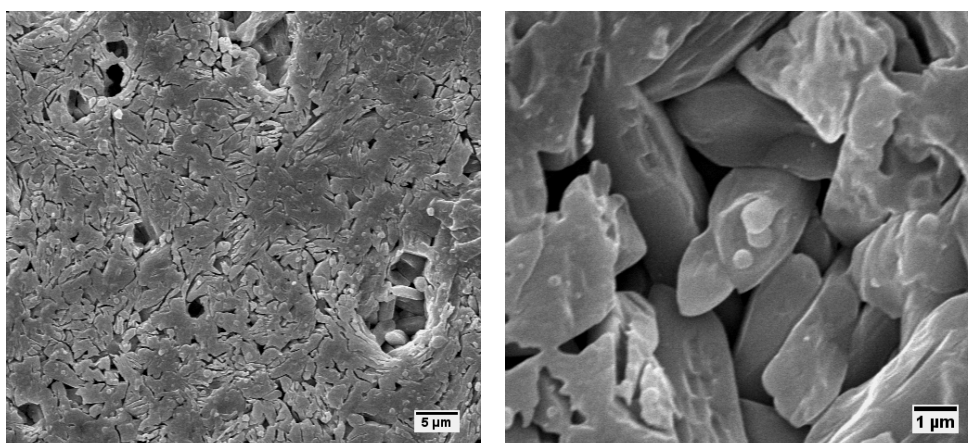


Figura 98 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com ácido silícico leve sinterizada a 1650 °C por 1h.

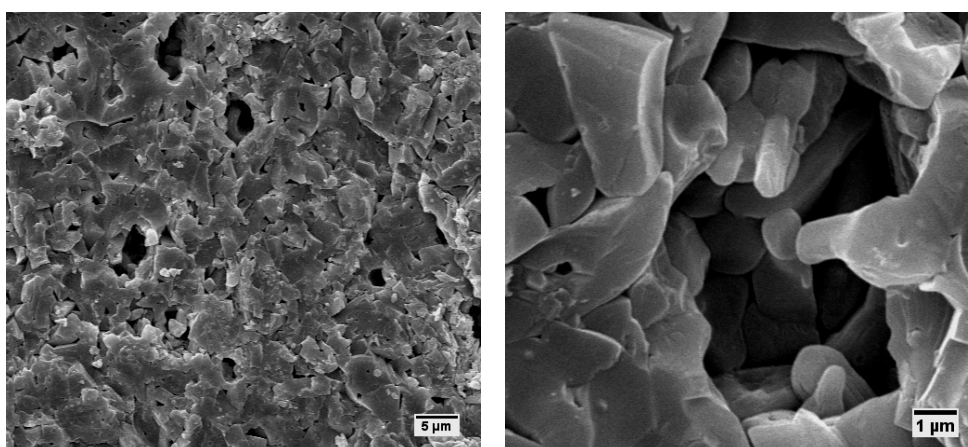


Figura 99 – Micrografias (MEV) de amostra obtida com aerosil 380[®] sinterizada a 1650 °C por 1h.

De modo geral, as imagens obtidas neste segundo lote confirmam as observações feitas com relação ao primeiro lote.

Nas amostras sinterizadas a 1650 °C por 1h, observa-se a predominância de grãos menores na mulita obtida com aerosil 380[®] (Figura 99), e de grãos mais alongados na mulita obtida com ácido silícico leve (Figura 98). Além disso, pode-se observar na cerâmica com aerosil 380[®] (Figura 99), uma melhor proximidade e empacotamento de grãos do que na cerâmica com ácido silícico leve (Figura 98).

A presença de grãos equiaxiais tem sido associada ao baixo teor de fase líquida, ao desenvolvimento da cristalização da mulita e ao processo de sinterização por escoamento viscoso. As partículas de alumina cobertas pelas partículas de sílica durante o processo de sinterização por escoamento viscoso possibilitam a formação de grãos equiaxiais de mulita. Os tamanhos de grãos de mulita menores são obtidos a partir de partículas mais finas de alumina presentes no pó precursor (HERCULANO, 2007; RANI et al. 2001).

Uma vez que as amostras foram submetidas sob as mesmas condições de ataque termo-químico para revelar os grãos, pode-se observar que a intensidade do ataque termo-químico foi mais pronunciado na amostra com maior teor de fase vítrea, ou seja, aquela obtida com pó micrométrico sinterizada a 1600 °C (Figura 97). As amostras em que o ataque foi menos pronunciado, foram as obtidas com pós nanométricos e sinterizadas a 1650 °C (Figuras 98 e 99).

4.5 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MELHORES RESULTADOS OBTIDOS

Para melhor avaliação dos resultados obtidos neste trabalho foi montada a Tabela 31 com os valores mais significativos obtidos em cada etapa realizada.

Tabela 31 – Resultados mais significativos obtidos neste trabalho.

Condição	Contração linear (%)	Perda de massa (%)	P _{ap} (%)	D _{ap} (g/cm ³)	Resistência média (MPa)
I- Prensagem					
40 MPa	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	16,81 ± 0,8	2,49 ± 0,03	54 ± 4,9
160 MPa	5,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	12,10 ± 0,4	2,62 ± 0,01	75 ± 4,0
300 MPa	7,4 ± 0,2	1,8 ± 0,0	10,26 ± 0,5	2,64 ± 0,02	103 ± 4,7
II- Aditivos de sinterização (Prensagem 160 MPa)					
1 % CaO	7,9 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,49 ± 0,5	2,75 ± 0,01	174 ± 9,3
III- Pós nanométricos					
(Prensagem 40 MPa)					
Ácido silícico	16,6 ± 0,3	3,3 ± 0,3	16,86 ± 0,5	2,33 ± 0,01	54 ± 4,9
Aerosil 380	19,5 ± 0,3	3,6 ± 0,1	11,62 ± 0,6	2,60 ± 0,02	67 ± 4,7
(Prensagem 300 MPa)					
Ácido silícico	21,9 ± 0,1	4,9 ± 0,2	5,80 ± 0,8	2,63 ± 0,02	89 ± 5,0
Aerosil 380	22,4 ± 0,2	4,6 ± 0,1	5,62 ± 0,5	2,84 ± 0,02	95 ± 4,4
IV- Álcool isopropílico para dispersão (Prensagem 40 MPa)					
Ácido silícico	19,4 ± 0,2	1,9 ± 0,1	23,31 ± 0,9	2,28 ± 0,02	102 ± 7,1
Aerosil 380	20,8 ± 0,4	2,9 ± 0,4	21,67 ± 0,9	2,30 ± 0,02	94 ± 2,6
V- Temperatura e tempo de sinterização					
(1 % CaO, álcool, calcinação 600 °C e prensagem 160 MPa)					
Ácido 1600 °C	12,4 ± 0,5	3,3 ± 0,3	4,07 ± 0,3	2,73 ± 0,02	169 ± 7,3
silícico 1650 °C	12,6 ± 0,4	3,0 ± 0,3	3,61 ± 0,4	2,80 ± 0,02	190 ± 6,9
1650 °C / 3h	13,0 ± 0,5	2,9 ± 0,3	3,51 ± 0,4	2,80 ± 0,02	162 ± 6,1
Aerosil 1600 °C	13,2 ± 0,4	3,5 ± 0,3	3,59 ± 0,2	2,84 ± 0,02	197 ± 8,6
380 1650 °C	13,4 ± 0,5	3,2 ± 0,3	2,53 ± 0,4	2,86 ± 0,02	207 ± 7,8
1650 °C / 3h	13,5 ± 0,6	3,1 ± 0,3	2,40 ± 0,3	2,85 ± 0,02	183 ± 7,0

90,6 % de densificação.

Os dados agrupados na tabela 31, permitem acompanhar e melhor comparar os resultados obtidos neste trabalho.

Observa-se o aumento na contração e na perda de massa em função do uso de aditivo (CaO) e de pós nanométricos (ácido silícico aerosil 380®). A perda de massa

diminui ao se empregar álcool como meio de dispersão. Na última etapa, ocorre uma redução na contração devido à prévia calcinação dos pós.

A porosidade aparente diminui com o aumento da pressão de prensagem e com o uso de aditivo (CaO). Nas amostras com pós nanométricos (etapa III), apenas nas cerâmicas obtidas com altas pressões a porosidade aparente diminuiu, o que se deve, a grande área de superfície dos pós e o baixo teor de sólidos (25 vol%) utilizado. Com o uso de aditivo (CaO), na última etapa, a porosidade aparente diminuiu significativamente.

A densidade aparente e a resistência à flexão (por 3 pontos) aumentaram com o aumento da pressão de prensagem e com o uso de aditivo (CaO). Como a resistência mecânica é dependente da homogeneidade da microestrutura, apenas as cerâmicas com aditivo (1 % de CaO), obtidas nas etapas II e V produziram bons resultados. Na etapa II não houve dificuldades para preparar as suspensões com 50 vol% de sólidos. O emprego de pós nanométricos dificultou o processamento das cerâmicas. Na etapa V, foi necessário reduzir o teor de sólidos para 20 vol%, utilizar álcool para dispersão do pó, empregar uma placa de gesso para acelerar a secagem do pó e calcinar o pó antes do processo de granulação para prensagem.

Embora não tenha sido utilizado um padrão interno para quantificar o teor de mulita obtido, por meio da comparação entre os difratogramas obtidos e com alguns difratogramas da literatura (como os das Figuras 15, 16, 17 e 60), verifica-se que as condições de processamento utilizadas na etapa conclusiva deste trabalho (etapa V), permitiram obter cerâmicas de mulita praticamente pura.

O coeficiente de dilatação linear obtido, de $5 \mu\text{m/m } ^\circ\text{C}$, confirma a propriedade da mulita obtida e seu potencial para aplicação em queimadores para fornos ou em tuberias para *thermal spallation*.

As imagens obtidas por MEV evidenciam a formação de uma estrutura uniforme, com grãos mais equiaxiais nas amostras obtidas com aerosil 380[®] e mais alongados nas amostras obtidas com ácido silícico leve (Figuras 94, 95, 98 e 99).

Comparando os resultados deste trabalho com os dados da literatura, temos que Chen and Tuan (2001), por exemplo, utilizando pós de caulim por prensagem uniaxial com 25 MPa e sinterização a 1500 °C por 1h, obtiveram cerâmicas de mulita com

densificação de 63,8 % e com resistência mecânica de 180,0 MPa para pós moídos com álcool. Contudo, Mariano e colaboradores (2000), obtiveram mulita a partir da mistura de caulim com alumina prensada isostaticamente e sinterizada a 1600 °C por 3h, com apenas 77,0 MPa de resistência mecânica.

Propriedades mecânicas superiores tem sido obtidas por rotas de síntese com géis, como Banu and Gnanam (2002), que produziram mulita a partir de pós obtidos por sol-gel, prensados uniaxialmente com 150 MPa, pré-sinterizados a 1100 °C por 3h e sinterizados a 1500 e 1600 °C por 4h, com resistência mecânica de 228 MPa e 238 MPa, respectivamente às temperaturas de sinterização. Ismail e colaboradores (1987) produziram mulita com 405 MPa de resistência mecânica, a partir de pós obtidos por sol-gel, prensados isostaticamente com 200 MPa e sinterizados a 1650 °C por 3h.

Rani e colaboradores (2001) utilizando pós obtidos por sol-gel prensados uniaxialmente com 150 MPa e sinterizados a 1600 °C por 3h, obtiveram uma densificação de 88,5 % sem aditivos e 98 % utilizando 0,5 % de SrO.

Como a mulita comercial sinterizada por reação de pós mecanicamente misturados normalmente possui resistência mecânica abaixo de 200 MPa, o valor obtido em torno de 207 MPa, somado a uma densificação em torno de 91 % e fase cristalina mulita, indicam que as condições de processamento utilizadas na última etapa deste trabalho permitem a obtenção de cerâmicas de mulita para fins comerciais, ou seja, utilizando pós micrométricos de alumina moída com aerosil 380® ou com ácido silícico leve (este resultando em propriedades um pouco inferiores) com 1 % de CaO, misturados e homogeneizados com álcool, calcinados a 600 °C por 1h, seguido de prensagem com 160 MPa (ou mais), pré-sinterização a 1000 °C por 1h e sinterização a 1650 °C por 1h.

5. CONCLUSÕES

Quanto às matérias-primas utilizadas como fonte de sílica nanométrica, pode-se concluir que a temperatura de calcinação para conversão dos pós de sua forma hidratada em sílica estável é de aproximadamente 650 °C para o ácido silícico leve e de 850 °C para o aerosil 380[®]. Além da temperatura mais baixa, a perda de massa também é significativamente menor para o ácido silícico leve, cerca de 7,9 %, valor este que está de acordo com as especificações do produto. O valor de 23,0 % obtido para o aerosil 380[®], foi muito acima das especificações do produto, podendo ser devido a sua maior higroscopicidade. O uso de temperaturas mais, próximas a 1000 °C podem levar à formação de agregados prejudicando a posterior densificação das cerâmicas.

O aumento na compactação das amostras de mulita, por meio da pressão de prensagem uniaxial e isostática, produziu um aumento na densidade aparente, sendo mais significativo entre 40 e 160 MPa, como também na resistência mecânica sendo mais significativo em amostras prensadas entre 120 e 200 MPa.

Os difratogramas de raios X dos cdps obtidos a partir da mistura de pós de alumina com quartzo, na proporção 3:2, mostraram a evolução e melhora da formação de mulita em função do aumento na pressão de prensagem, do tipo e teor de aditivo de sinterização, do emprego de pós micrométricos e, do aumento da temperatura e do tempo de sinterização.

Os difratogramas são característicos da fase cristalina mulita ortorrômbica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), devido ao desdobramento do pico próximo a 26° ($2\theta - \text{CuK}\alpha$).

O emprego de aditivos permitiu obter cerâmicas com menor porosidade aparente, maior densidade aparente, maior resistência mecânica e melhora na formação de mulita. Os melhores resultados foram obtidos com CaO, seguido pelo MgO e depois Y_2O_3 , todos com um teor de 1,0 %.

O uso de pós nanométricos sem aditivos permitiu melhor contato e empacotamento das partículas, resultando em menor porosidade aparente, maior contração e densidade aparente e melhor formação de mulita indicada pela

significativa redução dos picos referentes à alumina. Contudo a resistência mecânica ficou próxima das cerâmicas obtidas com pós micrométricos, provavelmente devido à dificuldade no preparo das suspensões, que exigiu uma redução drástica no teor de sólidos. As cerâmicas obtidas com aerosil 380[®] produziram melhores resultados que as obtidas com ácido silícico leve.

O emprego do álcool isopropílico para dispersão dos pós sem aditivos, proporcionou um aumento significativo na resistência mecânica. A menor tensão superficial do álcool em relação à água evita a formação de aglomerados durante a secagem.

A calcinação dos pós permite obter cerâmicas com melhor desempenho porém, quanto menor o tamanho das partículas do pó, mais baixa deve ser a temperatura utilizada, de modo a evitar a formação de aglomerados, que afetam negativamente a densificação e outras propriedades das cerâmicas.

O aumento do tempo de sinterização de 1h para 3h produziu uma melhora na formação de mulita, mas um resultado inferior na resistência mecânica, provavelmente devido ao crescimento anisotrópico de grãos e/ou à formação de macroporos.

Finalmente, com os estudos realizados neste trabalho, foi possível obter cerâmicas de mulita com ausência de outras fases cristalinas, com uma resistência mecânica próxima a 207 MPa e coeficiente de dilatação linear de 5 $\mu\text{m/m } ^\circ\text{C}$, e assim atingir os objetivos traçados, numa rota alternativa para obtenção de cerâmicas de mulita para aplicações comerciais e com grande potencial para uso em queimadores para fornos e tubeiras para *thermal spallation*.

O processo inovador consiste no emprego de pós de alumina moída com aerosil 380[®], utilizando 1,0 % de CaO como aditivo de sinterização, álcool isopropílico como meio de dispersão e calcinação a 600 $^\circ\text{C}$, seguido de prensagem a 160 MPa, pré-sinterização a 1000 $^\circ\text{C}$ por 1h e sinterização a 1650 $^\circ\text{C}$ por 1h.

6. TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o processo apresentado neste trabalho permite a obtenção de cerâmicas de mulita para algumas aplicações comerciais, ensaios deverão ser realizados de modo a melhorar a qualidade e se conhecer melhor as propriedades e características do material obtido, conforme as sugestões a seguir:

- Influência do aumento do tempo de moagem da alumina, ou mesmo o emprego de outras fontes de alumina, de menor granulometria.
- Avaliação da temperatura de calcinação e da moagem dos pós de alumina e sílica misturados.
- Ensaio de resistência ao choque térmico para confirmar esta importante propriedade das cerâmicas de mulita.
- Ensaio de ablação, de modo a verificar qualitativamente a resistência às condições de alta temperatura e abrasão pelo jato de saída de um propulsor, com vista ao uso desta cerâmica em tubeira para *thermal spallation*.
- Avaliação da evolução da formação da fase mulita durante a sinterização.
- Efetuar um levantamento do custo deste processo.

REFERÊNCIAS

AKSAY, I.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v.74, n.10, p. 2343-2358, 1991.

AKSAY, L.A.; PASK, J.A. Stable and metastable phase equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. **Journal of the European Ceramic Society**, v.58, n.11, p.507-512, 1975.

AKSEL, C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. **Ceramics International**, v.29, n.2, p.183–188, 2003.

ALBERS, A.P.F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, n.305, p.34-37, Jan/Fev/Mar. 2002.

ALMATIS. **Reactive and calcined aluminas for the ceramic industry**. Global Product Data. Disponível em: <http://www.almatis.com/alumina/pdf/cal_cer.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2008.

ALMEIDA, F.A. **Estudo da obtenção de alumina porosa pelo método de conformação direta com amido**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência no Curso de Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

ANGGONO, J. Mullite ceramics: its properties, structure, and synthesis. **Jurnal Teknik Mesin**, v.7, n.1, p.1-10, abr. 2005.

ATISIVAN, R.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Porous mullite preforms via fused deposition. **Journal American Ceramic Society**, v.84, n.1, p.221-223, 2001.

BANU, M.S.; GNANAM, F.D. Microstructure and mechanical properties of sol-gel derived mullite containing needle-like grains. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v.61, n.3, p.122-124, 2002.

BARSOUM, M. W. Thermal Properties. In:____. **Fundamentals of ceramics**. New York: Mc Graw-Hill. 2003. cap. 13, p. 442-464.

BERTRAN, C.A.; LIMA, P.T.; THIM, G. P. Obtenção da Cordierita através do processo sol-gel utilizando sais inorgânicos. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v.45, n. 3, p.142-146, 1996.

BIRCHALL, J. D. The essentiality of silicon in biology. **Chemical Society Reviews**. v. 24, n. 5, p. 351-357, 1995.

BRAGANÇA S. R.; BERGMANN C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas **Cerâmica**, v.50, n.316, p.291-299, out./dez. 2004.

BRASILEIRO M. I. et al. Estudo da obtenção de mullita por meio de interações entre o resíduo de caulim e ball-clay sinterizados, e alumina em um processo termicamente ativado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMAT, 2006. p. 2465-2475.

BRASILMINAS. **Especificação do quartzo: 401-400 H**. Disponível em: <www.brasilminas.net>. Acesso em: 3 nov. 2008.

BRITO, F.V. **Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo**. 2005. 158f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. Structures and properties of cerâmics. In: _____. **Materials science and engeneering: an introduction**. 5 th. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 408-410.

CAMPOS, A. L. **Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami utilizando nucleação controlada**. 2002. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 2002.

CAMPOS, E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2001.

CARSCALLEN, W.E.; OOSTHUIZEN, P.H. **Compressible fluid flow**. New York: McGraw-Hill Science, 1997. 548p.

CAVALCANTE, D.G.L. et al. Identificação de mulita através da caracterização microestrutural de composições formados pela sinterização de resíduo de caulim, ball clay e alumina. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMAT, 2006. p. 1-12.

CHEN, C.Y.; TUAN, W.H. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v.27, n. 7, p.795–800, 2001.

CHINELATTO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. **Cerâmica**, São Paulo. v.50, n.313, p.62-68, 2004.

CRUSE, T.A. et al. Controlled Densification of Mullite for Composite applications. In: SINGH, J.P.; BANSAL, N.P.; NIIHARA, K. **Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites**. Indianapolis. 1999. v. p.463-473.

DEGUSSA. **Product Information:** Aerosil 380[®]. Disponível em: <<http://birdchem.com/pdf/aerosil-380.pdf>>. Acesso em 20 set. 2008.

ESTCOM CZ. **Ceramic substances and materials.** Disponível em: <www.estcom.cz/?lang=en&content=company>. Acesso em: 20 set. 2008.

FIBERFRAX. **Ficha técnica: Flocos de Fibra Fibermax 1600.** Disponível em: <http://www.unifrax.com.br/principal/fichas_tecnicas/pdf/Flocos/br_-_Flocos_-_Flocos_de_Fibra_Fibermax_1600.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2008.

FIELITZ, P. et al. Kinetics of alumina segregation in mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n. 2, p.401–406, 2008.

FIELITZ, P.; BORCHARDT, G. Oxygen grain-boundary diffusion in polycrystalline mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.87, n.12, p.2232–2236, 2004.

GALASSI, C. et al. Influence of magnesia addition on the rheological properties of mullite suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.82, n.12, p.3453–3458, 1999.

GEROTTO M. V. et al. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microsílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v.46, n.300, out./nov./dez. 2000.

GOLDSTEIN, J.I. et al. **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis.** 2 nd. ed. New York: Plenum Press, 1992. 820p.

GRIONFORNOS. **Fornos elétricos com atmosfera controlada.** Grion Fornos Industriais Ltda. Disponível em: <http://www.grionfornos.com.br/home-page/atmosfera_controlada.htm>. Acesso em : 3 nov. 2008.

GRUPOPO. **Sobre Metalurgia do Pó**. Grupo de tecnologia dos pós. Disponível em: <<http://grupopo.vilabol.uol.com.br/sobrempt.htm>>. Acesso em: 3 nov. 2008.

GUSE, W.; MATEIKA, D. J. Growth of mullite single crystals ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) by the Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v.22, n. 3, p.237-240, 1974.

HERCULANO G.E.G.C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**. 2007. 139f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais da REDEMAT) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HERCULANO, G.E.G.C. et al. Fabricação e caracterização de mulita a partir de mistura de pós de alumina e de sílica obtida da casca de arroz. **Revista da Física de Ouro Preto**, v.1, p.5-47, nov. 2007.

HERMANN. **Óxido de ítrio tipo GRADE C (FINE)**. Hermann C. Starck. Disponível em: <http://www.hcstarck.de/index.php?page_id=290&prod_service_id=153&anw_id=36&showlogin=yes&anfr=dbl&suchstart=>. Acesso em: 15 jun. 2008.

HORIUCHI, M. et al. New mullite ceramic packages and substrates. **IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology**. v. 2, n.4, p.439-446, dec. 1988.

HP TECHNICAL CERAMICS. **Custom ceramic shapes**. Disponível em: <<http://www.tech-ceramics.co.uk/custom%20shapes.htm>> Acesso em: 15 jun. 2008.

HUANG, T. et al. Anisotropic grain growth and microstructural evolution of dense mullite above 1550 °C. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.1, p.204-210, 2000.

ISMAIL, M.G.M.U.; NAKAI Z.; SOMIYA, S. Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by the sol-gel method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.70, n.1, p.C7-C8, 1987.

IVANKOVIC, H. et al. Microstructure and high temperature 4-point bending creep of sol-gel derived mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v.26, n.9, p.1637–1646, 2006.

JIANGSU. **Corundum & Mullite Series**. Jiangsu Province Ceramics Research Institute Co., Ltda. Disponível em: <http://www.jiangsuceramics.com/into2_05.htm>. Acesso em 12 nov. 2008.

JOHNSON, B. R.; KRIVEN, W. M.; SCHNEIDER J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. **Journal of the European Ceramic Society**. v.21, n.14, p. 2541-2562, 2001.

KANKA, B.; SCHNEIDER H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. **Journal of Materials Science**, v.29, n.5, p.1239-1249, 1994.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2 nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032p.

KINGON, A.I.; DAVIS, R.F. Engineering properties of multicomponent and multiphase oxides. In: SCHNEIDER Jr. S.J. et al. **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**. Ohio: ASM International, 1991. cap. 11, v. 4, p.758-774.

KLEEBE, H. J. et al. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n.14, p. 2521-2533, 2001.

KLUG, F.J.; PROCHAZKA, S. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. **Journal American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. 750-759, 1987.

KONG, L.B. et al. Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process. **Ceramics International**, v.30, n.7, p.1313–1317, 2004.

KWON, OH-HUN. Liquid-phase sintering. In: SCHNEIDER Jr. S.J. et al. **Engineering Materials Handbook: ceramics and glasses**. Ohio: ASM International, 1991. cap.4, v. 4, p. 285-290.

LABSYNTH. **Óxido de magnésio**. Disponível em: < <http://downloads.labsynth.com.br/fispq/FISPQ-%20Oxido%20de%20Magnesio.pdf> >. Acesso em: 12 nov. 2008.

LEE J. K; TANAKA, H; KIM, H. Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β -SiC with an additive of yttrium aluminium garnet. **Journal of Materials Science Letters**, Netherlands, v.15, n.5, p.409-411, march. 1996.

LIBREMUL. **Refratários à base de mulita**. Librelato ind. de refratários. Disponível em: <<http://www.librelato.ind.br/libremul.htm>>. Acesso em: 20 set. 2008.

LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita, **Química Nova**, São Paulo. v.21, n. 5, p.608-613, 1998.

LOPES, F C A. **Efeito de fontes de silício no controle de *fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* em tomateiro**. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia) – Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2006.

MANHANI, L.G.B.; PARDINI, L.C. Propriedades térmicas de grafites comparadas ao tungstênio e SiC para utilização em altas temperaturas. In: Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 7., 2001, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: CTA/ITA, 2001. 5p.

MARIANO, W.A.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Influência do método de síntese sobre as características cerâmicas da mulita. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44., 2000, São Pedro. **Anais...** São Paulo: ABCERAM, 2000. p.13101-13111.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística.** 2008. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2008.

MATWEB – Materials Property Data. Oxide, Silicon. **Mullite**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=6ff3fda0bf744c93b4e423806faec494&ckck=1>> Acesso em: 15 jun. 2009.

MENEZES, R. R. et al. Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. **Cerâmica**, São Paulo. v.49, n.311, p.120-127, 2003.

MERCK. **Ácido silfícico**. Disponível em: < http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewFavorites-CreateProductFavorite?ProductUUID=2EGb.s1OB20AAAEajhRqKZL5&PortalCatalogUUID=mNSb.s1L86oAAAEWItYfVhTl > Acesso em: 29 out 2008.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA G.M. Preparação de mulita a partir do mineral topázio. **Cerâmica**, São Paulo, v.50, n.316, p.318-323, out./dez. 2004.

MULLITE ROLLER. **Refratários Paulista Indústria e Comercio Ltda.** Disponível em: <http://kharfer.trustpass.alibaba.com/product/11444123/Mullite_Roller.html>. Acesso em: 20 set. 2008.

MURUGAPPA. **Mullite Refractories CUMILITE®.** Disponível em: <<http://www.cumi-murugappa.com/ceramics/sr/cumilite.html>> Acesso em: 15 jun. 2009

NORTON, F. H. Métodos de conformação. In:____. **Introdução à tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973. cap. 11, p. 131-145.

OKADA, K.; OTSUKA, N.; SOMIYA, S. Review of mullite synthesis route in Japan. **Ceramic Bulletin**, v.70, n.10, p.1633-1640, 1991.

OLIVEIRA, T.C.; ZANETTI S.M.; THIM G. P. Síntese e caracterização de pós nanométricos de mulita obtidos pelo método dos precursores poliméricos. In: Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 10., 2004, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: ENCITA, 1995. v. 1. p. 1-1.

ORTEGA, F. S. et al. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.2, n.5/6, p. 34-37, set/dez. 1997.

OSAWA, C. C. **Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e alumina.** 2004. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas:** princípios e aplicação em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo arte. 2000. 195p.

PÉREZ, M.A.A. **Estudo numérico da interação entre um jato supersônico em uma superfície plana**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PIORINO NETO, F. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1990.

RANI, D.A.; JAYASEELAN, D.D.; GNANAM, F.D. Densification behavior and microstructure of gel-derived phase-pure mullite in the presence of sinter additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v.21, n.12, p.2253-2257, 2001.

REED, J. S. Pressing. In: _____. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995a. cap. 22. p.418-449.

REED, J. S. Firing. In: _____. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995b. cap. 29. p.583-624.

REFRATÁRIOS CUMBICA. **Catálogo 2008-2009**. Disponível em: <<http://www.refratarioscumbica.com.br/revista%20digital/produtos.html>>. Acesso em: 8 jan. 2009.

ROOSEN, A., BOWEN, H. K. Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 71. n.11, p. 970-977, 1988.

SAALFELD, H.; GUSE, W. Mullite and mullite matrix composites. In: SOMIYA, S.; DAVIS, F.; PASK, J.A. **Ceramic Transactions**. 6 th ed. Westerville. American Ceramic Society, 1990, p.73-1001.

SACKS, M.D.; PASK, J.A. Sintering of mullite-containing materials: II, effect of agglomeration. **Journal of the American Ceramic Society**, v.65, n.2, p.70-77, 1982.

SAINT GOBAIN. **Sintered Mullite**. Disponível em: <http://www.sefpro.saintgobain.com/Data/Element/Node/ProductLine/product_Line_edit.asp?ele_ch_id=L00000000000000001205>. Acesso em: 20 set. 2008.

SALES, L.L.M. et al. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente. **Química Nova**, São Paulo. v.30, n.1, p.70-74, 2007.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite - A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n.2, p.329–344, 2008.

SHACKELFORD, J. F. Ceramic and glasses. In:____. **Introduction to materials science for engineers**. 6 th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005. cap.6, p. 164-167.

SHANDONG. **Mullite Series Products**. Shandong Lunai Kiln Refractories Co. Ltda. Disponível em: <<http://www.lunaiyaoye.com/cp-16.htm>> Acesso em: 15 jun. 2009.

SHAPIRO, A.H. **The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow**. 1st ed. v.2. New York: Ronald Press Co., cap. 4, 1953. 672p.

SHINDO, I. The melting nature and growth of mullite single crystals by the modified floating zone method. **Ceramic Transactions**, v.6, p.103-113, 1990.

SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. A Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, São Paulo, v.44, n. 290. p. 225-232, nov/dez. 1998.

SILVA, O.M.M. et al. Preparação de amostras de cerâmicas para observação microestrutural. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 48., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABCERAM, 2004. p. 1-8.

SOARES, R. M. **Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterizações microestrutural, elétrica e mecânica.** 2007. 58f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

THIM, G. P. **Mulita:** síntese por processamento sol-gel e cinética de cristalização. 1997. 153 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: conformação. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973. cap.13. p. 211-259.

VETEC. **Óxido de cálcio P.A.** Vetec Química Fina Ltda. Disponível em: <http://www.vetecquimica.com.br/busca_1/produto1b.asp?reg=798> Acesso em: 12 nov. 2008.

VIEGAS, F.L. **Perfuração de rochas por jato supersônico quente.** 2004. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espacial - Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2004.

WANG, F. F. Y. Ceramic Fabrication Processes. In: WILLIAMS J.C. **Treatise on materials science and technology.** New York: Academic Press, 1976. v. 9. p. 135-143.

WILLIAMS, F.A. **Combustion Theory.** Series Combustion science and engineering. 2 nd ed. Merlo Park: Benjamin Cummings , 1985. 680p.