

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO REATIVA POR MICRO-ONDAS A 30 GHz DA MULITA
E COMPÓSITOS MULITA-ALUMINA**

Luiz Felipe de Siqueira Penteado

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO REATIVA POR MICRO-ONDAS A 30 GHz DA MULITA
E COMPÓSITOS MULITA-ALUMINA**

Luiz Felipe de Siqueira Penteado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Co-orientadores: Dra. Ruth H.G.A Kiminami

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

de Siqueira Penteado, Luiz Felipe
Ds Sinterização Reativa por micro-ondas a 30 GHz da
Mulita e Compósitos Mulita-Alumina / Luiz Felipe de
Siqueira Penteado; orientador Valmor Roberto
Mastelaro; coorientador Ruth H.G.A Kiminami. São
Carlos, 2015.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Sinterização. 2. Micro-ondas. 3. Mulita. 4.
Compósitos Mulita-Alumina. I. Título.

Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

| | | |
|-------------------------------------|--|-------------------------------|
| Aluno | LUIZ FELIPE DE SIQUEIRA PENTEADO | No. USP: 6882659 |
| Orientador ou resp. pela disciplina | VALMOR ROBERTO MASTELARO | No. USP: 2055371 |
| Título do TCC | Sinterização reativa a 30GHz da mulita e compósitos mulita/alumina | |
| Curso ou Ênfase | Engenharia de Materiais e Manufatura | |
| Disciplina | SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso | |
| Local da defesa: | Auditório SMM - 9 h | Data de defesa: 30/ 11 / 2015 |

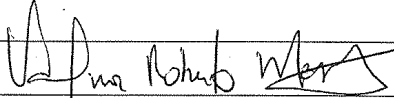

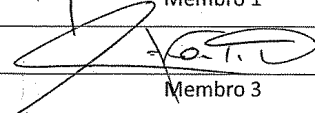
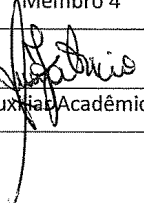
Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

| Membros da Comissão Julgadora | Vínculo | Sigla Unidade | Nota |
|-------------------------------|-----------|---------------|------|
| Valmor Roberto Mastelaro | Professor | IFSC | 9,0 |
| Rafael Salomão | Professor | EESC | 9,0 |
| Carlos Alberto Fortulan | Professor | EESC | 9,0 |

| | | | |
|-----------------|--|--|------------------------------------|
| Média = | 9,0 | | |
| Resultado final | <input checked="" type="checkbox"/> Aprovado | <input checked="" type="checkbox"/> Necessita de ajustes | <input type="checkbox"/> Reprovado |

Observações da Comissão Julgadora

Eu, Ana Fabricis, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) Senhores(as). São Carlos, ___/___/___

| | |
|---|--|
|  Membro 1 |  Membro 2 |
|  Membro 3 | Membro 4 |
| Orientador(a) ou responsável pela disciplina |  Auxiliar Acadêmico |

AGRADECIMENTOS

A minha querida família pelo apoio e pelo incentivo durante todos os anos de curso.

A Deus, Jesus e Virgem Maria.

Ao professor Valmor Roberto Mastelaro pelo apoio durante o projeto.

A professora Ruth H. G. A. Kiminami pela incrível oportunidade de realizar esse projeto em parceria com o IHM-KIT e por todo apoio e orientação.

Aos professores Rodolfo F. Gunnewiek e Guido Link pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento deste projeto.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e ao Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik do Karlsruher Institut für Technologie (IHM-KIT).

Aos amigos José Rodrigo Hoyos e Diego Sandoval, por toda ajuda e colaboração durante o trabalho.

Aos professores Rafael Salomão e Carlos Alberto Fortulan pela participação na banca de defesa.

Aos professores e colegas do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo.

RESUMO

PENTEADO, L.F.S. **Sinterização reativa por micro-ondas a 30 GHz da mulita e compósitos mulita-alumina.** 57f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A mulita é um material de extrema importância em aplicações industriais, por apresentar uma gama de propriedades químicas, físicas e mecânicas que favorecem sua utilização tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas. Por esse motivo, uma série de técnicas para obtenção do material vem sendo cada vez mais estudadas e desenvolvidas. O presente projeto tem como objetivo estudar o efeito do aquecimento em forno micro-ondas a 30 GHz da mistura alumina e caulim, avaliando a decomposição do caulim, mulitização e densificação nos sistemas mulita e mulita-alumina. A preparação das amostras, desde a sua caracterização e prensagem foram realizadas no laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas, DEMa-UFSCar e a sinterização por micro-ondas foi realizada com uma frequência de 30 GHz efetuado no Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik do Karlsruher Institut für Technologie (IHM-KIT), instituição renomada de pesquisa da técnica de processamento de materiais por micro-ondas na Alemanha. As matérias-primas utilizadas foram o caulim e alumina, moídas e prensadas em pastilhas de 12 mm diâmetro e 3 mm de espessura. Foram propostas quatro composições, utilizando o caulim puro, que se espera formar mulita e sílica amorfa, e três composições contendo caulim e alumina, visando a formação de mulita pura, mulita com 10% de alumina e com 50% de alumina. As condições de sinterização por micro-ondas a 30 GHz foram: taxa de aquecimento de 20°C/min, de 1000 a 1500°C, por 30 minutos de patamar, perfazendo em um total de seis corridas por composição, totalizando 24 corridas. Além disso, dilatometrias das composições a 30 GHz foram também efetuadas para coletar dados do processo de sinterização. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X e determinação da densidade aparente. A sinterização em forno de micro-ondas a 30 GHz foi satisfatória para formação de mulita e compósitos mulita-alumina. O tempo de sinterização por micro-ondas a 30 GHz foi aproximadamente 38% do tempo necessário do processo convencional.

Palavras-Chave: sinterização da mulita, caulim, compósitos mulita-alumina, micro-ondas.

ABSTRACT

PENTEADO, L.F.S Sintering of mullite and mullite-alumina composites using high frequencies (30 GHz). 57f. Monograph (Coursework final) - Department of Materials Engineering, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2015.

Among the ceramic materials, one can highlight the mullite, whose characteristics are of great industrial interest. This material is consisted of silica and alumina and its applications can be found in traditional and advanced ceramic fields due to its excellent chemical, physical and mechanical properties. This project aims to study the process of sintering materials containing mullite and mullite-alumina composites using high frequencies (30 GHz) and compare it with the same processed materials in the conventional sintering process. Sample preparation, since its characterization and pressing were performed in the laboratory Development and Materials Processing, Microwave, DEMa-UFSCar and the sintering was performed with a microwave frequency of 30 GHz performed at the Institut für und Hochleistungsimpuls- Mikrowellentechnik the Karlsruher Institut für Technologie (HMI-KIT), a renowned research institution of microwave processing technique in Germany. The raw materials used are kaolin and reactive alumina, which were grounded and pressed into pellets of 12 mm diameter and 3 mm thick. The proposed compositions are pure kaolin, which is expected to form mullite and amorphous silica, and three compositions containing kaolin and alumina, which is expected to obtain pure mullite, mullite with 10% alumina and 50% alumina. The samples were characterized for their apparent density and present phases using X-ray diffraction. Dilatometric tests at 30 GHz were made to collect data from the sintering process. The sintering using the microwave at 30 GHz was satisfactory for formation of mullite and mullite-alumina composites. The sintering time by microwave at 30 GHz is approximately 38% of the conventional process required time.

Key words: sintering of mullite, kaolin, sintering, mullite-alumina composite, microwave.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Matérias-Primas | 3 |
| 2.1.1 Caulim | 3 |
| 2.1.2 Alumina..... | 3 |
| 2.2 Mulita | 4 |
| 2.2.1 Diagrama $Al_2O_3 - SiO_2$ | 6 |
| 2.2.2 Propriedades e aplicações da mulita | 8 |
| 2.2.3 Fases desenvolvidas a partir da caulinita | 10 |
| 2.2.4 Decomposição da caulinita | 11 |
| 2.2.5 A transformação de fase..... | 12 |
| 2.3 Compósitos mulita-alumina | 13 |
| 2.4 Sinterização | 13 |
| 2.4.1 Sinterização da mulita..... | 14 |
| 2.5 Micro-ondas | 16 |
| 2.5.1 Sinterização por Micro-ondas | 17 |
| 2.5.1.1 Integração das micro-ondas com os materiais | 18 |
| 2.5.2 Aquecimento híbrido por micro-ondas | 20 |
| 2.5.3 Estudos precursores da técnica de micro-ondas..... | 21 |
| 2.5.4 Vantagens da técnica de micro-ondas | 22 |
| 3 OBJETIVOS | 25 |
| 3.1 Objetivo geral | 25 |
| 3.2 Objetivos específicos | 25 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 4.1 Caracterização das matérias-primas..... | 27 |
| 4.2 Preparação dos Corpos de prova..... | 28 |
| 4.3 Caracterização..... | 32 |
| 4.3.1 Difração de raios X | 32 |
| 4.3.2 Densidade aparente e porosidade aparente | 33 |
| 4.3.3 Dilatometria | 34 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 37 |

| | |
|--|----|
| 5.1 Caracterização das matérias-primas | 37 |
| 5.2 Mulita | 38 |
| 5.2.1 Formação da mulita a partir do caulim M-A | 38 |
| 5.2.2 Formação da mulita estequiométrica M-B..... | 40 |
| 5.2.3 Formação do compósito mulita – alumina M-C | 41 |
| 5.2.4 Formação do compósito mulita – alumina M-D..... | 43 |
| 5.3 Sinterização convencional e de micro-ondas na amostra M-B..... | 44 |
| 5.4 Propriedades físicas das amostras | 47 |
| 5.4.1 Densidade das amostras | 47 |
| 5.4.2 Retração linear | 49 |
| 5.5 Dilatometria | 51 |
| 6 CONCLUSÕES | 53 |
| 7 BIBLIOGRAFIA | 55 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1 Análise química das matérias-primas utilizadas | 28 |
| Tabela 4.2 Porcentagem molar dos óxidos para cada composição. | 30 |
| Tabela 4.3 Densidade teórica [34]. | 34 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Estrutura da α -alumina [4]..... | 4 |
| Figura 2.2 Estrutura da mulita [8]..... | 6 |
| Figura 2.3 Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [14] | 8 |
| Figura 2.1 Estrutura da α -alumina [4]..... | 4 |
| Figura 2.2 Estrutura da mulita [8]..... | 6 |
| Figura 2.3 Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [14] | 8 |
| Figura 2.4 Propriedades da mulita [6]..... | 9 |
| Figura 2.5 Influência do comportamento de campo no micro-ondas [31]..... | 19 |
| Figura 2.6 Interação das micro-ondas com diferentes tipos de materiais [30] | 20 |
| Figura 4.1 Fluxograma da metodologia para preparação de corpos cerâmicos..... | 29 |
| Figura 4.2 Micro-ondas de 30 GHz utilizado para processamento..... | 32 |
| Figura 5.1 Análise de fases presentes no caulim Horii antes da sinterização [31] | 37 |
| Figura 5.2 Análise de fases presentes α -alumina antes da sinterização [31] | 38 |
| Figura 5.3 Difractogramas de raios X das amostras M-A, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C | 39 |
| Figura 5.4 Difractogramas de raios X das amostras M-B, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C | 40 |
| Figura 5.5 Difractogramas de raios X das amostras M-C, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C | 42 |
| Figura 5.6 Difractogramas de raios X das amostras M-D, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C | 43 |
| Figura 5.7 Difractogramas de raios X das amostras M-B, sinterizadas em forno convencional, nas temperaturas de 1200 a 1600°C e patamar de 2 horas [31]..... | 45 |
| Figura 5.8 Medidas de densidade em função da temperatura de sinterização para as composições estudadas | 48 |
| Figura 5.9 Medidas de retração linear em função do tempo de sinterização para as composições M-A, M-B, M-C, M-D | 50 |
| Figura 5.10 Curvas de dilatométrica..... | 51 |

1 INTRODUÇÃO

Mulita é um material com aplicações tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas, devido às suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Uma de suas características mais importantes 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. Ela é um mineral formado por alumina (Al_2O_3) e sílica e pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal [1].

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.

Menezes et al. [1], citam que o caulim e o meta-caulim tem 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.

O processo convencional de preparação de 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 mais utilizado.

O processamento de materiais por meio de energia de micro-ondas vem se mostrando cada vez mais eficiente e importante em várias aplicações, pelo fato de promover uma série de vantagens quando comparado aos métodos convencionais de aquecimento, como por exemplo, a redução no tempo de processamento, economia de energia e melhora na uniformidade microestrutural dos corpos cerâmicos. Vantagens essas que fazem com que o processo que utiliza aquecimento por micro-ondas encontre várias aplicações industriais.

Em um processo térmico convencional, a energia é transferida através dos fenômenos de condução, convecção e radiação para a superfície do material e em seguida, por meio de processos de condução e convecção o calor é conduzido para o interior do material. Já com utilização da técnica de micro-ondas, a energia é depositada diretamente no interior do

material através de processos de interação molecular e atômica com o campo eletromagnético. Essa diferença na forma de aquecimento propicia várias vantagens ao processamento de materiais usando micro-ondas com relação às técnicas de aquecimento convencionais. Como o aquecimento é realizado pela interação com o campo eletromagnético, ocorre um aquecimento volumétrico do material, o que permite se trabalhar com altas taxas de aquecimento e reduzir os ciclos de processamento. A deposição direta da energia no interior do material a ser processado elimina a necessidade de gastos energéticos, aquecendo paredes dos fornos e mobílias e suportes refratários. Esse fato, associado à possibilidade de altas taxas de aquecimento e menores tempos de processamento, permite uma significativa redução no consumo de energia, particularmente em processos que utilizam elevadas temperaturas, já que as perdas térmicas aumentam drasticamente com o aumento da temperatura. Essas vantagens fazem a tecnologia de micro-ondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos.

O presente projeto teve por objetivo estudar o efeito do aquecimento em forno de micro-ondas a 30 GHz da mistura alumina e caulim, avaliando a decomposição do caulim, mulitização e densificação nos sistemas mulita e mulita-alumina. No processamento será possível avaliar a aceleração difusional a 30 GHz e comparar a influência de campos de frequência mais elevados em diversas propriedades, desde a reação em estado sólido para a formação da mulita até a densificação do corpo cerâmico.

O projeto contou com duas etapas realizadas com cooperação de outros institutos internacionalmente conhecidos: o processamento a 30 GHz e dilatométrica das amostras, que foram efetuados no IHM – KIT na Alemanha; preparação das amostras, análise de fases presentes por técnica de difração de raios X e propriedades físicas, foram efetuadas no LaDPRoMM – UFSCar e no Instituto de física de São Carlos da USP – IFSC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias - primas

2.1.1 Caulim

O caulim é um minério formado por silicatos de alumina hidratados, geralmente usados para aumentar a refratariedade de corpos cerâmicos tradicionais. Esta matéria-prima, formada durante longos processos geológicos e produto da alteração de rochas graníticas, é uma mistura complexa de diferentes variedades mineralógicas consistindo principalmente de caulinita, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e menores quantidades de impurezas como mica, filossilicatos, feldspatos, óxidos de ferro, turmalina, titânio e quartzo [2,3]

O caulim como material pode ter inúmeras aplicações devido à sua cor, granulometria, baixa abrasividade, estabilidade química, forma específica das partículas do mineral constituinte, além das propriedades reológicas específicas, adequadas em diferentes meios fluidos. Sendo assim, o caulim é um mineral industrial com inúmeras possibilidades de aplicações, além de ter como grande vantagem seu baixo custo comparado à maioria dos materiais concorrentes [2].

Sua utilização está distribuída em diversos setores industriais destacando-se os setores de papel, seguido de aplicações na área cerâmica (porcelana, cerâmica branca e materiais refratários) e o restante dividido entre tinta, borracha, plásticos e outros [2].

2.1.2 Alumina

A alumina em sua forma mais estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é um material inerte, não se dissolve em soluções aquosas ácidas ou básicas de alta dureza, de alto ponto de fusão (2045°C) e apresenta comportamento isolante elétrico. É empregada na confecção de materiais abrasivos, refratários ou cerâmicos [4].

A forma mais clássica para obtenção da alumina é a técnica realizada a partir do tratamento térmico do hidróxido de alumínio obtido como um dos produtos do processo Bayer. Para obtenção do hidróxido de alumínio, a bauxita entra em ciclo de digestão, clarificação, resfriamento e evaporação em uma solução de NaOH [5].

No processo Bayer, uma propriedade química importante comum aos principais hidróxidos de alumínio encontrados na bauxita (gipsita e bayerita) é explorada: são solúveis em solução de soda cáustica, sob condições moderadas de pressão e temperatura [5].

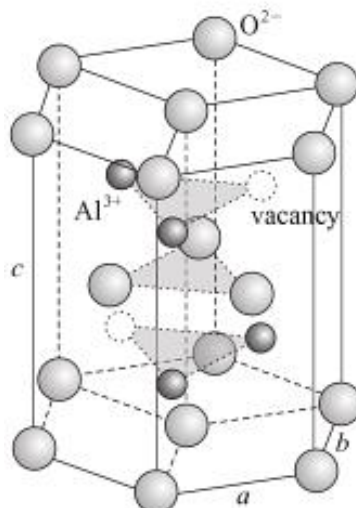


Figura 2.2 - Estrutura da α -alumina [4].

Na Figura 2.2, observa-se a estrutura da célula unitária da α -alumina. Dois sítios estão ocupados pelos íons de alumínio com círculos cheios e um terceiro permanece vazio nos sítios octaédricos. A próxima camada de cátions tem o mesmo hexagonal, mas possui um espaço atômico.

2. 2 Mulita

A mulita é um material cerâmico com extensa aplicação tecnológica, consequência de suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Apesar de sua ocorrência na natureza se dar de maneira rara, existem poucas fases minerais tão importantes em cerâmicas como a mulita [6].

O nome mulita está associado ao local onde esse material foi primeiramente encontrado, a Ilha de Mull na Escócia. Sua formação ocorreu pelo aquecimento de aluminossilicatos, causado pela intensa atividade vulcânica presente na ilha. Na natureza a formação de estruturas de mulita ocorre no contato de rochas sedimentares ricas em alumina com rochas de basalto fundido, uma condição um tanto quanto específica de se observar, por isso essa fase é raramente encontrada. Rochas formadas naturalmente que possuem mulita consistem tipicamente de quartzo, cristobalita, tridimita e mulita embutida em uma matriz vítrea. A mulita também pode ser formada a partir de impactos de relâmpagos em arenitos de quartzo. Essa estrutura é a única fase cristalina do sistema alumina - sílica formada à pressão atmosférica [6].

A mulita natural se forma em um intervalo estreito de composição entre 57% a 60% molar de Al_2O_3 (69,0 a 71,8% em massa), enquanto as sínteses 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 em massa, podendo alcançar 84,0% quando obtidas a partir de fusão e resfriamento, dependendo da temperatura de cristalização. As composições metaestáveis de mulita se devem à alta 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. A mulita com elevados 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, o tempo de aquecimento, o tamanho de grão, a eficiência da mistura dos materiais precursores e a nucleação da alumina [7].

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: $a=0,76 \text{ nm}$, $b=0,77 \text{ nm}$ e $c=0,29 \text{ nm}$, e o cristal apresenta um desdobramento do pico no difractograma de raios X próximo a 26° , referentes aos planos cristalinos [120] e [210]. Normalmente a mulita preparada em temperaturas próximas a 1000°C apresenta uma estrutura tetragonal ($a=b$), resultando em único pico no difractograma de raios X em 26° [7,8].

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 .

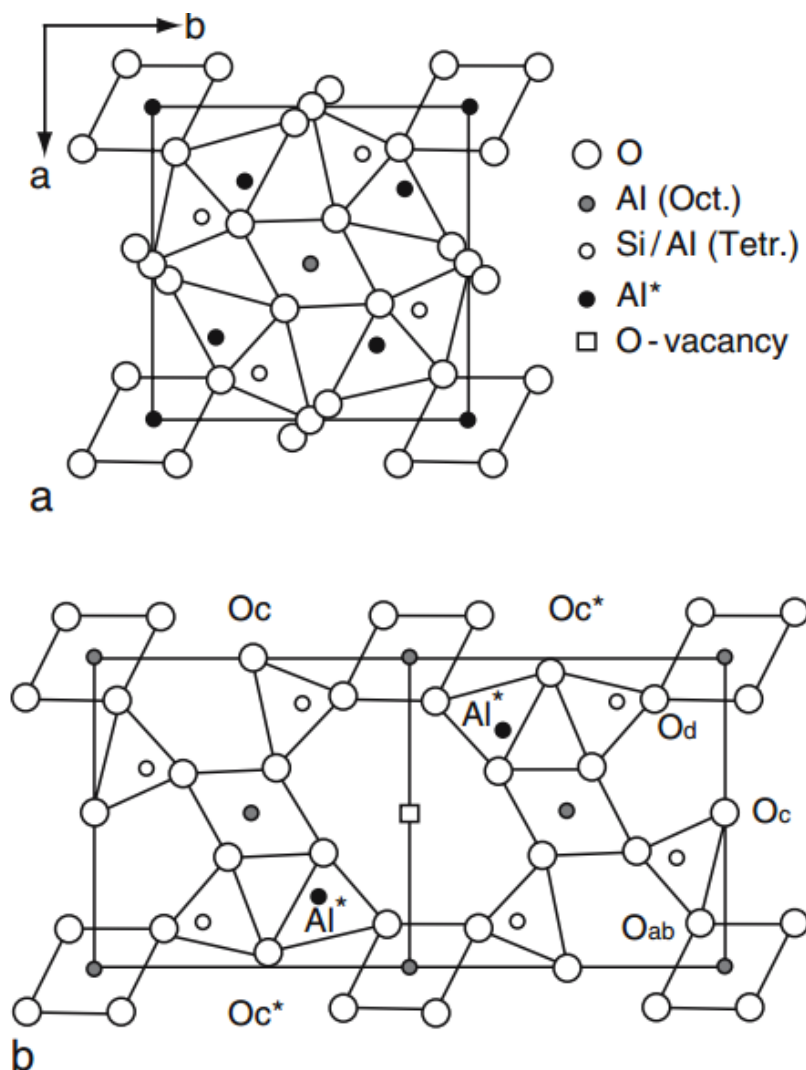


Figura 2.1 - Estrutura da mulita [8].

2.2.1 Diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

O desenvolvimento de um material requer muitas vezes o conhecimento e o entendimento de um diagrama de fases de equilíbrio. Nesse caso, o diagrama de fases de principal interesse é o de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ do sistema binário. A figura 2.3 mostra o diagrama de fases do sistema sílica - alumina. Nesse diagrama existe apenas uma fase intermediária, a mulita, que é estável em um estreito intervalo de composição. O SiO_2 e o Al_2O_3 têm limite de solubilidade nulo. Há uma reação eutética de composição um pouco inferior a 10w/o Al_2O_3 . Nota-se também uma outra reação, uma reação peritética, cuja composição está por volta de 73w/o Al_2O_3 , na temperatura de 1828°C [14].

Levando em conta uma composição da fase mulita e aquecendo-a de forma controlada, chegando à temperatura peritética, esta fase não se fundirá como um componente

puro. Ao invés disso, ela se decomporá em uma fase líquida e em uma fase sólida, puro Al_2O_3 .

Uma composição da fase mulita em uma temperatura acima da linha liquidus foi, inicialmente, tomada como exemplo. A estrutura é completamente líquida. A temperatura diminui lentamente. Quando atinge a temperatura da curva liquidus, ocorre a nucleação de Al_2O_3 . Com mais decréscimo da temperatura, uma quantidade maior de pura Al_2O_3 é formada e a composição da fase líquida varia de acordo com o encontro da linha de ligação com a curva liquidus. Quando a temperatura atinge a peritética, imediatamente, o líquido e o Al_2O_3 se transformam na mulita. A partir daí, somente esta fase constitui a estrutura [7].

Quando se considera uma composição à esquerda da composição da mulita em uma temperatura acima da liquidus, está presente somente a fase líquida. Cruzando a linha liquidus, a fase Al_2O_3 é nucleada. A composição da fase líquida varia com a diminuição da temperatura, sendo determinada pelo método citado no caso anterior. Quando a temperatura atinge a temperatura peritética, a mulita é formada e existem três fases em equilíbrio. Imediatamente abaixo da peritética, a fase Al_2O_3 desaparece e somente o líquido e a mulita permanecem em equilíbrio até a reação eutética. A composição do líquido é determinada pelo encontro da linha de ligação com a curva liquidus. Quando a temperatura chega à temperatura eutética, o comportamento já foi descrito.

Agora em uma composição à direita da eutética e acima da curva liquidus, observa-se a fase líquida como a única em equilíbrio. Ao cruzar a curva liquidus e diminuir mais ainda a temperatura, ocorrerá o mesmo já descrito nos casos anteriores. Quando se chega à peritética, líquido e Al_2O_3 parcialmente se transformam em mulita. Assim, novamente, as três fases em equilíbrio. Um pouco abaixo, a fase líquida desaparece e somente a mulita e Al_2O_3 permanecem em equilíbrio. Deve-se salientar que a mulita surge da transformação das duas fases e não apenas de uma delas.

Segundo alguns pesquisadores [7,14], a principal razão para as diferentes rotas da mulitização pode ser devido aos diferentes graus de mistura de Al_2O_3 e SiO_2 em grãos e escala molecular, respectivamente.

A formação da mulita secundária, em sistemas de caulinita + α -alumina, torna-se extremamente lenta em torno de 1550°C e extremamente rápida em 1600°C devido ao forte efeito da formação do líquido eutético em 1595°C . Se a temperatura de queima é maior ou

igual a 1595°C, a taxa de reação é substancialmente aumentada não apenas por causa da grande quantidade de líquido disponível, mas também porque este líquido é menos rico em sílica, e conseqüentemente, sua viscosidade diminui, promovendo deste modo o processo de solução-precipitação. Este mecanismo de sinterização, por uma fase líquida transitória, é operativo em muitos sistemas cerâmicos, contanto que os materiais não sejam compatíveis no estado sólido [14].

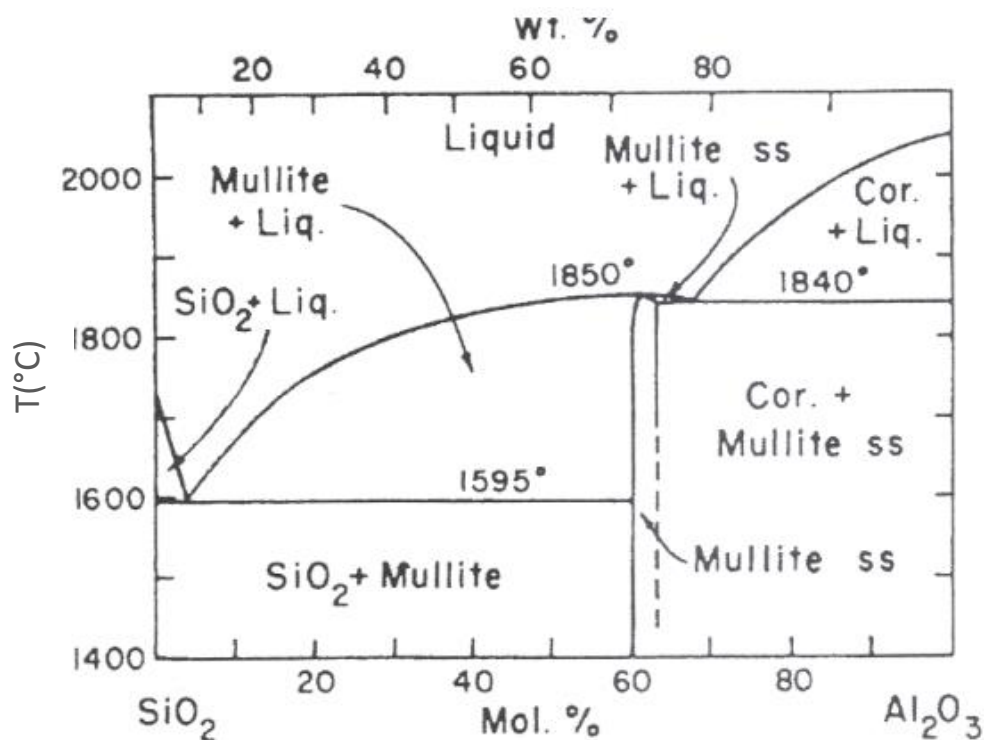


Figura 2.3 - Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [14].

2.2.2 Propriedades e aplicações da mulita

A mulita é um material extremamente eficaz tanto para aplicações em cerâmicas tradicionais quanto para cerâmicas avançadas devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, excelente resistência à maioria dos ataques químicos (alta estabilidade química), resistência à abrasão e a fratura, além de excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas [6,7].

A característica mais notável da fase mulita e que torna suas cerâmicas extremamente importantes em aplicações industriais é a sua baixa expansão térmica, que explica a sua estabilidade dimensional em altas temperaturas e a excelente resistência ao choque térmico, sendo assim, um material refratário de propriedades únicas.

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 ou de isolantes constituídos por compósitos de mulita e alumina, além de peças resistentes a temperaturas superiores a 1600°C. 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.

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, carbonitreção, 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. Cerâmicas de mulita são obtidas por diversas técnicas, como a extrusão, prensagem, colagem, etc. [7]

Recentemente, o campo de aplicação da mulita foi expandido não somente para engenharia espacial, mais também para indústria eletrônica como substratos para acondicionar dispositivos microeletrônicos (circuitos integrados) na nova geração de computadores - devido a sua baixa constante dielétrica, como coeficiente de expansão térmica próxima ao do silício.

Comparado às outras cerâmicas, o que torna a mulita um material de grande aplicabilidade é a pequena variação dos valores de diversas propriedades termo-mecânicas com a temperatura.

Thermo-mechanical properties of mullite ceramics and other advanced oxide ceramics

| Compound | Tiellite | Cordierite | Spinel | α -Alumina | Zirconia | Mullite |
|---|--|--|--|-------------------------|----------------|--|
| Composition | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ | $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ | $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | Al_2O_3 | ZrO_2 | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Melting point (°C) | 1860 | 1465 | 2135 | 2050 | 2600 | ≈1830 |
| Density (g cm^{-3}) | 3.68 | 2.2 | 3.56 | 3.96 | 5.60 | ≈3.2 |
| Linear thermal expansion ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 20–1400°C | ≈1 | ≈0 | 9 | 8 | 10 | ≈4.5 |
| Thermal conductivity ($\text{kcal m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 20°C | 1.5–2 | ≈10–15 | 13 | 26 | 1.5 | 6 |
| 1400°C | 2.5 | – | 4 | 4 | 2 | 3 |
| Strength (MPa) | 30 | 120 | 180 | 500 | 200 | ≈200 |
| Fracture toughness K_{Ic} ($\text{MPa m}^{0.5}$) | – | ≈1.5 | – | ≈4.5 | ≈2.4 | ≈2.5 |

If not indicated otherwise, values are given at room temperature.

Figura 2.4 – Propriedades da mulita [6].

2.2.3 Fases desenvolvidas a partir da caulinita

As duas fases estáveis desenvolvidas a partir da transformação da caulinita são: mulita e cristobalita.

MULITA

Já apresentada acima. O processo para formação da fase mulita depende de algumas características específicas como temperatura de reação, composição, estrutura da mulita sintetizada, e também seus mecanismos de formação dependem dos parâmetros do processo utilizado e das matérias-primas [9].

São considerados dois tipos de mulita formados durante a sinterização da caulinita:

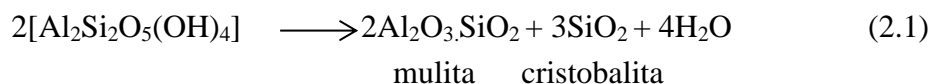
MULITA PRIMÁRIA – Desenvolve-se a partir de 950°C e continua até aproximadamente 1100°C, apresentando a forma de pequenos cristais lamelares (0,05-0,2 um) que são zonados devido à sua heterogeneidade química, com composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, isto é, mulita 3:2 [10].

MULITA SECUNDÁRIA – A partir de 1300°C manifesta-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é mulita 2:1. Sua velocidade de desenvolvimento é mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas. A caulinita desordenada para temperaturas equivalentes, por exemplo, 1400°C, desenvolve maiores cristais de mulita do que a caulinita ordenada. Nesta, a segregação de Al_2O_3 e SiO_2 é maior para temperaturas mais baixas e em relações tais que a mulita primária ou não se forma ou forma-se com deficiência. É correto de se afirmar que a mulita secundária não se forma à custa da mulita primária como acontece na caulinita ordenada [10].

O desenvolvimento de cristais de mulita, sua quantidade, dimensão e forma são extremamente importantes para obtenção de boas propriedades mecânicas, dureza e translucência dos corpos cerâmicos formados a partir de argilas de caulim.

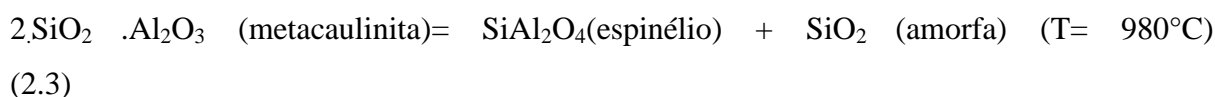
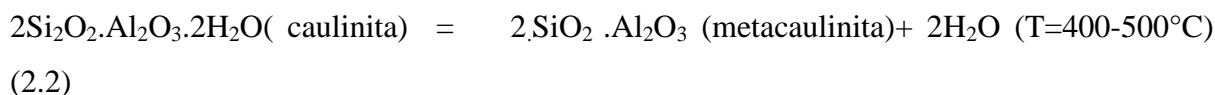
CRISTOBALITA – Entre as temperaturas 1100 e 1200°C ocorrem os primeiros indícios de sua formação e a velocidade de desenvolvimento é nitidamente mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas. A fase cristobalita resulta da organização cristalina da SiO_2 remanescente durante o desenvolvimento da mulita. A equação

que mostra a formação das fases estáveis resultantes do aquecimento da caulinita pode ser expressa do modo seguinte [10]:

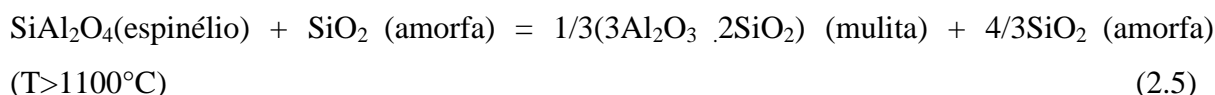
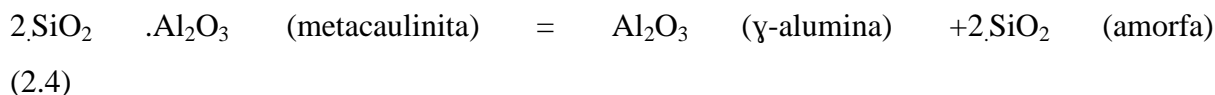


2.2.4 Decomposição da caulinita

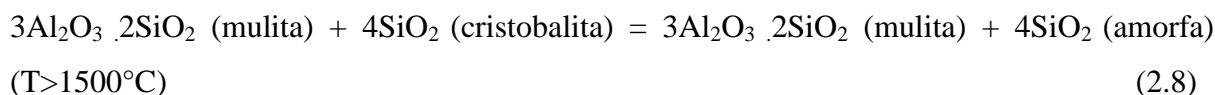
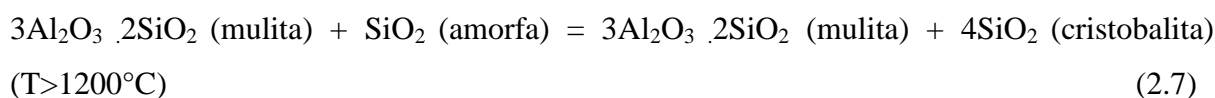
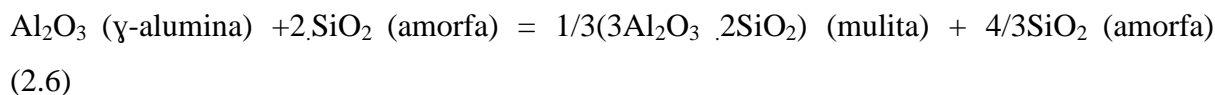
Quando o caulim é submetido ao aquecimento a diferentes temperaturas, uma sequência de transformações de fase pode ser observada. As reações mostradas a seguir evidenciam algumas dessas transformações [11,12].



Ou



Ou



Caso exista uma quantidade de impurezas nos materiais de partida, as temperaturas de formação das fases bem como a quantidade das fases formadas poderão apresentar ligeiras variações.

2.2.5. A transformação de fase

As reações de decomposição da caulinita apresentadas no tópico anterior, podem ser mais detalhadas. Esse aprofundamento é mostrado a seguir em dois estágios [13].

Primeiro Estágio

A transformação de fase tem seu início com a evaporação da água absorvida por volta dos 100°C. A seguir ocorre a desidroxilação da caulinita, onde a camada de Al sofre um colapso, seguida pela formação da metacaulinita.

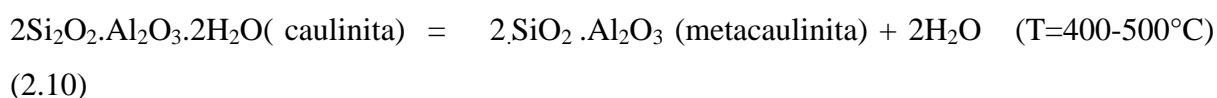


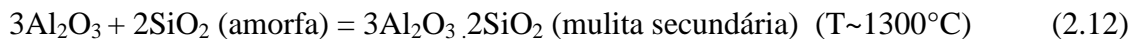
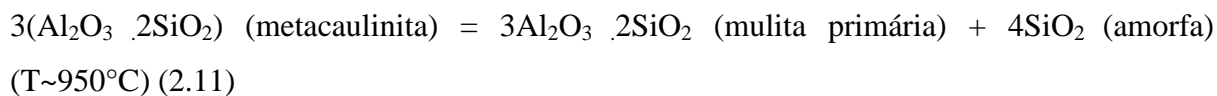
Nessa etapa, é percebido que os grupos octaédricos de alumínio sofrem perda de água das hidroxilas ligadas aos átomos de oxigênio octaédrico e tetraédrico, onde se conserva o comprimento de ligação, configuração e os parâmetros de rede.

Segundo Estágio

Ao se aquecer a metacaulinita acima de 980°C, é observada a separação da sílica dos aluminossilicatos, dando origem a fase sílica amorfa e a fase cúbica $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A mulita primária será formada em temperaturas superiores a 1100°C como produto das duas fases anteriores. Também é observada a formação de cristobalita, a partir da sílica residual amorfa que pode virar uma fase amorfa acima de 1500°C.

É de grande interesse desse estudo demonstrar que a adição de alumina nesse estágio de transformação de fase pode levar ao consumo da quantidade de SiO_2 na fase vítrea, antes que SiO_2 sofra cristalização e se transforme em cristobalita, originando-se a chamada mulita secundária [10].





2.3 Compósitos mulita-alumina

Recentemente tem-se incentivado a utilização de mulita-alumina porque tal combinação mostra-se interessante na produção de materiais refratários e eletrônicos por apresentarem ótimas propriedades como elevada resistência, boa estabilidade térmica e química, baixa constante dielétrica e resistência a fluência [14].

Para fabricação de compósitos mulita-alumina, tem-se estudado diferentes materiais de partida bem como diferentes técnicas de preparação como sol-gel, sinterização convencional, coloidal, co-precipitação, etc.

A partir de alguns estudos recentes [15,16], foi observado que o elevado conteúdo de alumina favorece a formação de uma fase alumina transiente a baixas temperaturas de aquecimento e em temperaturas mais elevadas é possível de se observar a cristalização de corundum e silimanita

2.4 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único, irreversível e denso. 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. 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 [17].

A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial e, por consequência, da energia livre superficial do conjunto de partículas, que ocorre por meio da substituição de um pó solto por um sólido ligado, quando a porosidade entre as partículas iniciais é reduzida.

Na sinterização convencional, o calor é transferido ao material através dos mecanismos de radiação, condução e ou convecção, diferentemente do aquecimento por micro-ondas, em que os materiais absorvem a energia eletromagnética volumetricamente para ser transformada em calor. No aquecimento convencional, a superfície do material é inicialmente aquecida e o calor é conduzido ao interior. Isso significa que ocorre um gradiente de temperatura entre superfície e a parte interna. No caso das micro-ondas, o aquecimento é gerado através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, comparativamente ao processo de aquecimento convencional. Esse mecanismo de aquecimento é interessante, pois uma série de vantagens é conseguida: processo de difusão maior, menor consumo de energia, taxas de aquecimento muito rápidas, que reduzem consideravelmente os tempos de processamento; diminuição da temperatura de sinterização; menor crescimento de grãos; e melhor ia das propriedades físicas e mecânicas [17].

Os processos cerâmicos a altas temperaturas são, em geral, controlados por propriedades do compactado 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).

Segundo Silva et al.[18], 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. Desse ponto de vista, a cinética de sinterização difere muito quando existe ou não uma fase líquida presente na estrutura.

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 no 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 [1].

Segundo Kanka et al. [19], 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 grão, que influencia de maneira desfavorável as propriedades dos materiais. O pó de mulita cristalina não é um composto sinterizável facilmente, devido a baixa taxa de difusão de íons Al^+ e Si^{+4} . A energia de ativação para a densificação apresenta valores muito elevados, como 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 os 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 siliciosa e se torna mais difícil com o crescimento do grão [20].

Estudos baseados na sinterização com temperatura variando entre 1650°C e 1800°C levaram a conclusão de que a presença de uma fase vítrea nos contornos de grãos, macro poros 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 macro poros e grandes grãos de mulita podem promover a nucleação de defeitos ou trincas. As características dos produtos e o desenvolvimento do processo de sinterização podem ser vistos de acordo com a porcentagem em massa de alumina presente nos materiais precursores.

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 de pó. 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 [1,21].

2.5 Micro-ondas

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas que possuem uma faixa de frequência no espectro eletromagnético de 0,3G Hz a 300 GHz, com o intervalo de comprimento de 1mm a 1m. Suas primeiras aplicações derivaram do extensivo uso em telecomunicações tais como radar, televisão e aplicações em satélites. Outra aplicação é o aquecimento por micro-ondas de diferentes tipos de materiais [25]. As frequências controladas para promover tal aquecimento são principalmente de 915 MHz e 2,45 GHz [26].

O primeiro forno de micro-ondas comercial para o aquecimento de alimentos foi desenvolvido e fabricado no início dos anos 1950 pelo cientista Raytheon. Contudo, esses aparelhos foram amplamente utilizados na indústria a partir de 1962, quando os sistemas foram desenvolvidos para os fornos de esteira. Atualmente, o aquecimento por micro-ondas é amplamente utilizado apenas em poucos processos industriais, sendo a preparação de alimentos industriais e domésticos, a maioria das aplicações. O uso da energia de micro-ondas está bem integrado na sociedade, ao nível do consumidor, com fornos de micro-ondas doméstico responsável por cerca de 75000 MW ao ano em comparação com 100 MW para sistemas industriais [27].

Esse forno é formado basicamente por uma série de componentes que incluem uma fonte de potência de micro-ondas, um aplicador, um sistema de transporte do produto, a blindagem das ondas eletromagnéticas e também um sistema de refrigeração. O sistema de aquecimento pode variar, de acordo com o tipo de material processado, quantidade do produto e tempo de processamento.

Apesar do aquecimento por micro-ondas ter sido criado a cerca de 65 anos atrás, está sendo agora extensivamente investigado e avaliado para uma ampla gama de aplicações em processamento de materiais. A possibilidade de processamento de cerâmica em micro-ondas foi conhecida no ano de 1950 e, a partir de então, sua investigação ganhou gradativa atenção de pesquisadores.

Um aumento considerável na pesquisa utilizando processamento com micro-ondas para cerâmica e polímeros, começou na década de 1980, provavelmente o resultado de três fatores: (a) Muitos laboratórios foram equipados com fornos de micro-ondas domésticos que poderiam ser facilmente modificados para pesquisas em altas temperaturas; (b) pesquisadores em laboratórios nacionais e estrangeiros estavam relatando com êxito os efeitos incomuns como processamento de micro-ondas; (c) um simpósio sobre processamento com micro-ondas foi realizado em 1988 em Natal-RN. Como consequência do primeiro fator, a maioria dos estudos foi e ainda é realizada em 2,45 GHz. Isso resultou no desenvolvimento de susceptores para aquecimentos híbridos com a energia de micro-ondas e aliada à energia convencional, como forma de vencer o baixo nível de absorção de muitos materiais em temperatura ambiente [27].

Desta maneira, em virtude de uma série de vantagens em potencial frente aos métodos convencionais de aquecimento, o processamento de materiais usando o aquecimento por meio de energia de micro-ondas vem ganhando a cada dia mais destaque e importância em várias aplicações industriais.

2.5.1 Sinterização por Micro-ondas

Os fornos de micro-ondas funcionam sobre o mesmo princípio, eles fornecem energia diretamente às moléculas, enquanto que outros métodos de aquecimento baseiam-se na propagação, convecção e condução da energia em forma de calor.

Existem dois mecanismos principais para transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro é chamado de rotação de dipolo. Em um meio de reação, os dipolos, como os que existem nas moléculas de água, oscilam para se alinharem com o campo elétrico gerado pelas micro-ondas a uma determinada frequência (2,45 GHz, por exemplo). Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das oscilações geradas [2].

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético [2].

O aquecimento por micro-ondas ocorre no sentido inverso ao observado no aquecimento convencional. Ou seja, no tratamento com micro-ondas a temperatura no interior da amostra é maior que na superfície. Pela combinação do aquecimento usando irradiação de micro-ondas e aquecimento convencional, o gradiente térmico pode ser substancialmente reduzido para obter-se uma uniformidade no aquecimento da amostra. A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significativa economia de energia e redução de tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das micro-ondas em muitas aplicações industriais. Essas características permitem o aquecimento de peças grandes de maneira rápida e uniforme, sem a geração de elevadas tensões térmicas que podem causar trincas ou danos às peças [17].

O principal benefício da exploração do uso da energia de micro-ondas em processos ativados termicamente vem da possibilidade de absorção da energia de micro-ondas e aquecimento volumétrico dos materiais, em contraste com os métodos de aquecimento comumente utilizados.

2.5.1.1 Integração das micro-ondas com os materiais

Os materiais podem ser divididos em três grupos quando levado em conta a interação com as micro-ondas (Figura 2.5):

a) Materiais Transparentes: materiais com baixas perdas dielétricas, pelos quais as micro-ondas passam sem perda significativa de energia; cerâmicas em geral são classificadas com transparentes, porém, acima de uma temperatura crítica, elas passam a absorver a radiação.

b) Materiais Opacos: em geral materiais condutores, através dos quais as micro-ondas são refletidas e não podem penetrar.

c) Materiais absorventes: são materiais de altas perdas onde as micro-ondas são absorvidas em função do valor do fator das perdas dielétricas. Pode ser considerado também uma quarta interação, que consiste em uma mistura de materiais absorvedores ou transparentes às micro-ondas. Esse tipo de interação é observado em materiais compósitos ou multifásicos, onde uma das fases é um material de alta perda, enquanto a outra é um material

de baixa. Absorventes mistos tomam proveito de uma das características importantes do processamento por micro-ondas, que é o principal exemplo de aquecimento de absorventes mistos. [28]

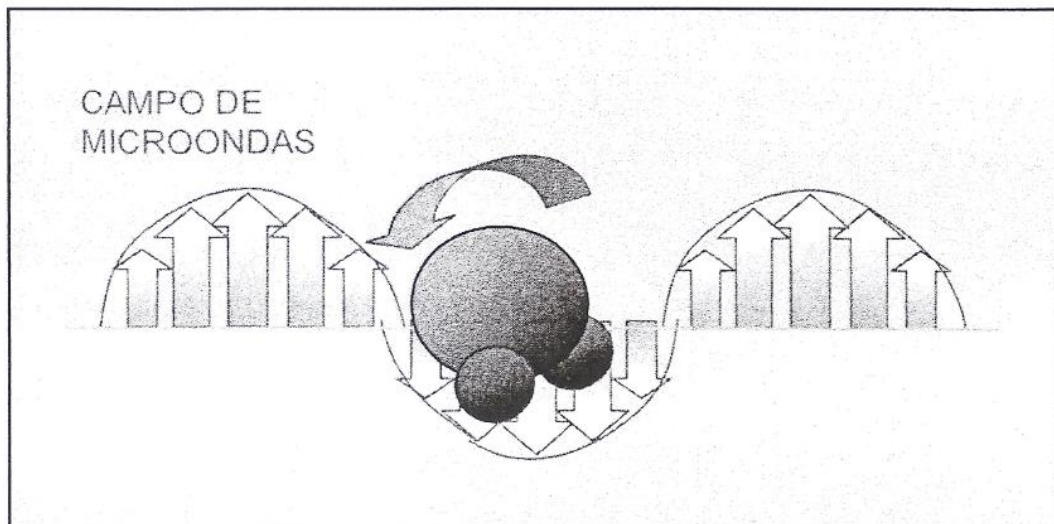


Figura 2.5 - Influência do comportamento de campo no micro-ondas [31].

O terceiro grupo citado ainda pode ser dividido em dois outros: a) materiais com elevadas perdas dielétricas, que contem uma ou mais fases, os quais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, provocando seu rápido aquecimento; b) materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas [29].

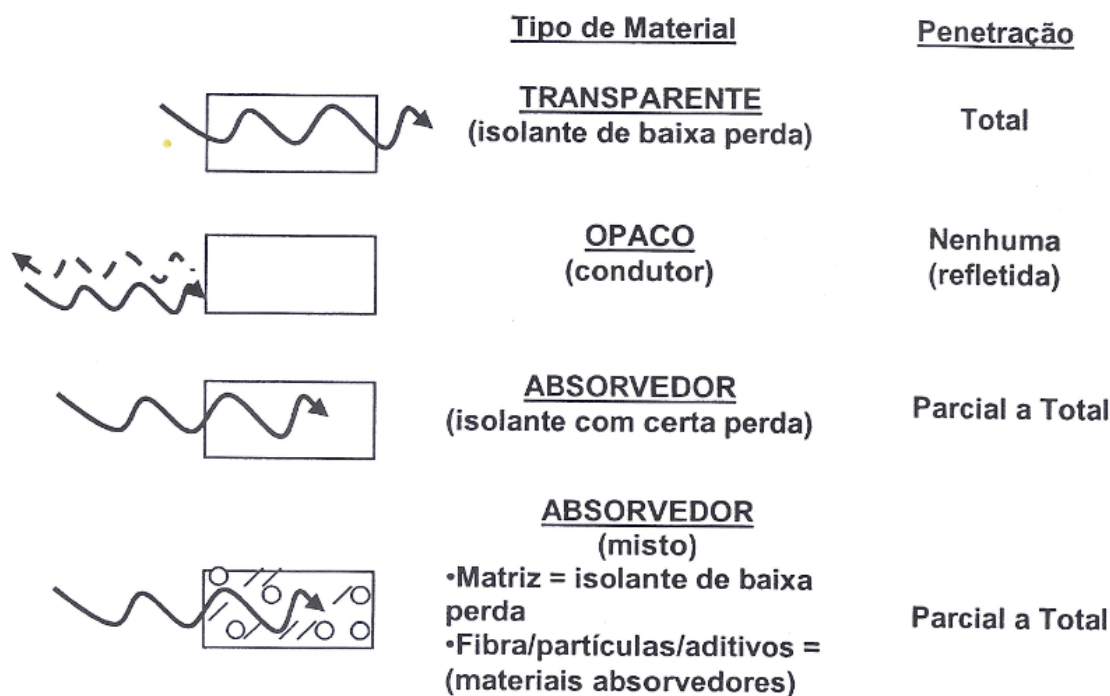


Figura 2.6 - Interação das micro-ondas com diferentes tipos de materiais [30].

2.5.2 Aquecimento híbrido por micro-ondas

Quando se realiza a sinterização de materiais por aquecimento por micro-ondas, alguns problemas podem geralmente ocorrer [28]. É um fato que a maioria das pesquisas sobre processamento de materiais por micro-ondas baseia-se no processamento a baixas frequências, no caso 2,45 GHz, no entanto, pode acontecer dessa frequência não ser eficiente para muitos materiais à temperatura ambiente e a falta de absorção das micro-ondas por parte dos materiais pode gerar problemas no aquecimento inicial. Além disso, instabilidades térmicas podem conduzir a um fenômeno chamado de “thermal runaway”, ou seja, a amostra se aquece de uma maneira descontrolada. Isso ocorre para uma ampla variedade de materiais cerâmicos incluindo Al_2O_3 , SiO_2 , β -alumina, etc. Os gradientes de temperatura apresentados durante o aquecimento volumétrico podem gerar temperaturas não uniformes na peça, favorecendo a um possível aparecimento de trincas ou deformações. Outros problemas como crescimento exagerado de grãos e heterogeneidades microestruturais podem ser derivados do aquecimento não uniforme [17,32].

Com objetivo de minimizar esses gradientes de temperatura alguns isolantes estão sendo introduzidos nos experimentos de sinterização. Porém, a introdução desse tipo de

isolamento não é garantia de sucesso e pode até mesmo agravar o fenômeno de “thermal runaway” [29]. Para superar essas dificuldades, obtendo-se um aquecimento rápido em baixas temperaturas e uniformidade na distribuição de temperaturas no corpo cerâmico durante a sinterização, foi desenvolvida a sinterização híbrida. A qual possibilita obter microestruturas uniformes em ciclos de aquecimento rápidos e controlados, mesmo trabalhando-se com materiais com baixas perdas dielétricas na temperatura ambiente e na frequência de 2,45 GHz [17]. O aquecimento híbrido por micro-ondas é principalmente usado para processar materiais que são transparentes às micro-ondas em baixas temperaturas, possibilitando uma distribuição uniforme de temperatura no corpo [17,33]. Um sistema externo de aquecimento convencional ou a utilização de um material adicional na câmara do forno, que absorve as micro-ondas e aquece a amostra. A energia eletromagnética, nesse caso, é absorvida pelos chamados susceptores que tem altas perdas dielétricas à temperatura ambiente, mas passa através dos materiais de baixas perdas com pequena perda de energia. No processo, inicialmente o susceptor absorve as micro-ondas e se aquece, em seguida, o calor é transferido para amostra por meio de mecanismos de aquecimento convencional até que a amostra atinja uma temperatura crítica, na qual ela é capaz de absorver as micro-ondas [17].

O aquecimento volumétrico por meio das micro-ondas e o calor fornecido (radiação infravermelha e as decorrentes de convecção, ou condução) pelo susceptor geram uma distribuição mais uniforme de temperatura no volume da peça, a qual reduz tensões térmicas do processo de sinterização, bem como é capaz de produzir uma microestrutura mais uniforme.

2.5.3 Estudos precursores da técnica de micro-ondas

Muitos estudos até hoje realizados, relatam a obtenção de mulita a partir da reação de sinterização em forno convencional. Visto que, a energia de micro-ondas surge como uma alternativa promissora para diminuir custos e viabilizar processos, a microestrutura desejada pode ser obtida em tempos muito mais curtos em comparação com processos convencionais.

Piluso et al. [22], estudaram a reação de sinterização de corpos de prova ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) em forno elétrico convencional e em forno micro-ondas (2,45 GHz). Observou que não é possível descartar a possibilidade de um efeito micro-ondas, que acelera um pouco a reação de densificação.

Pannerselvam et al. [23], desenvolveram um método, potencialmente econômico, via micro-ondas para síntese e sinterização de mulita a partir de caulinita e alumina. A mulita obtida por esta via foi sinterizada obtendo 98% da densidade teórica em menos de 60 minutos. Outra característica interessante da reação micro-ondas é a de que a temperatura máxima da reação registrada é apenas 1312°C, que é bem inferior (até 300-400°C) a temperaturas relatadas em reações convencionais.

Ebadzadeh et al. [24], examinaram o comportamento da mulitização da mistura de argila e alumina, como matérias-primas, pelo aquecimento em micro-ondas do pó (a) e compacto (b) para diferentes de irradiação. Os difractogramas de raios X mostraram que, no processo de mulitização das amostras compactadas, a reação foi concluída após 20 minutos de aquecimento, com uma densidade de cerca de 87%. Densificação e microestrutura das amostras (à verde e sinterizadas) em forno de micro-ondas e forno elétrico convencional foram comparadas. Os resultados mostraram que o crescimento de grão de mulita foi restringido pelo aquecimento de micro-ondas.

Pode-se observar que, diante dos estudos que vem sendo realizados para produzir mulita, a energia de micro-ondas surge com um método promissor para produzi-la, visto que, a síntese da mulita, a partir da mistura de pós, requer tratamentos em altas temperaturas por várias horas. E as altas temperaturas utilizadas para produzir a mulita elevam o custo do produto final.

2.5.4 Vantagens da técnica de micro-ondas

A sinterização de materiais cerâmicos em fornos de micro-ondas apresenta uma série de vantagens quando comparada a técnicas convencionais. Algumas das características que tornam o processamento por micro-ondas uma técnica atrativa são: baixo gradiente térmico, responsável pela diminuição da tensão interna no material; aquecimento volumétrico do corpo; ampla faixa de aplicação; emissão uniforme de gases na atmosfera do forno, o que promove uma rápida dissipação de calor; formação de fases de difícil síntese por outros processos, devido ao pouco tempo de processo e baixa temperatura de cristalização; aquecimento específico de regiões do corpo processado; tempo reduzido de processamento; economia de energia, gerando redução no custo do processo [17].

Um fator limitante da técnica para ampla disseminação em processos industriais seria ainda a falta de “know-how” sobre os mecanismos envolvidos no processamento de alguns tipos de materiais e ainda o alto valor do investimento inicial para compra do equipamento.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este projeto de pesquisa teve por objetivo geral estudar o efeito do aquecimento em forno de micro-ondas a 30 GHz da mistura alumina e caulim, avaliando a decomposição do caulim, mulitização e densificação nos sistemas mulita e mulita-alumina.

3.2 Objetivos específicos

Avaliou-se o efeito dos parâmetros do processo de sinterização por micro-ondas a 30 GHz.

Analisou-se o efeito da adição de alumina, na formação da mulita e compósitos mulita-alumina.

Comparou-se resultados das propriedades físicas e estruturais dos corpos de prova sinterizados em forno micro-ondas a 30 GHz com os mesmos materiais sinterizados em forno convencional pelo grupo da Profa. Ruth H.G.A Kiminami.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização da parte experimental deste trabalho foi dividida em três partes. A primeira etapa, realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – DEMa foi a preparação dos pós das composições em questão seguida da prensagem das amostras em pastilhas. A segunda parte do projeto consistiu na sinterização das pastilhas e realização da dilatometria das composições no IHM-KIT na Alemanha, instituto internacionalmente conceituado na técnica de processamento de materiais pela técnica de micro-ondas. Por fim, as análises da microestrutura formada bem como a obtenção das características físicas foram novamente realizadas no DEMa- UFSCar. A figura 4.1 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada.

4.1 Caracterização das matérias-primas

A α -alumina A1000-SG (ALMATIS) foi utilizada como recebida, e as caracterizações foram as fornecidas pelo fabricante, quanto à composição química. A composição de fases do caulim Horii foi determinada por difração de raios X.

Tabela 4.1 – Análise química das matérias-primas utilizadas.

| Composição ¹ | Matérias-primas | |
|--------------------------------|-----------------|--|
| | Caulim Horii | α -Alumina A1000 SG ² |
| SiO ₂ | 46.53 | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 37.98 | 99.8 |
| Na ₂ O | 0.1 | 0.08 |
| MgO | <0.10 | 0.08 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.9 | 0.02 |
| CaO | 0.05 | 0.02 |
| K ₂ O | 1.75 | - |
| TiO ₂ | 0.09 | - |
| MnO | 0.04 | - |
| P ₂ O ₅ | 0.04 | - |
| PF | 12.52 | - |

1. Porcentagem em peso(%)

2. Conforme informações obtidas no catálogo do fabricante.

4.2 Preparação dos Corpos de Prova

Os pós foram preparados por mistura mecânica de α -alumina A1000-SG (Almatis), cujo tamanho médio de partículas é de 0,4 a 0,6 μm , com caulim Horii (tamanho médio de partículas de cerca de 8 μm) nas proporções propostas, que serão apresentadas posteriormente.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para obtenção dos corpos cerâmicos.

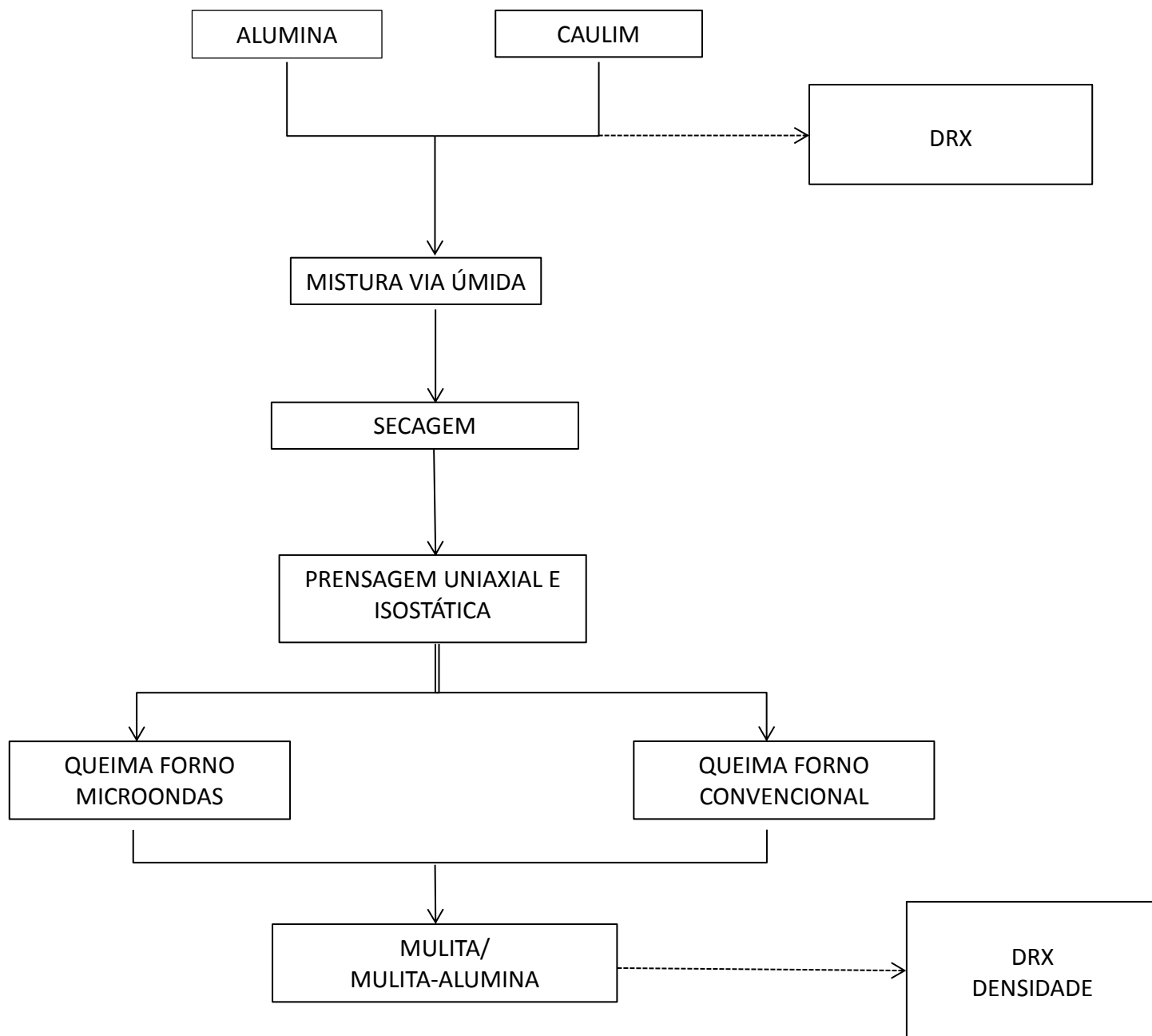
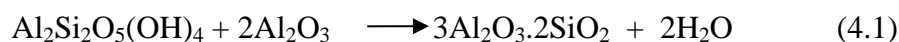


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia para preparação de corpos cerâmicos.

A mistura dos pós foi preparada estequiometricamente, a partir da seguinte reação:



onde caulim (CM) e alumina foram misturados, para a formação de corpos de prova mulita e mulita com excesso de 10 % em peso de alumina, com a finalidade de verificar a decomposição, mulitização, densificação, durante o processo de sinterização reativa híbrida em microondas.

O cálculo estequiométrico foi realizado de acordo com o balanço de massa, levando em conta os pesos moleculares de cada fase presente no processo reativo, e os percentuais (em peso) dos principais óxidos (SiO_2 e Al_2O_3) presentes no caulim, de acordo com a análise química apresentada na Tabela 4.1. Os percentuais (em mol) obtidos para as composições estequiométricas encontram-se na Tabela 4.2. De acordo com a estequiometria de reação, deverão proporcionar corpos de prova no sistema mulita e no sistema mulita/alumina. Na Tabela 4.2 esta discriminada a denominação de cada amostra.

A homogeneização das matérias-primas foi realizada através do processo de mistura a úmido para garantir uma boa uniformidade da composição final.

Tabela 4.2 – Porcentagem molar dos óxidos para cada composição.

| COMPOSIÇÃO | Matérias-primas (%-mol) | |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| | Caulim Horii | α -Alumina A1000SG |
| Amostra A (M-A) | 100,0 | - |
| Amostra B (M-B) | 53,6 | 46,4 |
| Amostra C (M-C) | 48,3 | 51,7 |

| | | |
|-----------------|------|------|
| Amostra D (M-D) | 26,8 | 73,2 |
|-----------------|------|------|

As composições M-A, M-B, M-C e M-D foram misturadas a úmido, em moinho de bolas, mantendo-se uma relação em peso de bolas-material igual a 5:2. Os meios de moagem e jarro foram de alumina, e foi usada água o suficiente para encobrir os meios de moagem, por um período de 24 horas, conforme Fluxograma apresentado na Figura 4.1. Foi adicionado, em ambos os casos, 1% em peso de defloculante poliacrilato de amônia (DREW), em relação à quantidade do material.

Posteriormente, os corpos de prova foram conformados através de prensagem uniaxial a 6 MPa, em uma prensa industrial hidráulica marca Schulz com capacidade máxima de 15 toneladas, em forma de pastilhas de 12 mm de diâmetro e 3,0 mm de altura.

Depois, foram prensados por prensagem isostática a 200 MPa, em uma prensa marca AIP-CP360 com capacidade máxima de 500 MPa.

A sinterização dos corpos de prova foi realizada, através de um forno de micro-ondas de alta frequência a 30 GHz, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, durante 30 min de patamar. Com a finalidade de verificar a decomposição, formação das fases e densificação da mulita, durante a evolução do processo de sinterização reativa por micro-ondas, realizaram-se algumas queimas nas temperaturas de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500, após 2 horas de patamar. A figura 4.2 apresenta foto do forno de micro-ondas utilizado.

A decomposição de caulim, a formação e densificação de mulita nos sistemas estudados, durante a sinterização reativa em forno por micro-ondas, foram avaliadas por difratometria de raios X, visando sua caracterização com relação às fases formadas e dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz. Após ciclo completo de queima. Posteriormente, foram caracterizadas quanto à densificação, nas diferentes temperaturas utilizadas, através da determinação da densidade aparente.



Figure 4.2 - Micro-ondas de 30 GHz utilizado para processamento.

4.3 Caracterização

4.3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada nas matérias-primas e nas amostras obtidas em forma de pastilhas, com o objetivo de verificar as fases presentes, antes e após ciclos completos de queima e, assim, acompanhar o processo de formação da mulita em forno de micro-ondas a 30 GHz.

Com a finalidade de quantificar os percentuais correspondentes a fases como: mulita, alumina, entre outras, utilizou-se o difratômetro marca difratômetro Siemens modelo 5100 com radiação $K\alpha(\text{Cu})$ com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$ e com 2θ variando de 10° a 80° do DEMa – UFSCar, e, outro difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com radiação $K\alpha(\text{Cu})$ também com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e com 2θ variando de 10° a 80° do Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP.

As fases foram identificadas através dos ensaios de difração de raios X variando 2θ de 10° a 80° para todos os corpos de prova. Por meio da Lei de BRAGG (Equação 3.4), obteve-se o espectro de difração.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.4)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência do raio X.

4.3.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando-se o método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes. Inicialmente, mediu-se o peso das amostras sinterizadas (P_S), que foram mantidas em água destilada por 24 horas, mediu-se, então, seu peso imerso (P_I); depois, o peso úmido (P_U).

A partir desses dados, obtiveram-se os valores de densidade e porosidade aparente, de acordo com as seguintes equações:

A densidade aparente (DA - gr/cm³)

$$DA = [(P_S) / (P_U - P_I)] \rho_L \quad (4.1)$$

onde ρ_L é a densidade de água.

A porosidade aparente (PA - %)

$$PA = [(P_U - P_S) / (P_U - P_I)] \times 100 \quad (4.2)$$

O cálculo da densidade teórica para cada composição estudada foi efetuado de acordo com a Equação 3.7 e Tabelas 3.2 e 3.7.

$$D_t = n \sum_{i=1} \rho_i \cdot v_i \quad (4.3)$$

onde: v_i = porcentagem de cada fase presente

ρ_i = densidade de cada fase (Tabela 4.3)

n = número de fases presentes (Tabela 4.2)

Tabela 4.3 Densidade teórica [34].

| Material | Densidade Teórica (g/cm ³) |
|----------|--|
| Mulita | 3.16 |
| Alumina | 3.98 |
| Sílica | 2.56 |

4.3.3 Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram executados em um dilatômetro de alta frequência (30 GHz), montado pelo grupo de pesquisa de processamento por forno de micro-ondas do IHM-KIT, com taxa de aquecimento 20°C/min até a temperatura de 1500°C. A variação do comprimento da amostra ΔL é expressa na seguinte equação:

$$\Delta L = \frac{L_T - L_0}{L_0} \quad (4.4)$$

onde L_T é o comprimento em mm na temperatura T e L_0 é o comprimento em mm na temperatura no início do ensaio.

A retração linear foi medida através da diferença de tamanho da peça não sinterizada e após a queima. Foi determinada pela diferença entre o comprimento seco (antes da queima) e após queima do corpo de prova, sendo utilizada como parâmetro a base seca.

$$R_L(\%) = \frac{(D_i - D_f)}{D_i} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Onde:

R_L é a retração linear;

D_i é o diâmetro inicial em centímetros;

D_f é o diâmetro final em centímetros;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão mostrados e discutidos os resultados obtidos para os sistemas de caulim, mulita e mulita/alumina, dando enfoque nos aspectos relativos a formação da mulita a partir do caulim e do caulim alumina sinterizados em forno de alta frequência de 30 GHz e os resultados comparados com os mesmos materiais sinterizados convencionalmente.

5.1 Caracterização das matérias-primas

O caulim foi preparado conforme citado no capítulo anterior. Tanto o caulim quanto a alumina foram caracterizados por difração de raios X realizada por membros do grupo de pesquisa coordenado pela professora Ruth Kiminami no LaDPRoMM – UFSCar. O objetivo foi a determinação das fases mineralógicas presentes.

A figura 5.1 apresenta o difractograma do pó de caulim. Nessa figura observam-se picos de caulinita e quartzo, que são característicos do caulim natural. Outras fases, como óxido de ferro, mica, feldspato não foram detectadas por possível limitação do equipamento. A figura 5.2 apresenta o difractograma de raios X da alumina. Nesta figura, comprova-se a fase cristalina, como era esperado.

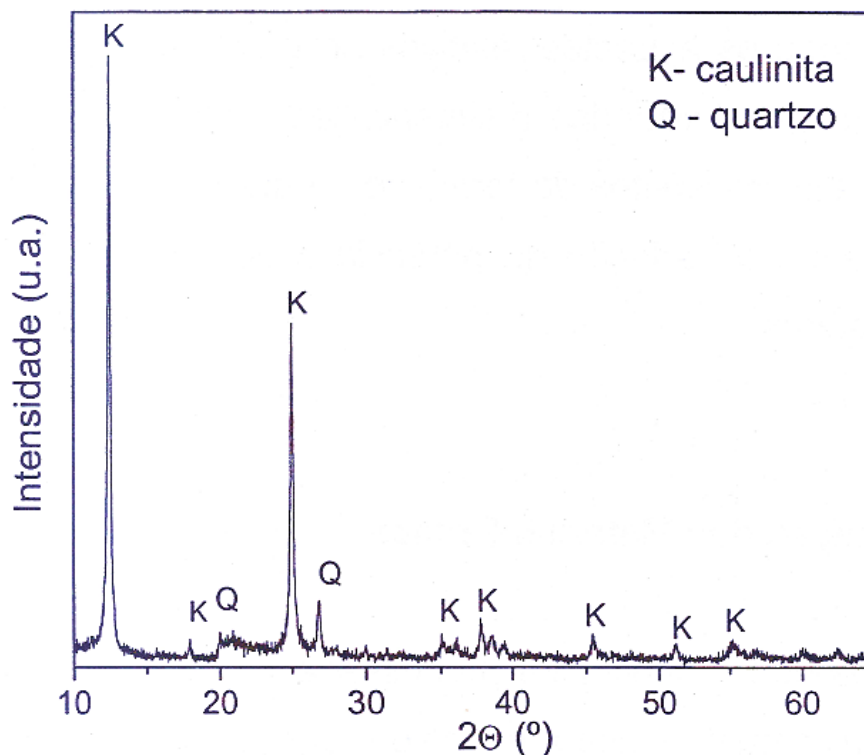


Figura 5.1 - Análise de fases presentes no caulim Horii antes da sinterização [31].

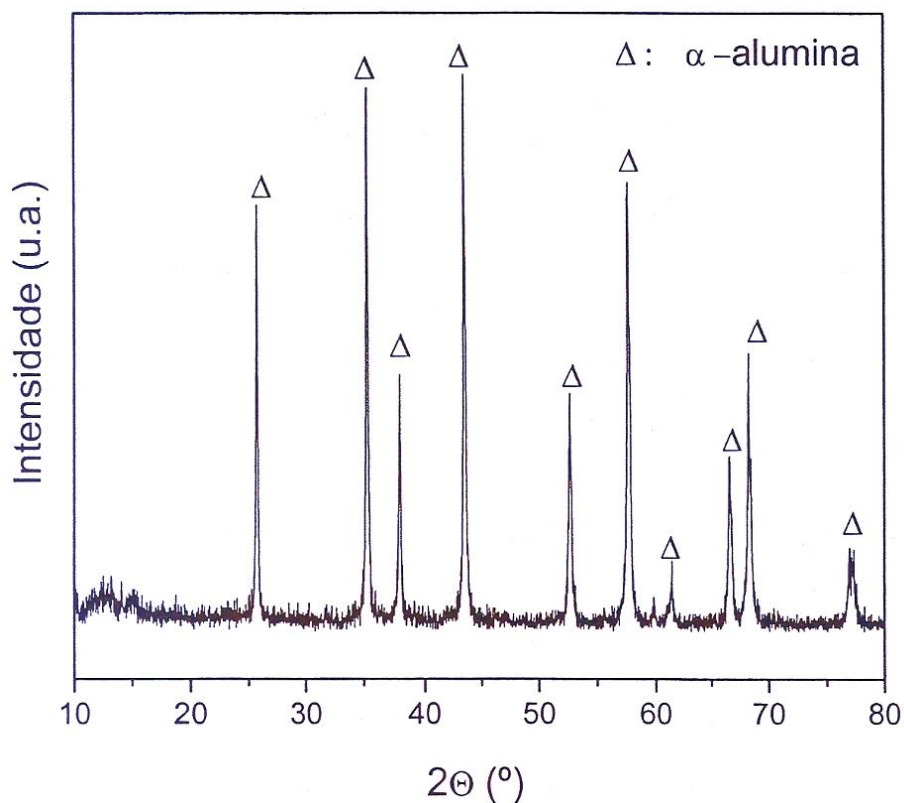


Figura 5.2 - Análise de fases presentes α -alumina antes da sinterização [31].

5.2 Mulita

Esta etapa visou avaliar a formação da mulita, a evolução microestrutural do caulim (M-A), para o estudo da influência do tratamento térmico em forno de micro-ondas a 30 GHz.

5.2.1 Formação da mulita a partir do caulim M-A

Conforme citado no capítulo anterior, nesta etapa foram preparados corpos cerâmicos de 12 mm de diâmetro por 3,0 mm de altura do caulim e da mistura estequiométrica dos pós caulim e alumina.

O objetivo da primeira etapa foi sinterizar apenas o caulim a 30 GHz para o estudo da formação e densificação da mulita em forno de micro-ondas, nas amostras M-A.

A Figura 5.3 apresenta os resultados da formação da mulita em amostras M-A a diferentes temperaturas de sinterização.

Para temperaturas de 1000°C (Figura 5.3), pode-se observar que não houve formação da fase mulita, indicando a ocorrência de reação incompleta durante essa temperatura. Os picos de DRX de mulita sofreram um incremento da intensidade com o aumento da temperatura de sinterização (1200 a 1500°C), com a queda da fase de sílica, provavelmente devido à formação da fase amorfa. Obteve-se mulita como única fase a partir de 1400°C.

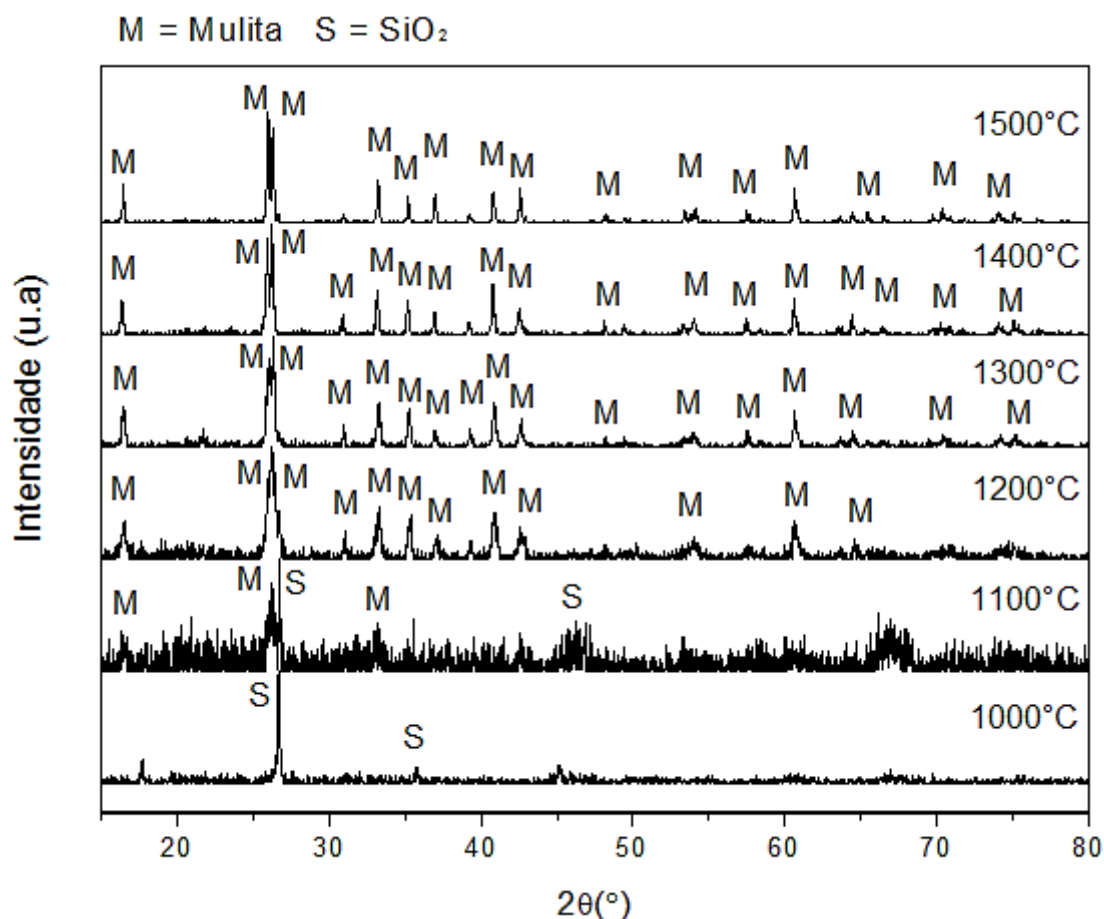


Figura 5.3 - Difractogramas de raios X das amostras M-A, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C.

Pode ser atribuído que com o aumento da temperatura entre 1000 a 1100°C, a formação da fase mulita proveniente da decomposição da caulinita em meta-caulinita e sílica.

A fase mulítica aumentou gradativamente até atingir 1400°C, com a formação da mulita secundária. Aumento esse percebido devido ao aumento de intensidade dos picos de mulita presentes na sequência de difractogramas.

5.2.2 Formação da mulita estequiométrica M-B

Ao realizar a sinterização da amostra B, também conhecida como amostra estequiométrica da mulita, o estudo objetivou avaliar o comportamento de nucleação e crescimento da fase mulita com o aumento da temperatura de processamento. Ao final do processo o objetivo era obter corpos cerâmicos com 100% da fase mulita. Como no caso anterior, as amostras foram sinterizadas com utilização de um forno micro-ondas de 30 GHz no intervalo de temperatura de 1000 a 1500°C. Na sequência de DRX abaixo é possível analisar esse comportamento nas diversas temperaturas de queima realizadas.

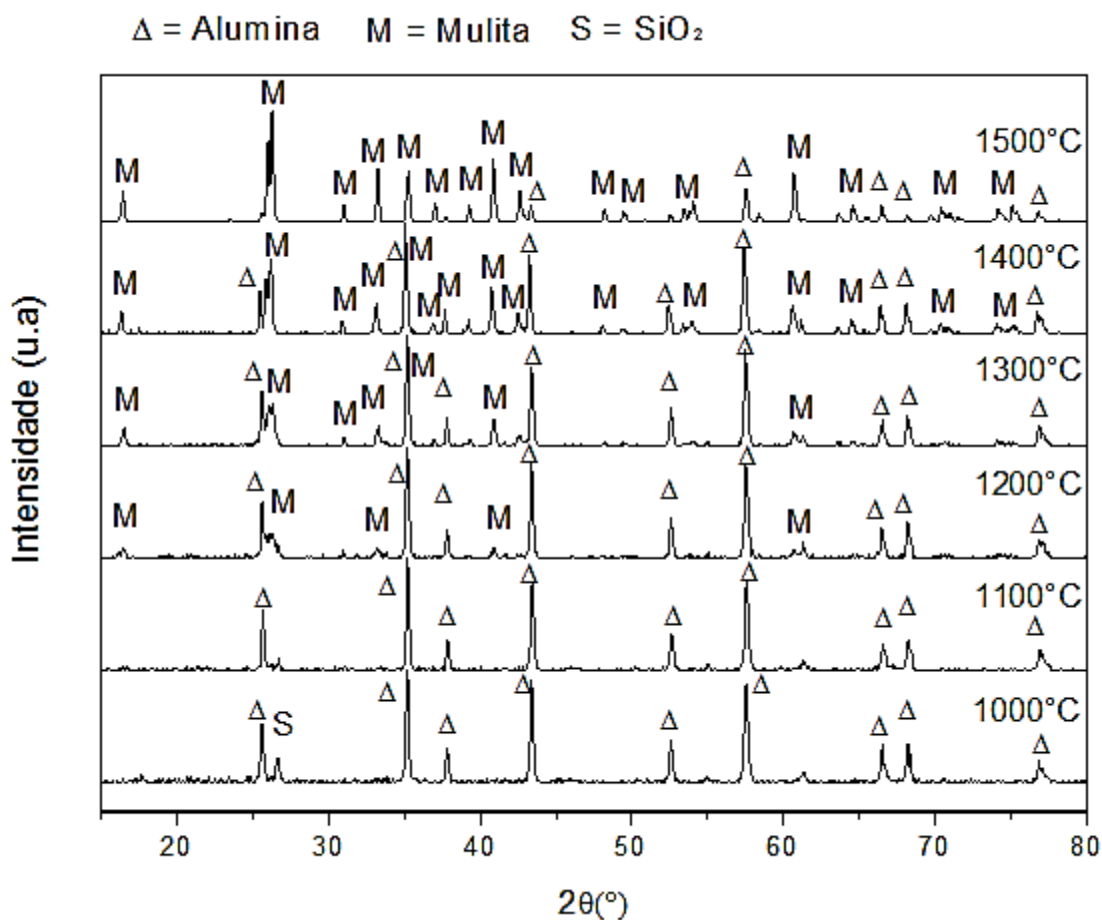


Figura 5.4 - Difractogramas de raios X das amostras M-B, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C.

Nesse caso os difractogramas revelam que em temperaturas mais baixas, intervalo 1000 a 1100°C, estão presentes as fases alumina e sílica. A presença de mulita primária é observada primeiramente a 1200°C. A uma temperatura de 1400°C, inicia-se a formação de uma nova fase, a mulita secundária. Com o aumento da temperatura de sinterização, é possível de se observar o consumo da alumina e o aparecimento dessa mulita secundária,

evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos de alumina, consumida para formar essa nova fase. Essa fase aumenta progressivamente até 1500°C, maior temperatura de queima realizada no estudo.

Ao contrário do que era esperado a uma temperatura de 1500°C, o consumo total de alumina não ocorreu, não sendo possível obter um corpo cerâmico totalmente mulitizado, temperatura esta estipulada por limitações do forno micro-ondas. O comportamento observado comprova que não houve energia térmica suficiente para mulitização completa do sistema. No entanto, a partir da análise da intensidade dos picos das fases de mulita e alumina e da presença dessas fases com o aumento da temperatura, acredita-se que a uma temperatura de aproximadamente 1600°C, um corpo cerâmico totalmente com 100% de mulita possa ser obtido.

Sendo assim, na sinterização da amostra estequiométrica da mulita, podem ser observadas duas etapas de formação de mulita: a primeira, a mulita primária, a baixas temperaturas, até 1300°C; e a segunda mulita secundária obtida a elevadas temperaturas de sinterização, em torno de 1500°C. Observando-se também o consumo da alumina com aumento da temperatura, atingindo possivelmente um corpo 100% mulitizado a uma temperatura de 1600°C.

5.2.3 Formação do composto mulita – alumina M-C

Afim de estudar o efeito da adição de 10% de alumina à amostra estequiométrica da mulita, as amostras da composição M-C foram formuladas, de acordo com a tabela 4.2 e sinterizadas na mesmas condições que as utilizadas nos casos anteriores.

A caracterização das amostras foi realizada por difração de raios X e os difractogramas estão apresentados a seguir.

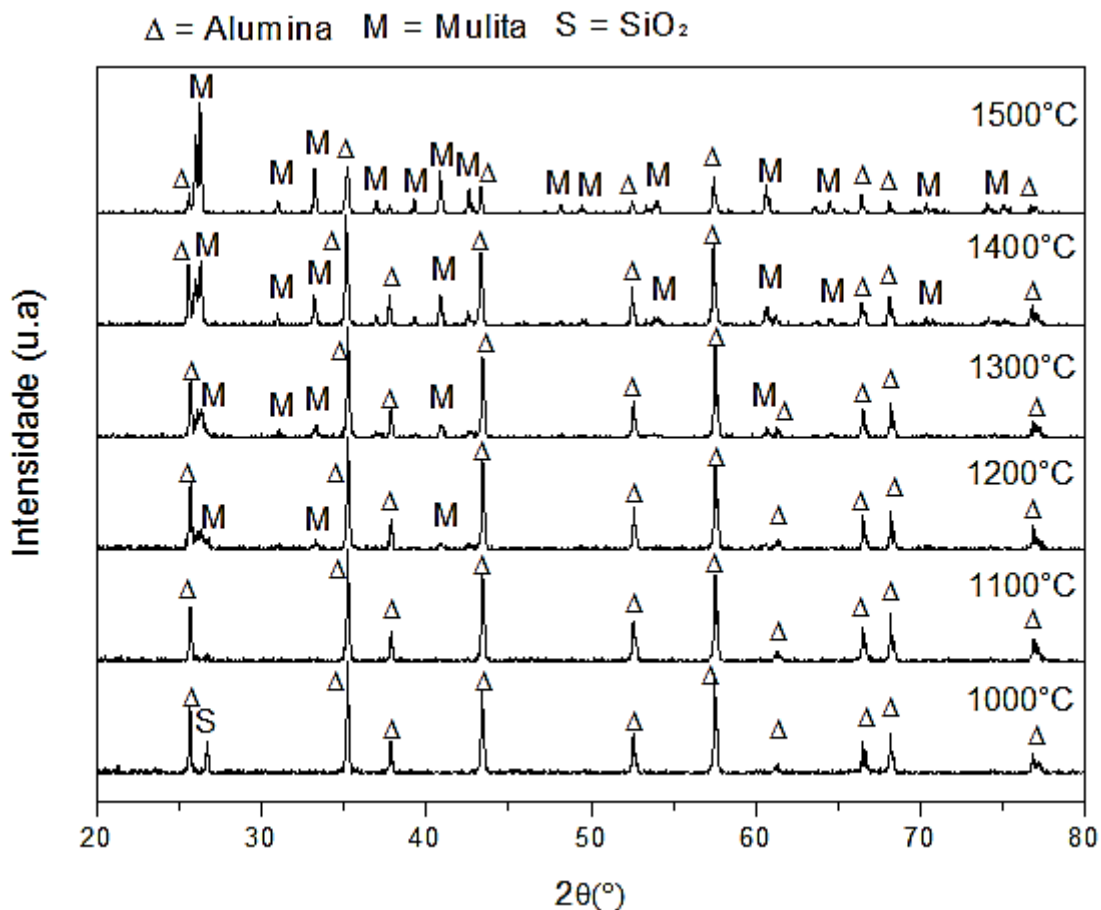


Figura 5.5 - Difractogramas de raios X das amostras M-C, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C.

Assim como na sinterização da amostra M-B, os resultados acima mostram que em temperaturas inferiores, 1000 e 1100°C, estão presentes as fases alumina e sílica. Semelhante ao caso anterior também são os inícios da formação das fases mulíticas. A 1200°C é revelada a formação de mulita primária. Observa-se a transformação completa de metacaulinita em mulita primária e sílica em torno de 1300°C. A mulita secundária forma-se também a partir de 1400°C, temperatura essa também onde se torna mais claro o consumo da alumina presente no sistema, evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos dessa fase e aumento da intensidade dos picos da fase mulita.

Como já conhecido, as partículas de alumina presentes na amostra são inertes para formação de mulita primária, pelo motivo da reação entre metacaulinita e alumina ser limitante nas temperaturas mais baixas de sinterização. A temperatura de 1400°C pode ser considerada o início da formação de mulita secundária como resultado da reação entre alumina e a fase vítrea.

Também como no caso anterior, acredita-se que não houve calor suficiente para formação do sistema ótimo.

Uma diferença observada nos difractogramas das amostras M-B e M-C está na intensidade dos picos de alumina presentes na temperatura de 1500°C. Por apresentar uma maior quantidade de alumina na composição inicial, M-C mostra uma intensidade maior de picos de alumina nessa temperatura, o que já era esperado. Em um caso ideal, a composição M-B apresentaria 100% de multização a 1500°C, enquanto que a composição M-C, apresentaria além da presença de mulita a alumina para formar o compósito.

5.2.4 Formação do compósito mulita – alumina M-D

O comportamento obtido na sinterização da amostra M-D assemelha-se com os comportamentos observados nas mostras M-B e M-C.

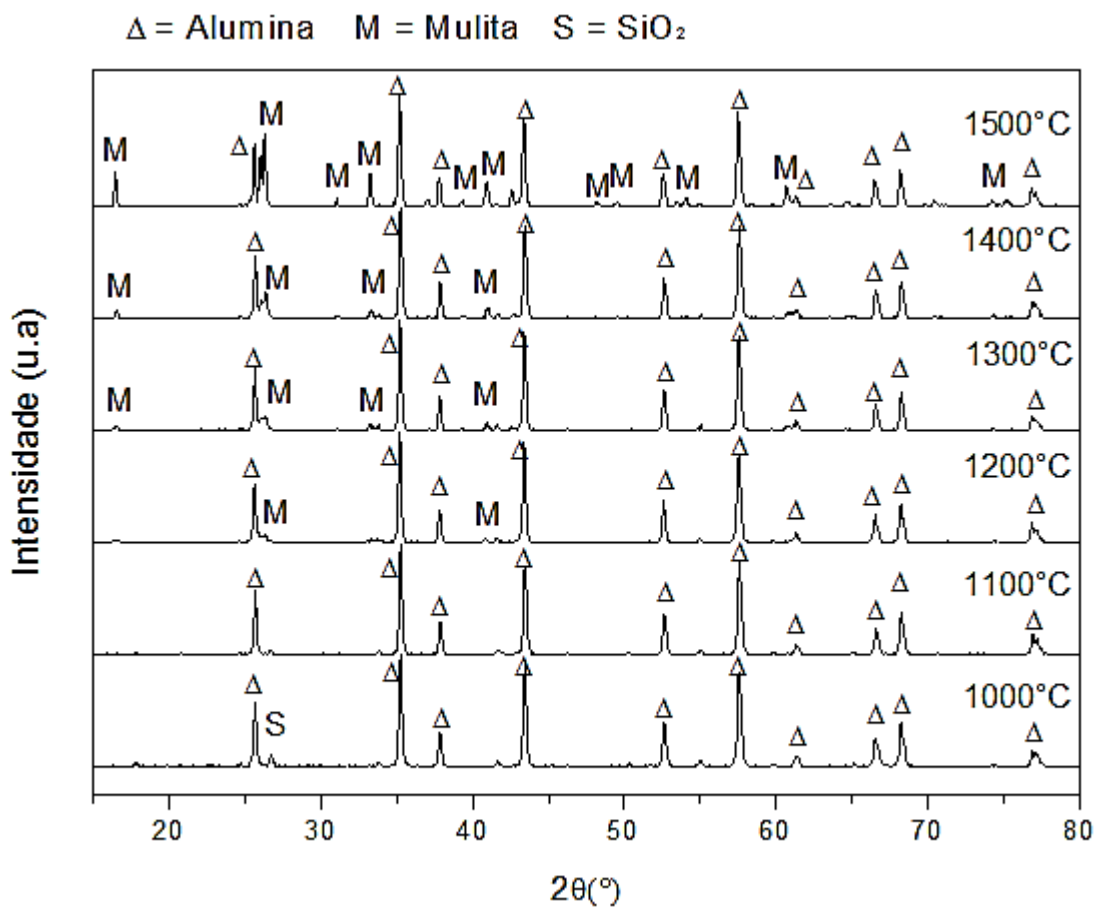


Figura 5.6 - Difractogramas de raios X das amostras M-D, sinterizadas em forno de micro-ondas, nas temperaturas de 1000 a 1500°C.

Ao se analisar os difractogramas da amostra M-D, constataram-se também a presença das fases alumina e sílica em baixas temperaturas de sinterização (1000 e 1100°C). Apesar de tímida, é possível observar a formação de mulita primária a uma temperatura de 1200°C. Diferentemente dos outros casos, a mulita secundária começa a se formar a partir de 1500°C, temperatura onde revela-se mais claramente o consumo da alumina presente no sistema, evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos dessa fase e aumento da intensidade dos picos da fase mulita.

Nesse caso, constatou-se que a adição de alumina em maiores quantidades pode influenciar na temperatura de formação de mulita secundária no processo de sinterização.

Acredita-se também que em temperaturas mais elevadas, ainda ocorrerá diminuição considerável dos picos de alumina e aumento dos picos da fase de mulita, evidenciando um maior grau de mulitização do corpo cerâmico estudado.

5.3 Sinterização convencional e de micro-ondas na amostra M-B

Com objetivo de avaliar a formação de fases no processo de sinterização por micro-ondas a 30 GHz, utilizou-se como critério de comparação, da formação de fases no processo de sinterização convencional.

A sinterização convencional foi realizada pela mestre em Engenharia de Materiais pelo departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA), Lilian Cecilia Reinoso Navarro e publicado no trabalho “Estudo da sinterização reativa híbrida da mulita e mulita/ alumina em fornos de micro-ondas” [31]. A sinterização convencional nesse caso foi realizada em amostras com a composição estequiométrica da mulita, composição cujas matérias-primas e estequiometria foram idênticas à composição processada neste trabalho e denominada como composição M-B.

As amostras foram sinterizadas em temperaturas variando de 1200 a 1600°C com tempo de patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min.

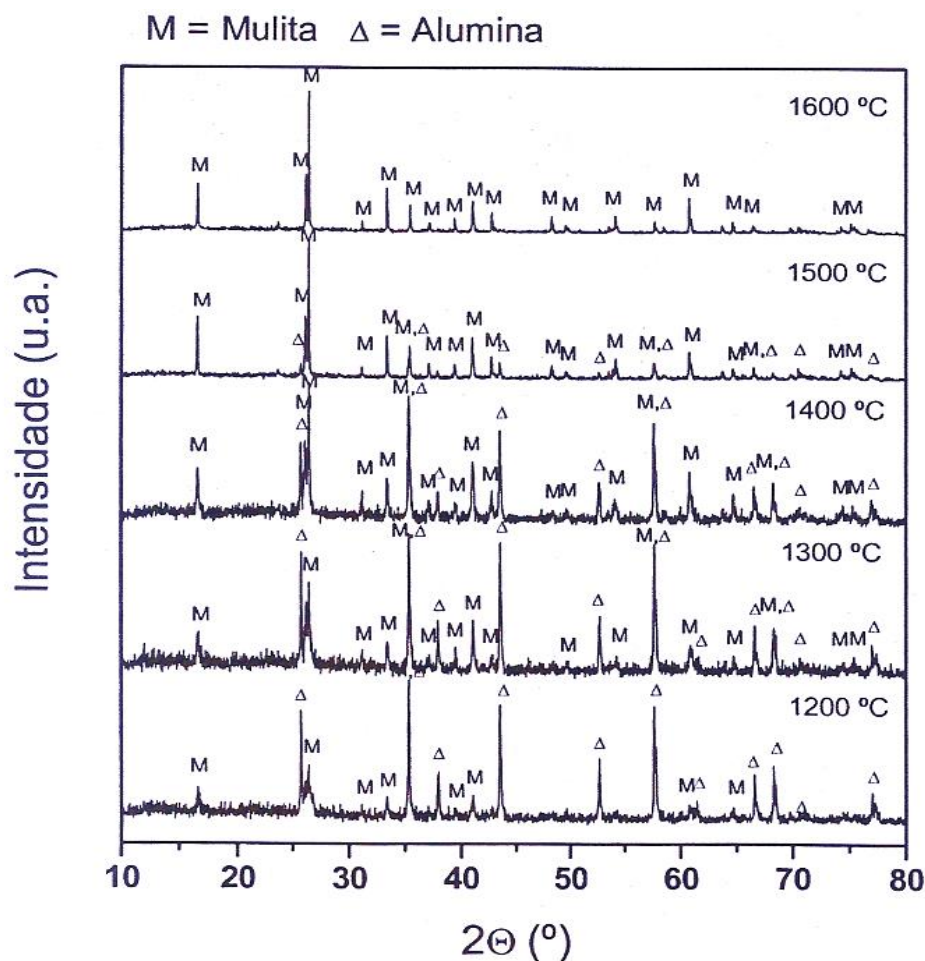


Figura 5.7 - Difractogramas de raios X das amostras M-B, sinterizadas em forno convencional, nas temperaturas de 1200 a 1600°C e patamar de 2 horas [31].

Segundo Navarro [31], a partir da análise dos difractogramas de raios X foi percebido que, com aumento da temperatura de sinterização, a alumina presente no sistema foi consumida totalmente, permitindo a formação de uma cerâmica com 100% de grau de multização a uma temperatura de 1600°C/ 2 horas.

A partir dos difractogramas de raios X construídos por Navarro [2], foi possível de se observar a presença de mulita primária a 1200°C. Essa fase aumenta gradativamente até atingir 1400°C, quando é observada a formação da mulita secundária. Simultaneamente, nota-se que o conteúdo da fase alumina foi constante nas amostras sinterizadas, no intervalo de 1200 a 1400°C. Um decréscimo progressivo na quantidade da fase alumina é então observado quando a temperatura de sinterização aumenta de 1200 a 1600°C. Esse

comportamento foi observado porque ocorre dissolução da alumina adicionada na fase líquida e nucleação e formação de mulita secundária.

É notável, portanto, duas etapas de formação de mulita. Primeiramente a baixas temperaturas, até 1300°C seguido pela formação de mulita secundária formada a temperaturas mais elevadas, entre 1500 e 1600°C.

Assim, a partir dos resultados de sinterização convencional realizada por Navarro foi possível fazer uma comparação com os resultados de sinterização por forno micro-ondas a 30 GHz da amostra M-B, realizada neste trabalho.

Assim, a partir da análise dos difratogramas de raios X das amostras da composição estequiométrica da mulita sinterizadas em forno micro-ondas de 30 GHz e forno convencional, foi possível realizar uma comparação de ambos os processos levando-se em conta as temperaturas de formação das fases mulíticas e do consumo da alumina, do tempo de processamento e da energia gasta no processo.

Em ambos os casos, observou-se que a formação de mulita primária inicia-se na temperatura de 1200°C. Também na mesma faixa de temperatura de 1400°C ocorreu o início da formação de mulita secundária. Observou-se que a quantidade da fase alumina adicionada foi constante nas amostras sinterizadas entre 1200 e 1400°C. Um decréscimo gradativo no conteúdo de alumina foi revelado em ambos os processos a partir dessa temperatura, proveniente da dissolução da alumina na fase líquida e nucleação e formação da fase secundária da mulita.

Em uma temperatura de 1500°C as amostras, apresentaram visualmente uma composição de fases muito semelhante, onde ainda foi possível observar picos de alumina, sendo a mulitização completa do corpo cerâmico ainda não observada.

No estudo da sinterização convencional, foi utilizada temperatura de 1600°C como maior temperatura de queima, formando um corpo cerâmico totalmente mulitizado. Na sinterização por micro-ondas, a maior temperatura de queima foi a de 1500°C, suposta temperatura na qual iria se obter 100% da fase mulita. Ao contrário do que se esperava, a energia térmica fornecida à amostra não foi suficiente para promover tal transformação. A partir da análise da intensidade dos picos das fases de mulita e alumina e da presença dessas fases com o aumento da temperatura, acredita-se que a uma temperatura de aproximadamente 1600°C, um corpo cerâmico com 100% de mulita possa ser obtido. Sendo assim pode-se

dizer que o grau de multização total do corpo cerâmico foi obtido nas mesmas condições em ambos as técnicas de sinterização.

A principal diferença dos dois processos encontra-se então no tempo de processamento das técnicas de sinterização. Na sinterização convencional, o tempo de patamar e a taxa de aquecimento foram 2 horas e 10°C/min, respectivamente. Já na sinterização por micro-ondas, o patamar utilizado foi de 30 minutos com taxa de aquecimento de 20°C/min. Tais condições de queima permitiram uma grande economia de tempo e por consequência de energia observada na técnica de micro-ondas. Como já descrito nesse trabalho, o processamento de materiais por meio da técnica que utiliza a de energia de micro-ondas se mostra cada vez mais eficiente e importante pelo fato de promover uma série de vantagens quando comparado aos métodos convencionais de aquecimento, como por exemplo, a redução no tempo de processamento, economia de energia e melhora na uniformidade microestrutural dos corpos cerâmicos. Vantagens essas que puderam ser reveladas no presente trabalho.

5.4 Propriedades físicas das amostras

Após a sinterização das amostras foram determinadas a retração linear e densidade aparente. Os valores destas caracterizações para as quatro composições nas diferentes temperaturas de sinterização são apresentadas a seguir.

5.4.1 Densidade das amostras

As densidades das amostras após a sinterização por micro-ondas a 30 GHz podem ser vistas na figura 5.8:

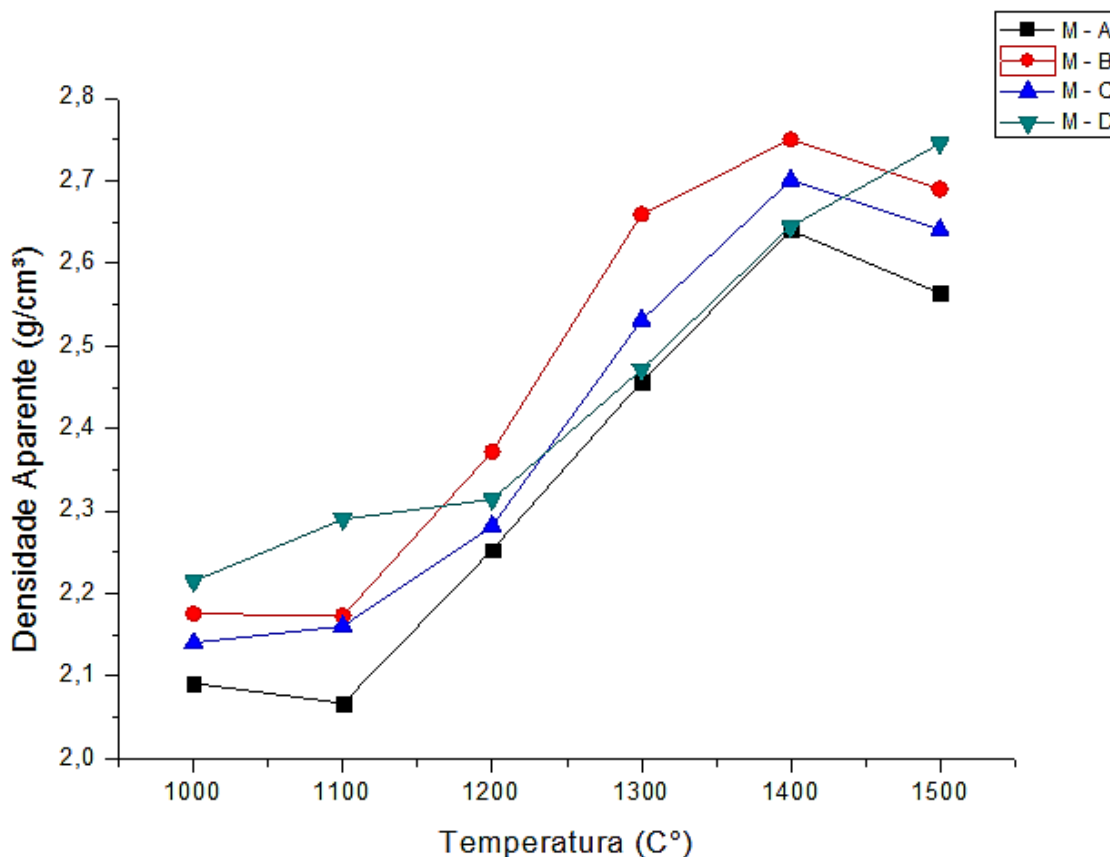


Figura 5.8 - Medidas de densidade em função da temperatura de sinterização para as composições estudadas.

É de conhecimento comum que o controle da densificação dos corpos sinterizados pode vir a se tornar um fator crítico no processo. Valores baixos de densidade aparente afetam drasticamente algumas propriedades do material. Sendo assim, procurou-se realizar a análise de densidade aparente de todas as pastilhas após a sinterização.

É possível de se constatar que melhores resultados de densificação foram obtidos na sinterização da amostra B (estequiométrica) a uma temperatura de 1400°C. Nesse caso, a densidade aparente obtida foi de 2,75 g/cm³, o que corresponde a 87% da densidade teórica do material. Esse resultado pode ser considerado bom quando comparado com os resultados de Navarro [31], na sinterização convencional da amostra estequiométrica da mulita, que obteve uma densidade aparente de aproximadamente 2,7 g/cm³ em temperaturas até 1500°C, cerca de 85% da densidade teórica.

A figura mostra as comparações entre as densidades medidas para as composições M-A, M-B, M-C, M-D em função da temperatura de sinterização. Pode-se observar um aumento

da densidade com o aumento da temperatura para todas as composições até a temperatura de 1400°C, sendo nesse patamar de temperatura a composição B apresentou maior densidade dentre as quatro. Nessa faixa, a densidade das pastilhas apresentou tendência crescente devido à formação de mulita e sinterização dos corpos. A partir de 1400°C foi observado um comportamento diferente da amostra D. Enquanto as outras composições apresentam densidades inferiores quando sinterizadas em 1500°C, a composição apresentou uma maior densidade nessa temperatura quando comparada com a temperatura anterior de sinterização, no caso 1400°C. Acredita-se que ainda valores maiores de densidade podem ser obtidos quando a temperatura superar 1500°C, levando-se em conta a tendência apresentada no gráfico.

Esse comportamento evidencia que a adição de alumina em proporções consideráveis nas composições de caulim auxilia no processo formação de mulita secundária, aumentando a densidade das amostras no final do processo quando processadas à mesma temperatura e mesmo tempo de sinterização.

A tendência analisada no gráfico de densidade foge um pouco dos resultados esperados após a análise de fases das composições feita no tópico acima. Para as composições M-A, M-B e M-C verificou-se que não ocorreu mulitização completa, ou máxima possível, dos corpos a uma temperatura de 1500°C, provavelmente por falta de energia térmica suficiente para promover a transformação de fase. Além disso, foi percebido que os picos de mulita aumentaram de intensidade no intervalo de temperatura 1400 e 1500°C.

5.4.2 Retração linear

A figura 5.9 apresenta as curvas de retração das amostras das quatro composições sinterizadas. É possível observar um comportamento semelhante entre as composições até a temperatura de 1400°C. Até esse patamar todas as composições apresentam aumento da retração linear com o aumento da temperatura. Quando sinterizadas a uma temperatura de 1500 °C, as amostras das composições M-A, M-B e M-C, mostram redução na retração linear quando processadas a uma temperatura , de 1400 a 1500°C, tendência essa condizente com os resultados observados no gráfico de densidade aparente apresentado acima.. Ao contrário do que ocorre com as composições anteriores, a composição M-D apresenta aumento da retração quando processada a uma temperatura de 1500°C. Tudo leva a crer que quando utilizadas temperaturas superiores a 1500°C, ainda poderão ser vistos maiores valores percentuais de

retração para amostras dessa composição. Outro fato a ser observado é que a adição da alumina afetou na densificação e retração dos compósitos mulita-alumina.

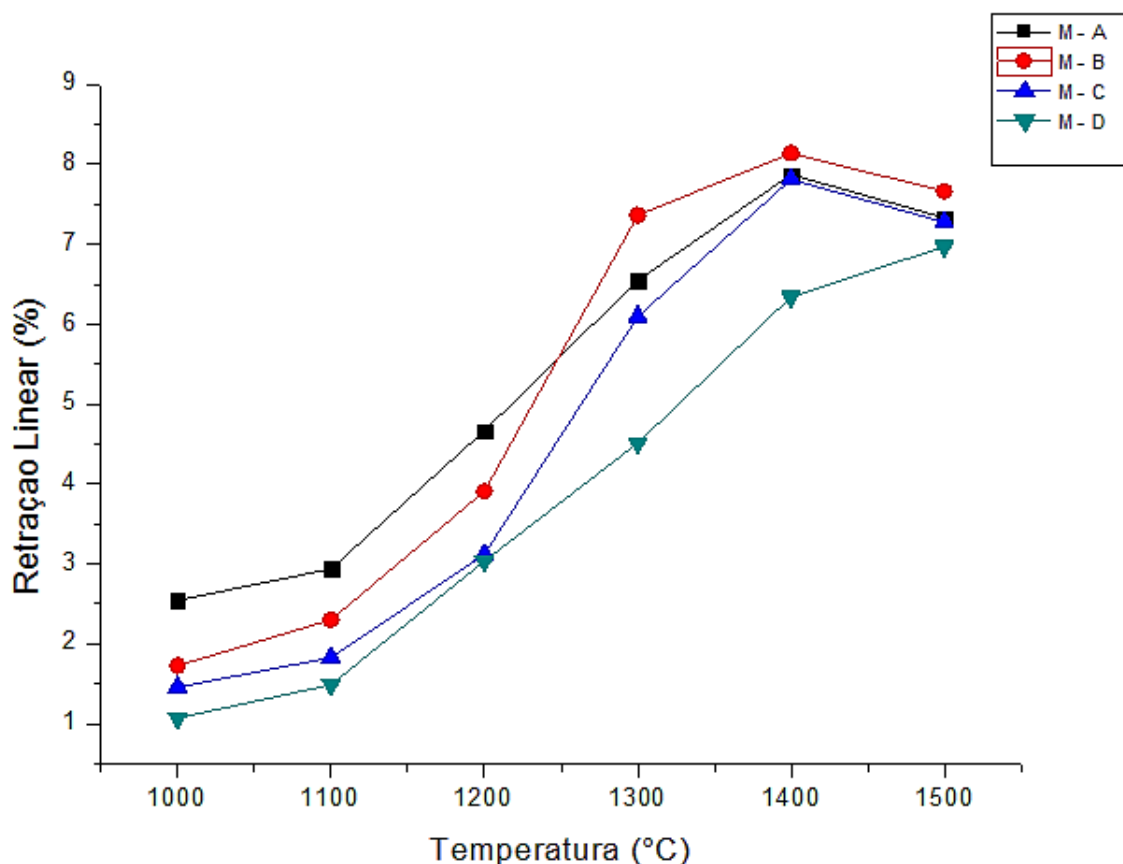


Figura 5.9 - Medidas de retração linear em função do tempo de sinterização para as composições M-A, M-B, M-C, M-D.

Pode-se observar que tanto a densidade quanto a retração linear após a queima, das composições, aumentam com o aumento da temperatura na faixa de 1000 a 1400°C. A melhor densificação obtida foi de 2,75 g/cm³, o que corresponde a 87% da densidade teórica do material a uma temperatura de 1400°C/30 min de patamar. Esse mesmo comportamento pode ser comparado com os resultados obtidos na sinterização convencional por Navarro [31], que obteve uma densidade aparente de 2,8 g/cm³, a 1600°C e 2 horas de patamar para amostra estequiométrica da mulita (M-B).

Por outro lado, na faixa de temperatura de 1400 a 1500°C, três (M-A, M-B, e M-C) das quatro composições apresentaram queda nos valores de densidade e retração linear. Esse comportamento de decaimento da densidade aparente também foi observado por Navarro [2],

quando processou amostras de mesma natureza em forno de micro-ondas de 2,45 GHz a uma potência de 1,8 kW e 2,1 kW

De modo geral é possível afirmar que os resultados obtidos pela amostra M-B (amostra estequiométrica da mulita) foram satisfatórios quando comparados com os resultados obtidos por Navarro [31], na sinterização da mesma amostra em fornos convencionais.

5.5 Dilatometria

As curvas de dilatometria, ou seja, retração linear vs temperatura, das amostras foram plotadas e estão apresentadas na figura 5.10.

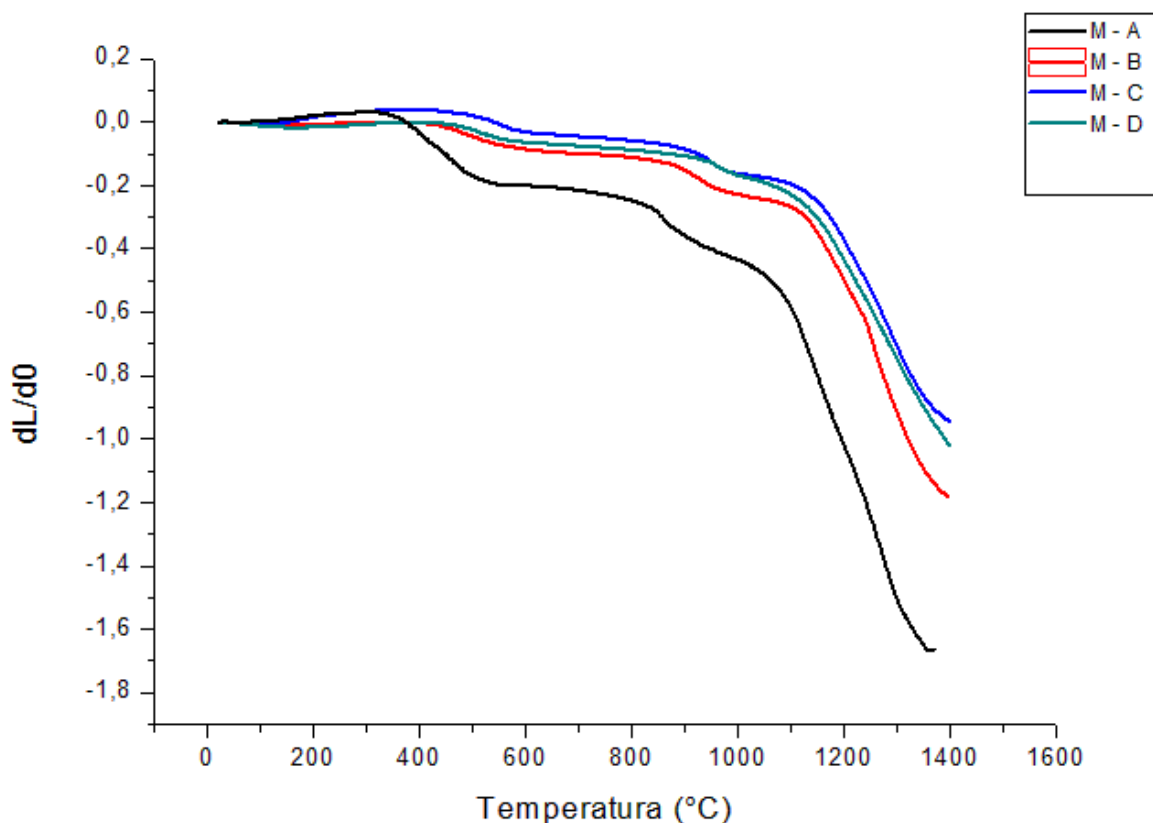


Figura 5.10 - Curvas de dilatometria.

As curvas mostram as quatro retrações ocorridas nas composições M-A, M-B, M-C e M-D, sendo que o primeiro degrau de cada curva está relacionado com a transformação da caulinita em metacaulinita, que ocorre aproximadamente na faixa entre 400 e 500°C. A segunda é atribuída à formação da fase espinélio, fase considerada precursora da mulita,

formada a partir metacaulinita em uma temperatura de aproximadamente 980°C. É também nessa faixa de temperatura onde começa a formação de mulita primária junto a uma fase de óxido de sílica (SiO_2) amorfa, por uma transformação chamada topotactica. A terceira está relacionada com a formação da fase líquida que tem início ao redor de 1200°C e tendo máxima retração por volta de 1300°C. Sabe-se que também que ao redor de 1300 °C a formação de mulita secundária ocorre principalmente pelo mecanismo de dissolução-precipitação por meio de uma fase líquida transiente.

Pelo gráfico foi possível de se verificar que a amostra M-A apresentou valores maiores de retração linear para cada fase de transformação observada nesse processo, o que comprova que apenas nessa amostra houve total formação da fase mulita.

6 CONCLUSÕES

O processo de sinterização em forno de micro-ondas a 30 GHz revelou-se muito satisfatório para formação de mulita, uma vez que essa fase foi obtida nas mesmas condições da sinterização convencional, porém com grande economia de tempo e de energia. Foi possível se observar que o tempo gasto na sinterização por micro-ondas a 30 GHz foi de aproximadamente 38% do tempo gasto no processo de sinterização, portanto uma economia de mais de duas vezes e meia de tempo.

Em todas as amostras analisadas houve a formação da mulita primária e secundária sob aquecimento por micro-ondas a alta frequência (30 GHz), resultado inédito na literatura.

Um comportamento de aumento na densificação dos corpos cerâmicos foi observado com a elevação da temperatura de sinterização. Valores satisfatórios de densidade foram obtidos principalmente pela amostra M-B em temperaturas em torno de 1400°C, nas quais foi obtida uma densidade de aproximadamente 2,75 g/cm³, correspondendo a 87% da densidade teórica do material, superior aos resultados obtidos na sinterização convencional, 85% a 1500°C.

O compósito mulita-alumina (composição M-D) foi o única a apresentar valores otimizados para a densidade aparente a uma temperatura de 1500°C, diferentemente das outras composições, que a partir da temperatura de sinterização de 1400°C observou maior tendência na sua densificação a altas temperaturas.

A mulita estequiométrica (M-B) foi a que apresentou maior densificação.

7 BIBLIOGRAFIA

1. NAVARRO, L.C.R; MENEZES,R.R.; KIMINAMI,R.H.G.A. Microwave sintering of mullite-Al₂O₃ from kaolin precursor. Mat. Res. vol.17 no.6 São Carlos Nov./Dec. 2014.
2. SKINNER, B.J. Recursos minerais da terra. São Paulo: Edgard Blucher, 1970. 140p.
3. BRASILEIRO, M.I. Síntese da mulita por Micro-ondas utilizando composições contendo resíduo de caulim, 2010. Tese apresentada à banca da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do título de doutor em ciências e tecnologia.
4. BAER,S. Crystalline , rare-earth-doped sesquioxide PLD-films on α -alumina, p12,2004.
5. CONSTANTINO, V. R. L; ARAKI, K.; SILVA , D.O; OLIVEIRA, W.Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita : Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química nova, v.25, n.3, p.490-498, 2002.
6. SCHNEIDER,H.;SCHREUER,J.;HILDMANN,B. Structure and properties of mullite. A review. Journal of the European Ceramic society, v.28,p329-344, 2008.
7. ASKAY,L.A.;DABBS,D.M.;SARIKAYA,M. Mullite for Structural, eletronic and optical applications. Journal American Ceramic Society, v.74,p.2343-2358, 1991.
8. FREIMANN, S; RAHMAN,S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite, J. Eur. Ceram. Soc. 21, 2453-2461,2001.
9. BELNOU,F.;GOEURIOT,D.;GOEURIOT,P.; VALDIVIESO,F. Nonosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain. Effect on reactivity na d mullitisation. Ceramics International, v.30, p.883-892, 2004.
10. CHEN, Y.;WANG,M.;HON,M. Secondary mullite formation in kaolin-alumina ceramics. Materials Research Society, v.19,p.806-814,2004.
11. CHEN,C.Y.; LAN,G.S; TUAN,W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. Ceram. Intern, 2000.
12. MCCONVILLE, C.J; LEE,W.E;SHARP,J.H. Microstructural evolution in fired kaolinite, British Ceramic Transaction, v.97,p.163-168,1998.
13. SCHMUCKER, M.; ALBERS, W.; SCHNEIDER,H. Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -alumina. Journal European Ceramic Society, v.14,p.511-515,1994.

14. PASK, J.A. Mullite and mullite matrix composites. Ceramic Transactions, v. 6, American Ceramic Society, Westerville, p. 167, 1990.
15. YANG,Z.; LI,K.; ZHAO,W.; ZHANG,Y. Preparation of corundum/mullite composites by sintering. Applied Mechanics and Materials, v. 84-85,p 64-68, 2011.
16. AGRAWAL,D. Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses. Transactions of the Indian Ceramic Society, v.65, issue 3, 2006
17. 4. MENEZES,R.R.; SOUTO,P.M.;KIMINAMI,R.H.G.A. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects. Cerâmica 53, p1-10, 2007.
18. SILVA, A.C.; JORDÃO,C.P.; PEREIRA,J,L; VIANA,R.F. Revista Escola de Minas, v.52,n.2,1999 .
19. KANKA,B.; SCHENEIDER,H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite.J.Mater,p.1239-1249,1994.
20. BRASILEIRO,M.I.; OLIVEIRA,D.H.S.; LIRA,H.L.; SANTANA,L.N.L.; NEVES,G.A.; NOVAES, A.P.; SASAK,J.M. Mullite Preparation from Kaolin Residue. Materials Science Forum, v. 530-531,p. 625-630, 2006
21. LI, P.; GU, X. Y.; LUO, T.; XIA, C.Y. Effect Of Different Sintering Temperature On The Performance Of Mullite-Corundum Refractory Materials. Advanced Materials Research, v. 750-752, p. 521-524, 2013.
22. PILUSO, P.;GAILLARD, L.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. Mullitization and Densification of $(3Al_2O_3 + SiO_2)$ Powder Compacts by Microwave Sintering. J. Euro. Ceram. Soc.,v. 16, p. 121-125, 1996.
23. PANNEERSELVAM, M.; RAO, K.J. Novel Microwave Method for the Synthesis and Sintering of Mullite from Kaolinite. Chem. Mater.,v. 15, p. 2247–2252 , 2003.
24. EBADZADEH,T.; BARZEGAR-BAFROEI,H. Synthesis and sintering of mullite ceramics using microwave heating. Advances in Science and Technology v. 62, p. 232-234, 2010.
25. THOSTENSON,E.T.; CHOU,T.W. Composites: part A. v.30,10551071,1999.
26. HAQUE, K.E. International Journal of Mineral Processing.v.57 (1),p.124,1999.
27. CLARK, D.E.; SUTTON, W.H. Microwave processing of materials. An. Rev. Mater. Sci.,26, p.299-331,1996.
28. CLARK, D.E.;FOLZ, D.C; WEST,J. Materials Science and Engineering A, v.287,p 153-158, 2000.

29. OGHBAEI,M.; MIRZAEI,O. Journal of Alloys and Compounds, v.494,p. 175-189,2010.
30. RAHAMAN, M.N. Ceramic processing and sintering. New York: Marcel Dekker, Inc.,1995. Department of Ceramic Engineering University of Missouri.
31. NAVARRO,L.C.R. Estudo da sinterização reativa híbrida da mulita e mulita/alumina em forno de microondas, 2006. Tese apresentada à banca da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais.
32. PATIL,D.S. Ceram. Trans.,Microwaves: Theory and applications in Materials processing, Eds.: D.E.Clark, F.D.Gac,W.H.Sutton, am.Ceram. Soc.; Westerville, OH, v.21 p. 301, 1991.
33. VOS,B.;MOSMAN,J.;ZHANG,Y.; POELSA,E.; BLIEK,J. Mater. Sci. v.38, p.173, 2003.
34. HANBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 59a edição, Editora Robert C. Weast, 1978.