

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E
DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NA SINTERIZAÇÃO E
MICROESTRUTURA DA ALUMINA**

SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
"Mestre em Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. José Octávio Arrani Paschoal

**São Paulo
1990**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E DA
DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NA SINTERIZAÇÃO
E MICROESTRUTURA DA ALUMINA**

SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal



SÃO PAULO

1990

Aos meus pais.
Ao Roberto, Mayra,
Igor e Davi.

AGRADECIMENTOS

Ao INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, representado pelo Dr. CLAUDIO RODRIGUES, pela oportunidade e condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao Dr. JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL pela amizade, orientação e constantes incentivos, que muito tem contribuído para minha formação profissional.

Ao Dr. HUMBERTO GRACHER RIELLA e Dr. JOSÉ CARLOS BRESSIANI pela compreensão e condições oferecidas para a realização deste trabalho.

A ELIZABETH E. M. OLIVEIRA, BARBARA FASIOLI e JOSÉ MARIA FIDELIS, pela amizade e valiosa colaboração na execução dos ensaios experimentais.

Ao SETOR DE CERÂMICA DO INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO, representado pelo Dr. MARCO ANTONIO PACHECO JORDÃO, pelo fornecimento da matéria-prima e por ter possibilitado a realização de parte do trabalho experimental.

Ao Dr. ALOÍSIO NELMO KLEIN da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, pela realização dos ensaios de dilatométrica.

Ao Dr. ANTONIO GOUVEIA do CPD/IPEN pelo apoio técnico computacional no tratamento matemático do dados dos ensaios de dilatométrica.

Ao Dr. ANTONIO ROBERTO LORDELLO e equipe do MEC/IPEN pela realização das análises químicas.

Ao Engº ALEXANDRE AFONSO e Sr. ANTONIO CARLOS JOAQUIM da empresa METAL LEVE, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e determinações de distribuição granulométrica.

Ao Engº FRANZ AMBRÓZIO pela amizade e proveitosas discussões sobre as análises de metalografia quantitativa.

Aos colegas ANA LÚCIA E. GODOY, DOLORES R. RICCI, EMÍLIA S. M. SEO, JULIA S. MORITA NOBRE, LUZINETE P. BARBOSA, NECÉSIO G. COSTA, ODÍLIA DE SOUZA RIBEIRO e VALTER USSUI pela colaboração e constante incentivo durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

página

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1	
- CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	3
II.2	
- SINTERIZAÇÃO.....	4
II.2.1	
- Sinterização da alumina.....	7
II.2.2	
- Fatores que influenciam o	
crescimento anormal de	
grãos.....	9
II.2.2.1	
- Propriedades intrínsecas	
do contorno de grãos.....	9
II.2.2.2	
- Descontinuidade na	
velocidade de crescimento	
de grãos.....	10
II.2.2.3	
- Distribuição de tamanho	
de partículas.....	11
II.2.2.4	
- Densificação heterogênea.....	13

	página
II.2.2.5 - Impurezas nos contornos de grãos.....	14
II.3 - PROCESSO BAYER.....	17
II.4 - MOAGEM DA ALUMINA.....	18
II.5 - COMPACTAÇÃO DA ALUMINA	19
II.5.1 - Aditivos de compactação.....	21
II.5.2 - Desenvolvimento da microestrutura a verde.....	23
 CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
 III.1 - MATERIAIS.....	 26
III.2 - PROCESSAMENTO.....	26
III.2.1 - Moagem.....	26
III.2.2 - Condicionamento da alumina.....	29
III.2.2.1 - Aditivos para compactação.....	29
III.2.2.2 - Secagem.....	31
III.2.2.3 - Desagregação.....	31
III.2.3 - Compactação.....	32
III.2.4 - Sinterização.....	32

	página
III.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	33
III.3.1 - Difractometria de raios X.....	33
III.3.2 - Adsorção gasosa.....	33
III.3.3 - Distribuição de tamanho de partículas.....	34
III.3.4 - Análise química.....	35
III.3.5 - Termogravimetria.....	36
III.3.6 - Densidade.....	36
III.3.7 - Índice de fricção.....	37
III.3.8 - Escoabilidade.....	37
III.3.9 - Dilatometria.....	37
III.3.10 - Análise microestrutural.....	38
III.3.10.1- Preparação de amostra.....	38
III.3.10.2- Determinação da fração volumétrica de poros.....	38
III.3.10.3- Determinação da distribuição de tamanho de poros.....	40
 CAPITULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 41
IV.1 - MOAGEM DA ALUMINA	41
IV.2 - CONDICIONAMENTO DO PÓ.....	47
IV.2.1 - Homogeneização.....	47
IV.2.2 - Secagem.....	50
IV.2.3 - Desagregação.....	51

	página
IV.3 - COMPACTAÇÃO.....	61
IV.4 - SINTERIZAÇÃO.....	65
IV.4.1 - Estudo da degradação térmica do aditivo.....	65
IV.4.2 - Influência do aditivo e pressão de compactação na sinterização da alumina.....	67
IV.4.3 - Influência do tamanho de partícula e de impurezas na sinterização e microestrutura da alumina	72
 CAPÍTULO V CONCLUSÕES.....	 90
 REFERÊNCIAS.....	 92
 <u>FIGURAS</u>	
 IV.1 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós das aluminas A, B e C.....	 42

	página
IV.2 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de alumina A com o tempo de moagem.....	42
IV.3 - Micrografias obtidas por MEV referentes às amostras das aluminas (a)A, (b)B e (c)C.....	44
IV.4 - Massa residual da $Al_2O_3+3\%PVOH$ em função do tempo de secagem.....	52
IV.5 - Distribuição do tamanho médio de partículas: (a) alumina A; (b) alumina A+PVOH, após três horas de moagem.....	54
IV.6 - Variação da densidade a verde da alumina em função do teor de PVOH.....	63
IV.7 - Variação da densidade a verde da alumina em função da pressão de compactação.....	64
IV.8 - Degradação térmica do PVOH na mistura com alumina na forma de pó para adições de 1 a 5% em peso do aditivo.....	68

- IV.8 - Perda de massa da alumina compactada devido a eliminação do aditivo, com o tempo nas temperaturas de 300, 400 e 500°C..... 68
- IV.10 - Variação da densidade da alumina A sinterizada em função da pressão e concentração de aditivo de compactação, após sinterização a 1600°C por 3 horas..... 69
- IV.11 - Distribuição de porosidade e fração volumétrica de poros da alumina (F_v): a) com adições de PVCH de 1, 3 e 5% em peso, a partir de uma solução aquosa de 4%; b) com 3% em peso de PVCH partindo-se de soluções aquosas de 4, 10 e 15% de PVCH..... 71
- IV.12 - Retração linear da alumina durante o aquecimento a uma velocidade de 10°C/min. e durante sinterização isotérmica (a)1500°C e (b)1550°C..... 74

- IV.13 - Taxa de retração da alumina em função da temperatura para as amostras A, B e C, com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 76
- IV.14 - Variação da densidade com a temperatura para um tempo de sinterização de 03 horas..... 78
- IV.15 - Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina após sinterização:(a)alumina tipo A, $1500^{\circ}\text{C}/3$ horas,(b) alumina tipo C, $1500^{\circ}\text{C}/3$ horas. Ataque térmico..... 83
- IV.16 - Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo B após sinterização:(a) $1500^{\circ}\text{C}/3$ horas e (b) $1550^{\circ}\text{C}/3$ horas. Ataque térmico..... 84

- IV.17 - Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo B sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico..... 85
- IV.18 - Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo C sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico..... 86
- IV.19 - Micrografias da alumina A após sinterização, (a)1600°C/1hora, (b) 1600°/3 horas. Obtida por MEV, ataque térmico..... 87
- IV.20 - Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo A sinterizada à 1700°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico..... 88
- IV.21 - Alumina B sinterizada a 1600°C/3 horas, detalhe do crescimento de grão da alumina na direção paralela à face plana..... 89

IV.17	- Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo B sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.....	85
IV.18	- Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo C sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.....	86
IV.19	- Micrografias da alumina A após sinterização, (a)1600°C/1hora, (b) 1600°/3 horas. Obtida por MEV, ataque térmico.....	87
IV.20	Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo A sinterizada à 1700°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.....	88
IV.21	- Alumina B sinterizada a 1600°C/3 horas, detalhe do crescimento de grão da alumina na direção paralela à face plana.....	89

TABELAS

II.1	-	Mecanismos e energia de ativação durante o estágio inicial da sinterização da alumina pura e dopada.....	8
III.1	-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão da alumina como recebida.....	27
III.2	-	Resultados da classificação granulométrica por peneiramento da alumina como recebida.....	27
III.3	-	Características dos equipamentos e parâmetros de operação para a moagem da alumina.....	28
III.4	-	Tipos de cristais e a faixa de concentração referente ao elemento analisado por fluorescência de raios X.....	36
III.5	-	Fração volumétrica de poros e os respectivos limites de confiança determinados de acordo com a norma ASTM-E562-83.....	39

	página
IV.1 - Valores da área específica referentes às amostras A, B e C.....	43
IV.2 - Resultados das análises químicas para a alumina tipo A, B e C.....	45
IV.3 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150µm e densidade a verde para as massas com aditivos de diferentes viscosidades.....	48
IV.4 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150µm e densidade a verde para as massas com diferentes proporções de água.....	50
IV.5 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150µm e densidade a verde para as massas de alumina após secagem.....	52

- IV.6 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150 μ m e densidade a verde para as massas após desagregação..... 53
- IV.7 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150 μ m e densidade a verde para as massas com diferentes velocidades de rotação do moinho de bolas..... 55
- IV.8 - Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150 μ m e densidade a verde para as massas desagregadas sem e com etanol..... 56
- IV.9 - Condições otimizadas e os parâmetros de processo utilizados no condicionamento das aluminas A, B e C..... 57

	página
IV.10 - Resultados das análises químicas por espectrometria de emissão a partir das amostras preparadas em diferentes condições.....	59
IV.11 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X da matéria prima utilizada no estudo do condicionamento e da massa $Al_2O_3 + PVOH$, na condição otimizada.....	60
IV.12 - Valores de densidade determinados para as amostras de alumina A, B e C sinterizadas em vários tempos e temperaturas.....	77

**CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE INFLUENCE OF IMPURITY
CONTENT AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ON SINTERING AND
MICROSTRUCTURE OF ALUMINA**

Sonia Regina Homen de Mello Castanho

ABSTRACT

The microstructure as well as the properties of sintered alumina are strongly dependent upon raw material characteristics and processing conditions.

A study of sintering behavior of alumina as a function of content of milling-derived impurities is here presented. Experiments have been performed after several processing steps, mainly powder conditioning, in order to check and to avoid contamination.

Powders with different impurity content in a range of particle size distributions have been prepared according to several milling conditions.

Different pressing additives as well as mixing, drying and disaggregation conditions have been studied for powder conditioning, allowing for the control of free and tap densities, friction index, <150 μ m aggregates percentage, green density, sintered density and pore size distribution has been attained by varying additive content and pressing loads.

The sintering behavior of alumina samples with different

particle size and impurity content has been studied according to sample densification and the final microstructure.

It has been found that milling lining material, milling media composition and milling time can degrade the sample purity, yielding different densification behavior and microstructure. Hence, the reduction of particle size cannot always improve sintered density due to an increase of impurity content. These impurities could promote liquid phase sintering, leading to abnormal grain growth and modifying the final properties of alumina.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E
DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NA SINTERIZAÇÃO E
MICROESTRUTURA DA ALUMINA

Sonia Regina Honem de Mello Castanho

RESUMO

A microestrutura e as propriedades da alumina sinterizada são fortemente influenciadas pelas características da matéria-prima e pelas condições de processamento.

Este trabalho apresenta um estudo da influência de impurezas, provenientes de operações de moagem, no comportamento de sinterização da alumina. Neste sentido, foram realizados estudos em várias fases do processamento, em especial em relação ao condicionamento do pó, a fim de se avaliar e evitar as contaminações decorrentes destas etapas.

Na etapa de moagem procurou-se obter pós com diferentes níveis de impurezas e de distribuição de tamanho de partículas. Os resultados foram alcançados através da variação das condições de moagem e utilização de diferentes moinhos e meios de moagem.

Para o condicionamento do pó foram avaliados o tipo e a concentração do aditivo para a compactação, bem como as condições de mistura, de secagem e de desagregação. Desta forma, procurou-se controlar as densidades solta e batida, o

índice de fricção, a percentagem de agregados menores que 150µm, a densidade a verde e o teor de impurezas a partir do procedimento adotado.

Igualmente variou-se o teor de aditivo e a pressão de compactação visando controlar a densidade a verde, a densidade após a sinterização e a distribuição de tamanho de poros.

O comportamento de sinterização das amostras de alumina, com diferentes tamanhos de partículas e teor de impurezas, foi avaliado sob dois aspectos: densificação das amostras e microestrutura resultante.

Observou-se que, na etapa de moagem, o tipo de revestimento interno do moinho, a composição do meio de moagem e o tempo de operação podem proporcionar um considerável aumento nos níveis de impurezas da alumina afetando, de forma significativa, o comportamento de densificação e a formação da microestrutura durante a sinterização. Deste modo, a contribuição positiva da redução do tamanho de partículas decorrente da moagem é comprometida pelo aumento do teor de impurezas. Estas poderão contribuir para a formação de uma fase líquida durante a sinterização, favorecendo o crescimento anormal de grãos e, conseqüentemente, afetando as propriedades finais da alumina sinterizada.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As atividades com materiais cerâmicos, relacionadas com processamento e aplicações, têm apresentado considerável expansão nos últimos anos. Diversos programas de pesquisa e desenvolvimento têm dado especial ênfase à reprodutibilidade e confiabilidade estrutural dos materiais cerâmicos, buscando uma melhor qualidade e homogeneidade na microestrutura^{20, 64}.

A microestrutura ideal certamente irá depender de sua aplicação (elétrica, magnética, térmica, mecânica, etc.). Por exemplo, do ponto de vista estrutural, a fluência da cerâmica em alta temperatura é frequentemente relacionada com a presença de fases vítreas nos contornos de grãos da microestrutura. Estas fases, comumente presentes em cerâmicos policristalinos, são consequência de aditivos ou impurezas presentes no material de partida ou contraídas durante o processamento^{38, 64}.

A formação de uma fase líquida durante a sinterização pode auxiliar na densificação do corpo cerâmico, mas por outro lado, poderá afetar seu desempenho em temperaturas elevadas^{1, 54, 67}. Adicionalmente, a diminuição no nível de impurezas contribui para a redução de precipitados, normalmente presentes nos contornos de grãos, e de defeitos na rede cristalina, melhorando significativamente as propriedades

elétricas, químicas, ópticas e mecânicas do material cerâmico¹⁰.

Na alumina, material cerâmico dos mais estudados, é comum o interesse em métodos e processos que visam aumentar a sua reatividade térmica, ou seja, a sua sinterabilidade. Alumina com alta reatividade possibilita a obtenção de peças sinterizadas com alta densidade e microestrutura fina, utilizando menores tempos e temperaturas de sinterização^{34,77}. A reatividade é significativamente aumentada com a diminuição do tamanho de partículas. A moagem é frequentemente utilizada para este fim. Entretanto, devido às características abrasivas da alumina, a operação de moagem contribui para o aumento do teor de impurezas que podem comprometer as propriedades finais do produto.

É possível obter alumina de alta pureza e de pequeno tamanho de partícula utilizando-se reações de síntese a partir de sais de alumínio ou de géis. Estes métodos, contudo, não são economicamente competitivos com o processo Bayer^{1,82,88}.

Neste trabalho procurou-se estudar a influência de algumas etapas do processamento cerâmico, como moagem, condicionamento do pó e compactação, na sinterização e na microestrutura resultante utilizando-se uma alumina comercial como material de partida.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A alumina ou o óxido de alumínio é atualmente o material cerâmico mais utilizado para aplicações especiais, representando cerca de 80%, em tonelagem, do mercado mundial de materiais cerâmicos avançados⁸².

As cerâmicas de alta alumina (≥88% de Al_2O_3) vem sendo empregadas em diversos segmentos industriais, principalmente após o desenvolvimento de processos e de técnicas de obtenção e conformação da alumina, iniciado na década de 40. Dentre estes segmentos, destacam-se o Mecânico, onde a alumina é utilizada para fins estruturais e abrasivos (selos mecânicos, ferramentas de corte, componentes automotivos e neios de moagem); o Eletro-Eletrônico (tubos para lâmpadas de vapor de sódio, substratos para circuitos integrados); o Químico (catalisadores, tubulações); a Medicina (próteses) e o Nuclear (isolantes térmicos e matriz para veneno queimável)⁸³.

O elevado consumo de cerâmicas à base de alumina está relacionado ao fato de suas propriedades atenderem à maioria das especificações exigidas para os mais variados campos de aplicação dos materiais cerâmicos. Em função da aplicação, algumas propriedades tornam-se mais importantes em relação às demais, como por exemplo, a baixa condutividade elétrica e a alta rigidez dielétrica para uso em componentes eletrônicos.

Para aplicações estruturais, a atenção é voltada principalmente para sua elevada resistência mecânica. A alta resistência à corrosão e à abrasão são requisitos importantes para sua utilização na medicina e na indústria química⁶⁷.

A alumina, como qualquer outro material, tem suas propriedades fortemente dependentes da microestrutura resultante após a sinterização^{64, 69, 70}. Este fato faz com que o conhecimento dos mecanismos que levam ao desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização seja de fundamental importância, quando se deseja prever, com segurança, a performance do material.

II.2. SINTERIZAÇÃO

A sinterização é a etapa essencial para a densificação dos materiais cerâmicos e responsável pela maioria das aplicações práticas destes produtos, uma vez que, nesta etapa são definidas suas propriedades finais. Embora o processo de sinterização venha sendo sistematicamente estudado desde 1920⁶², a divulgação dos resultados obtidos sobre este fenômeno em materiais cerâmicos teve início a partir de 1950 com os primeiros modelos propostos por KUCZYNSKI⁶⁸.

Geralmente a sinterização é realizada em temperatura suficiente para que ocorra mobilidade atômica, tendo como resultado a densificação do compactado a verde⁶⁰. O compactado a verde consiste de um sistema de partículas unidas mecanicamente com alta área de superfície que, associadas às tensões e defeitos internos das partículas, constituem a força motriz do processo de sinterização. A diminuição da energia do

sistema durante a sinterização dá-se com a redução da superfície devido à interação entre as partículas. Esta interação pode ocorrer por reações no estado sólido, resultando em crescimento das mesmas, por recristalização e crescimento de grãos ou ainda por dissolução e deposição de sólidos em presença de líquido^{20,25}. Atualmente são aceitas seis possibilidades de ocorrer transporte de matéria entre duas partículas no início da sinterização²⁶: 1. Difusão de átomos na superfície; 2. Difusão de átomos pelo retículo cristalino ao longo da região próxima à superfície da partícula; 3. Evaporação e deposição do vapor na região côncava do pescoço; 4. Difusão de átomos através dos contornos de grãos; 5. Difusão de átomos pelo retículo cristalino através dos grãos e 6. Difusão ao longo de defeitos da rede, próximos a regiões de contato entre as partículas. Estes mecanismos são classificados em dois grupos, os que provocam retração (4,5 e 6), e os que não provocam (1,2 e 3).

Embora tenham sido estudados e discutidos inúmeros exemplos abordando a cinética de sinterização, há muita controvérsia sobre os mecanismos que predominam no transporte de matéria, dada à complexidade dos fenômenos que ocorrem simultaneamente durante o processo³¹. Para avaliar a cinética de sinterização normalmente usa-se modelos clássicos como a aproximação dos centros de duas partículas assumindo uma retração linear, que é possível apenas para um arranjo estritamente regular de partículas esféricas e de mesmo tamanho.

EXNER e PETZOW³¹, ao fazerem uma avaliação crítica sobre os modelos propostos para a cinética de retração, concluíram

que esta é resultante de numerosos mecanismos complexos, os quais não podem ser descritos somente por uma equação, que não consegue formular todas as possibilidades realmente existentes. Os autores ressaltam ainda que o conhecimento qualitativo e fenomenológico adquirido nesta área refere-se ao estudo da sinterização isotérmica de materiais monofásicos. A maior desvantagem neste caso é que os conceitos teóricos apresentados até o momento, não tratam adequadamente dos aspectos práticos, como por exemplo, a sinterização não isotérmica, sistemas polifásicos e controle da velocidade de retração. Mesmo que estes fatores possam influenciar as propriedades dos materiais sinterizados²², a teoria ainda não dispõe de um modelo quantitativo para estes fatos empíricos. Embora se conheça a influência da presença de dopantes, ainda não é estabelecida uma relação quantitativa entre o tipo de aditivo e seu efeito sobre o processo de sinterização.

O que se tem verificado é que nos estudos de sinterização ainda existem uma distância considerável entre os modelos conceituais e os resultados reais obtidos. Atualmente, há uma busca incessante por parte dos pesquisadores em avaliar e esclarecer a influência isolada de cada parâmetro envolvido no processo para, posteriormente, combiná-los a fim de se determinar o efeito destas interações no comportamento de sinterização.

II.2.1. SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA

A sinterização da alumina tem sido objeto de estudo de importância científica e comercial nos últimos quarenta anos. Mesmo sendo bastante estudada ainda não há um consenso sobre os mecanismos que atuam durante o processo de sinterização da alumina. Na tabela II.1, elaborada por HUBNER²⁰, são reunidos os resultados obtidos por vários pesquisadores relatando os mecanismos de difusão e os valores de energias de ativação para o estágio inicial da sinterização da alumina pura e dopada.

A obtenção de alumina com alta densidade e com microestrutura desejada tem feito com que os estudos se concentrem principalmente sobre o crescimento anormal de grãos, que em geral ocorre durante a sinterização. Este crescimento exagerado ou anormal de alguns grãos, além de dificultar a densificação devido a retenção de porosidade, compromete várias propriedades da alumina sinterizada como a resistência mecânica, a dureza, a resistividade elétrica, etc.

Uma das formas mais convenientes de se evitar o crescimento anormal de grãos é a utilização de aditivos, se possível em solução sólida. O óxido de magnésio é sabidamente o aditivo que tem apresentado melhores resultados na eliminação do crescimento heterogêneo de grãos na alumina^{22,70}. Mas ainda não há um consenso a respeito do mecanismo que opera neste caso. Isto é dificultado pelo próprio desconhecimento dos mecanismos que operam no crescimento de grãos.

TABELA II.1: Mecanismos e energia de ativação durante o estágio inicial da sinterização da alumina pura e dopada²⁰.

AUTORES	ANO	OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO FOI DETERMINAR	MECANISMO DE DIFUSÃO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO MJ/mol	DEFEITO QUE CONTROLA A VELOCIDADE
COBLE	1958	cinética no início da sinterização	rede cristalina	691	
MUCZINSKI e outros	1959	cinética de sinterização de esferas	rede cristalina		
JOHNSON & CUTLER	1963	cinética com diferentes por	contorno de grão	628	U ¹ _O
KESKI & CUTLER	1965	influência de MnO	rede cristalina	586	U ¹ _O
MILCOX & CUTLER	1966	cinética no início da sinterização	contorno de grão		
KESKI & CUTLER	1968	influência de MnO	rede cristalina	649 ¹ 775 ²	U ¹ _O
BAGLEY e outros	1970	influência de TiO ₂	rede cristalina e contorno	620 636	U ¹ _{Al}
YANG & CUTLER	1970	influência da velocidade aquecimento	contorno de grão	481	
GRESKOVICH	1972	cinética de crescimento de grãos	rede cristalina		
RAJA RAO & CUTLER	1972	difusão na rede e superfície	rede cristalina		
RAJA RAO & CUTLER	1973	influência de ferro e titânio	rede cristalina	628 ¹	U ¹ _{Al} U ¹ _{Al} U ¹ _{Al}

LEGENDA: 1-ALUMINA PURA; 2-ALUMINA DOPADA; 3-POR DIFUSÃO NA REDE; 4-DEPENDENDO DO TAMANHO DE PARTÍCULA; 5-DEPENDENDO DO DOPANTE UTILIZADO.

BENNISON e HARMER¹³ atribuem as dificuldades de se estudar o crescimento anormal de grãos à grande variedade de causas possíveis que favorecem o fenômeno, bem como à ausência de evidências microestruturais que confirmem as possíveis causas. Entre estas, as mais estudadas estão relacionadas com as características da alumina e com as condições de processamento.

II.2.2. FATORES QUE INFLUENCIAM O CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃOS

II.2.2.1 PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DO CONTORNO DE GRÃOS

Há evidências, tanto teóricas como experimentais, que relacionam o crescimento de grãos como função da orientação cristalográfica dos mesmos^{25,26}.

Durante a sinterização, a mobilidade dos contornos de grãos, na direção paralela ao plano basal da alumina é favorecida tanto pela maior densidade de íons de oxigênio neste plano como pela diminuição da energia de superfície com a formação de um contorno de face plana^{25,26}.

SROLOVITZ e colaboradores²⁰ observou que, se o crescimento anormal de grãos na alumina tem como consequência uma distribuição bimodal, este deve também sofrer uma influência acentuada da anisotropia associada à energia de superfície. YAN³ demonstrou através da simulação em computador que, mesmo introduzindo diferentes orientações na mobilidade do contorno, ocorre crescimento descontínuo.

Embora a anisotropia de superfície desempenhe importante papel no crescimento de grãos, BENNISON¹³ e CUTLER⁷¹ não

encontraram grãos anormais e facetados ao sinterizarem alumina de alta pureza. Por outro lado, a localização de impurezas segregadas nos contornos de grãos está estreitamente relacionada com a direção dos planos nos contornos dos mesmos^{10, 25}.

II.2.2.2 DESCONTINUIDADE NA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DE GRÃOS

Os contornos de grãos participam de forma significativa no processo de densificação por atuarem como absorvedores de lacunas geradas durante a retração dos poros^{23, 41, 78}.

A mobilidade do contorno de grão pode ser substancialmente reduzida pela presença de poros, fases e solutos segregados nos mesmos^{18, 54}. Se as condições favorecerem, por hipótese, o desprendimento simultâneo destas espécies dos contornos de grãos em todo o material, então ocorreria um rápido crescimento de grão, resultando numa microestrutura final homogênea e uniforme de grãos. O desprendimento destas espécies de forma heterogênea, entretanto, como acontece na maioria dos casos, favorece o crescimento de alguns grãos^{13, 22}. Desta forma, o crescimento de grãos pode ser controlado tanto pela mobilidade do contorno de grãos como pela mobilidade relativa entre o contorno de grão e o poro e pelo ângulo diedral entre os mesmos^{12, 12, 78}. A mobilidade do contorno de grão é o fator controlador do processo quando esta é muito pequena ou quando a mobilidade do poro é muito grande.

No início da sinterização geralmente ocorre um crescimento simultâneo de poros e de grãos. Este fato é

parcialmente atribuído à presença de pequenos aglomerados de partículas finas, as quais sinterizam primeiro, fazendo com que os poros interpartículas migrem para a superfície dos aglomerados aumentando o volume dos poros intergranulares^{54,78}. Por isso, uma das formas de se promover um considerável aumento na velocidade de sinterização é utilizar a operação de moagem para a fratura dos aglomerados, afetando desta forma o crescimento de poros no início da sinterização⁵⁴. Alguns autores^{13,78,81} têm sustentado que o desprendimento entre o poro e o contorno de grãos ("breakaway"), mesmo sendo extensivamente estudado e exemplificado por simulações matemáticas^{44,80,89}, não pode justificar o crescimento seletivo de grãos na alumina durante a sinterização.

É observado que qualquer heterogeneidade presente no sistema, como variações no tamanho de partículas, impurezas, flutuações na densidade a verde e gradientes de temperatura durante a sinterização, pode provocar o crescimento seletivo de grãos.

II.2.2.3. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

HILLERT⁴⁵, analisando as condições que favoreciam o crescimento normal dos grãos em um material totalmente denso e monofásico, estabeleceu uma relação visando a estabilidade do crescimento de grãos durante a sinterização. Segundo HILLERT, a estabilidade do crescimento de grãos é assegurada quando utiliza-se um pó, em que as maiores partículas são menores que o dobro do tamanho médio das partículas. Em outras palavras, a distribuição do tamanho das partículas deve ser mantida dentro

de uma faixa tão estreita quanto possível, para se prevenir o crescimento exagerado de grãos. Este critério é fortalecido pelo argumento de vários pesquisadores segundo os quais, partículas de um único tamanho (uma distribuição bastante estreita de tamanho de partículas), facilitam o controle do processo de sinterização devido à formação de uma microestrutura a verde homogênea^{45, 48, 84}.

Porém BOWEN¹⁸, utilizando pós considerados ideais, com uma faixa estreita de distribuição de tamanho de partículas, equiaxiais e não aglomeradas, concluiu que se as condições de processamento não favorecerem a formação de um arranjo regular e compacto entre as partículas, os resultados de sinterização podem não corresponder ao critério de HILLERT⁴⁶.

De fato, há um consenso sobre as dificuldades de se estudar o efeito da distribuição do tamanho de partículas com a existência de outros fatores, como aglomerados, impurezas ou aditivos. Estes fatores podem influenciar de forma predominante no comportamento de densificação bem como na evolução microestrutural durante a sinterização, mascarando os efeitos causados pela variação da distribuição do tamanho de partículas^{34, 70, 84}.

YEH & SACKS²⁰, utilizando alumina de alta pureza com distribuição de tamanho de partículas tanto larga como estreita, concluíram que a variação da faixa de distribuição de tamanho não interfere na densidade e na microestrutura finais da alumina. Utilizando colagem ("slip casting") como método de conformação, não observaram crescimento anisotrópico nem crescimento exagerado de grãos nas aluminas, mesmo para tempos de sinterização superiores a 12 horas.

Por outro lado, um maior empacotamento das partículas pode ser obtido quando se usa uma faixa de distribuição de tamanho mais larga. Desta forma, as partículas menores irão preencher os interstícios das maiores, resultando em compactos com maior densidade a verde que, conseqüentemente, proporcionarão menor retração durante a sinterização²⁷.

Pelos estudos realizados^{11,20}, observa-se que a variação da faixa de distribuição de tamanhos de partículas parece não alterar, de forma conclusiva, o comportamento de crescimento de grãos durante a sinterização. Contudo, apesar das evidências experimentais, este assunto continua sendo objeto de estudos.

II.2.2.4 DENSIFICAÇÃO HETEROGÊNEA

Outro fator que pode contribuir para o crescimento seletivo de grãos é a densificação heterogênea, resultante da flutuação da densidade ou da composição química do compactado a verde.

Do ponto de vista macroscópico, as possíveis causas de flutuações na densidade são geralmente atribuídas às falhas de processamento. Na etapa de prensagem é usual ocorrer variações na densidade a verde como consequência do gradiente de pressão de compactação^{7,72} ou de heterogeneidades na distribuição de aditivos^{7,72}. A heterogeneidade na densificação pode ser também atribuída às transformações de fase de algum componente do material ou ainda à gradientes de temperatura durante a sinterização.

Do ponto de vista microscópico, heterogeneidades são resultantes principalmente da presença de aglomerados de

partículas, falhas de empacotamento, não uniformidade na distribuição de dopantes e transformações de fase. Durante a sinterização, estes fatores irão interferir na eliminação de poros e no crescimento de grãos, já que estes processos são mutuamente dependentes ⁵⁴.

HARMER¹³, ao estudar o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização da alumina, observou que algumas regiões do compactado, que densificaram nos estágios iniciais da sinterização, serviram como sítios ativos para o crescimento anormal de grãos. Por outro lado, KIMURA e colaboradores⁵², estudando o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização da alumina, verificaram que a formação de regiões densas não tiveram como consequência o crescimento seletivo de grãos, obtendo uma microestrutura homogênea de grãos colunares. Adicionalmente, SROLOVITZ⁵⁰, mostra que a presença de grandes grãos não é condição suficiente para auxiliar o crescimento seletivo.

11.2.2.5 IMPUREZAS NOS CONTORNOS DE GRÃOS

Entre os fatores que podem afetar a mobilidade dos contornos de grãos, as impurezas presentes nos materiais cerâmicos têm despertado particular interesse, principalmente na última década, com o aumento do campo de aplicação da alumina de alta pureza e com o desenvolvimento das técnicas de microanálises.

As técnicas empregadas para obtenção e condicionamento do pó introduzem contaminações, mesmo trabalhando em condições bastante controladas como as de um laboratório.

No caso específico da alumina, devido à sua natureza abrasiva, a contaminação é quase que inevitável.

As impurezas podem formar solução sólida com a matriz ou serem parcial ou totalmente segregadas nos contornos de grãos durante a sinterização, dependendo da concentração e do limite de solubilidade. Em solução sólida, as impurezas podem interferir na difusividade dos íons que controlam a sinterização, como por exemplo o íon ferro na alumina^{73,81}. Segregadas nos contornos de grãos, as impurezas podem atuar significativamente na mobilidade dos mesmos. Se permanecerem inalteradas, poderão coalescer tendo uma atuação análoga à dos poros (item II.2.2.2). Por outro lado, combinadas entre si, poderão formar compostos durante a sinterização, caracterizando uma segunda fase sólida ou líquida entre os grãos¹⁷.

A segregação de impurezas na alumina tende a ocorrer preferencialmente nos contornos de grãos com uma determinada orientação cristalográfica^{10,51}.

HANSEN e PHILLIPS⁴¹, utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, observaram a presença de fase amorfa entre alguns grãos de alumina contendo nominalmente 0,02% de impurezas. Adicionalmente, HARMER⁴² confirmou a presença de fase líquida, indicando a localização principalmente nas interfaces de contornos de grãos de planos $(10\bar{1}2)$, (0001) , $(11\bar{2}0)$.

LI e KINGERY⁶⁰, em seus estudos sobre as possibilidades de segregação de vários elementos na alumina policristalina, encontraram um filme vítreo nos contornos de grãos, constituído principalmente de silício, cálcio e titânio. De fato, no diagrama de equilíbrio do sistema $Al_2O_3-CaO-SiO_2-TiO_2$, a

temperatura solidus próxima ao campo primário da alumina é inferior a $1500^{\circ}\text{C}^{20}$.

KAISSER e colaboradores²¹ observaram que pequenas adições de anortita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) na alumina alterava a cinética de crescimento e a morfologia dos grãos após a sinterização. Observaram, em seus estudos, que os contornos de grãos planos apresentavam interface com uma fase líquida contínua e um lento crescimento de grãos na direção [0001] em relação às outras direções cristalográficas.

O diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ mostra a formação de um eutético a $1547^{\circ}\text{C}^{20}$. A formação de fase líquida também é favorecida em temperaturas inferiores à do eutético por qualquer condição de não equilíbrio que possa ocorrer durante o resfriamento²⁴.

A influência do óxido de magnésio (MgO) tem sido extensivamente estudada. É conhecido que o MgO evita a separação entre o poro e o contorno de grãos, elimina o crescimento descontínuo e diminui a velocidade de crescimento de grãos na alumina após a densificação^{12,19,24,30,31}.

HANDEWERKER e colaboradores⁴⁰ observaram que adições de MgO reduzem os efeitos de heterogeneidades na composição química, provocadas pela presença de impurezas. Este fato é atribuído à redução ou eliminação da fase líquida, possivelmente pelo aumento da solubilidade destas impurezas, em especial o Si^{4+} , na alumina em presença de MgO .

Estudos de sinterização de alumina de alta pureza e sem a presença dopantes têm revelado a existência de grãos equiaxiais quando as possibilidades de contaminação, durante o processamento, são reduzidas^{12,19,31}.

A obtenção de alumina com pequeno tamanho de partícula e de alta pureza envolve rotas quimicamente complexas e de custos relativamente elevados quando comparados com os da alumina obtida convencionalmente pelo processo Bayer. Este fato faz com que seja interessante a realização de estudos que visam melhorar a qualidade das aluminas obtidas por este processo, aprimorando desta forma tanto as técnicas de purificação como as de condicionamento do pó, cominuição e granulação⁹⁸. Mesmo utilizando-se alumina de elevada pureza, é possível ocorrer a contaminação se as etapas de peneiramento, moagem, secagem e outras não forem adequadamente controladas. A presença destas impurezas, ainda que da ordem de partes por milhão, quando combinadas entre si ou com a alumina, podem, durante a sinterização, conduzir à formação de fases normalmente segregadas em contornos de grãos, interferindo negativamente nas suas propriedades finais.

A seguir são analisados alguns aspectos ligados à alumina, que podem afetar o seu comportamento de sinterização tais como o processo de obtenção da alumina (processo Bayer), a moagem, a compactação, o uso de aditivos, características do pó e grânulos e conseqüentemente o desenvolvimento da microestrutura a verde.

II.3. PROCESSO BAYER

O Processo Bayer é a principal e a mais econômica rota para a obtenção de óxido de alumínio e alumínio metálico a partir de bauxitos gibbsíticos. A nível mundial, as reservas conhecidas deste minério são suficientes para mais de 200 anos.

mantidos os níveis atuais de consumo²².

No Processo Bayer, a bauxita moída é digerida em autoclave numa solução de hidróxido e carbonato de sódio e cal. Após a digestão e resfriamento, a suspensão e o rejeito, denominados lama vermelha, são separados por sedimentação e filtração. A lama vermelha é constituída principalmente por óxido de ferro e titânio, carbonato de cálcio e silicatos. A suspensão saturada em aluminato de sódio é conduzida para precipitadores, onde germens de gibsita auxiliam na formação de hidróxido de alumínio. Este é separado, lavado e calcinado²³.

Se as condições de precipitação do hidróxido forem bem controladas, a alumina calcinada resultante deste processo pode apresentar um grau de pureza da ordem de 98%, sendo o sódio, o silício, o ferro e o cálcio as principais impurezas.

A alumina calcinada obtida pelo processo Bayer apresenta-se, geralmente, na forma de aglomerados considerados fortes por não serem separados espontaneamente em água mesmo sob forte agitação¹. A ruptura destes é necessária quando se deseja um corpo cerâmico com estrutura fina e com resistência mecânica elevada^{20, 23, 24}.

II.4 MOAGEM DA ALUMINA

O processo mais utilizado para a ruptura dos aglomerados da alumina calcinada é a moagem. Nesta etapa, dificilmente ocorre a fratura das partículas primárias²⁷.

A etapa de moagem é considerada como sendo a que mais contribui para a ocorrência de contaminação da massa cerâmica, em consequência do desgaste do revestimento e do meio de

moagem.

A presença de contaminantes, mesmo com teor da ordem de partes por milhão, pode modificar completamente o comportamento da sinterização e, portanto, da microestrutura da alumina, resultando em produtos na maioria das vezes com propriedades inferiores às desejadas.

Segundo GRESKOVICH²⁷, o grau de contaminação aumenta monotonicamente com o tempo de moagem. Isto significa que a contribuição positiva da diminuição do tamanho de partículas para sinterização de materiais de alta pureza pode ser anulada pela contaminação proveniente da etapa de moagem.

A ocorrência da contaminação pode ser melhor controlada com uma seleção adequada do material do revestimento do moinho e do meio de moagem, bem como com a otimização das variáveis envolvidas nesta operação, tais como, relação entre a quantidade da massa e do meio de moagem, teor de líquido e de aditivos, velocidade de rotação do moinho, tempo de moagem, etc²⁸.

Contudo, é quase impossível evitar a contaminação da alumina durante a moagem, mesmo quando esta é realizada em moinhos de alta alumina, devido à natureza abrasiva deste material.

II.5 COMPACTAÇÃO DA ALUMINA

A compactação de pós consiste num processo dinâmico de preenchimento de poros decorrentes da ruptura e rearranjo de agregados nos diversos estágios de aplicação de carga^{29,30},

sendo influenciada tanto por fatores relativos ao processo de compactação como pelas características do pó a ser compactado.

REED e HUNK⁷⁴ relacionam uma série de variáveis de processo que interferem na compactação, tais como a pressão aplicada, o tempo de permanência de carga, o projeto da matriz de compactação que envolve geometria, material, "gap" entre os componentes fixos e móveis entre outros. Durante a etapa de compactação procura-se aplicar a menor pressão possível para que o compactado atinja uma alta densidade e resistência mecânica a verde sem comprometer a integridade da matriz.

A aplicação insuficiente de pressão conduz a uma densidade a verde baixa e conseqüentemente baixa densidade após a sinterização^{22,30}. Por outro lado, pressões excessivas também produzem o mesmo efeito, ou seja, o grande atrito entre as partículas bem como entre o compactado e as paredes da matriz podem provocar a diminuição da densidade após a sinterização^{28,30,31}.

Para a alumina, devido a sua elevada dureza, o atrito entre a matriz e o pó faz com que ocorram contaminações com os constituintes da matriz de compactação como o ferro, cromo, níquel e outros. O uso de aditivos com a função de plastificante e lubrificante diminui este efeito.

O preenchimento uniforme do molde é um dos requisitos mais críticos e está diretamente relacionado com a escoabilidade do pó a ser prensado⁷⁸. Esta é afetada principalmente pelo atrito existente entre as partículas. HAUSNER⁴⁴, para avaliar a força de fricção ou atrito entre as partículas, definiu a relação entre a densidade batida e a densidade aparente do pó por um índice denominando Índice de

Hausner ou de Fricção. Durante o batimento, as partículas são forçadas a saltarem, perdendo os contatos com as partículas vizinhas. Neste breve momento, onde as forças de contato são inoperantes, as partículas se rearranjam provocando um aumento no empacotamento. Para HAUSNER, quanto maior este índice, maior é a força de fricção entre as partículas.

A escoabilidade de pós finos pode ser melhorada promovendo-se a granulação dos mesmos, ou seja, reunindo as partículas finas em agregados fracos. Estes agregados podem ser formados por três métodos: 1. compactação, acompanhada por moagem e peneiramento; 2. moagem em moinhos de bolas e peneiramento; 3. secagem em atomizador ("spray dryer"). Em todos os casos é adicionado um ligante, geralmente temporário, para promover a granulação. Normalmente, as três técnicas se aplicam quando se trabalha respectivamente com pequenas, médias e grandes quantidades de pó⁷⁴.

Na etapa de granulação também é possível aumentar o teor de impurezas do pó cerâmico, normalmente por atrito. Desta forma, as condições de processo devem ser otimizadas, objetivando não só o aumento da escoabilidade, mas também a redução nos índices de contaminação.

II.5.1 ADITIVOS DE COMPACTAÇÃO

Aditivos de compactação são materiais orgânicos e inorgânicos que, quando adequadamente combinados, diminuem as forças de fricção entre as partículas, aumentando tanto a resistência mecânica como a densidade a verde do compactado⁶⁷. Neste sentido, observa-se uma diminuição da frequência dos

defeitos provocados pela compactação como decorrência da maior uniformidade do compactado a verde e menor retração durante a sinterização.

Na literatura encontram-se inúmeras informações sobre aditivos de compactação, normalmente com funções distintas, como lubrificante, plastificante, ligante e defloculante⁷². Estes devem ser eliminados com facilidade durante os estágios iniciais da queima ou sinterização, sem interferir nos processos de diminuição da porosidade. Adicionalmente, não devem reagir com o material cerâmico nem deixar resíduos no mesmo. A taxa de volatilização não deve ser muito alta, para evitar a formação de bolhas^{18, 23, 27, 75}.

Na maioria dos casos usa-se ligantes orgânicos dispersos num líquido, que pode ser água, solventes orgânicos ou emulsões. A fase líquida é necessária para promover uma dispersão uniforme do ligante entre as partículas. Com a evaporação do líquido, o aditivo orgânico fica retido no corpo formando pontes orgânicas entre as partículas, originando assim a resistência a verde no corpo cerâmico^{18, 21, 23}.

ONODA²³, utilizando-se de modelos matemáticos, analisou teoricamente a resistência a verde promovida pelas pontes orgânicas em corpos cerâmicos e verificou que, além do tipo e quantidade de ligante, a resistência coesiva estava associada ao modo como o aditivo estava distribuído entre as partículas cerâmicas. HARVEY⁴⁹, comparando seus resultados experimentais com os modelos propostos por ONODA, mostrou que havia uma grande diferença entre os valores, devido à complexidade dos sistemas reais e da impossibilidade de se considerar todos os parâmetros envolvidos.

ONODA²⁷, estudando a reologia das soluções de ligantes orgânicos, observou a importância da escolha do aditivo segundo uma concordância entre a sua viscosidade e a pressão de conformação referente ao processo escolhido. Como ligante para prensagem, o autor sugere o uso de lignosulfonatos, álcool polivinílico, dextrina, etc. Para plastificantes solúveis em água, recomenda a glicerina e o polietileno glicol.

A dispersão do aditivo no óxido cerâmico é um cuidado que se deve ter, pois uma mistura não adequada poderá ocasionar poros maiores que o tamanho de grãos na cerâmica sinterizada^{15,18}.

II.5.2 DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA A VERDE

As alterações sofridas no material durante o processo de compactação são agrupadas por MACLEOD²¹ em três estágios cujas principais características são:

1º ESTÁGIO : Preenchimento da matriz com o pó. Se este não for uniforme poderão ocorrer inúmeros defeitos no compactado. Desta forma avalia-se principalmente a escoabilidade, a densidade solta e batida e a relação entre estas. Estes valores dependem de muitos fatores, sendo os mais importantes: distribuição de tamanho de partículas e de grânulos, forma e estado de superfície dos grânulos^{22,43}; altura e velocidade com que o pó é adicionado na matriz e da relação tamanho da matriz e tamanho de aglomerado^{25,51,74}.

Durante este estágio não ocorre rearranjo das partículas primárias dentro dos grânulos. As alterações sofridas são devido às mudanças no rearranjo dos grânulos variando a

porosidade entre os mesmos. O final do estágio é caracterizado pela permanência de uma reduzida fração de poros quando comparada ao pó solto.

2º ESTÁGIO: Em decorrência do estágio anterior, os grânulos estão mais próximos, dificultando o movimento entre os mesmos. Como consequência, no início deste estágio, a taxa de densificação é reduzida com a pressão aplicada.

O tipo das ligações entre as partículas primárias torna-se de fundamental importância, pois a sua resistência irá exercer grande influência na microestrutura a verde resultante⁷³. Os grânulos com ligações frágeis são fraturados com facilidade na medida em que a tensão aplicada na compactação se tornar superior à resistência mecânica dos mesmos. Os fragmentos oriundos da fratura passam a ocupar os espaços intergranulares.

Os pós que apresentam ligações plásticas entre as partículas comportam-se de forma diferente. Ao serem submetidos a um determinado nível de tensão, os grânulos se deformam plasticamente preenchendo os espaços vazios ^{3º}. Na realidade, a deformação destes grânulos provoca um rearranjo das partículas primárias, modificando a estrutura de poros no interior dos grânulos. O aditivo de compactação usado exerce, neste estágio, uma grande influência na força de ligação entre as partículas.

Este estágio é completado quando não é mais possível a redução da porosidade por fragmentação-rearranjo ou por deformação plástica.

3º ESTÁGIO: A densificação ocorre apenas por deformação elástica que no caso da alumina é quase inexistente⁷⁴.

A força de atrito entre as partículas e a parede da matriz pode influenciar os resultados finais do processo de

compactação, restringindo a escoabilidade do pó com variações locais de densidade ao longo do compactado.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 MATERIAIS

Utilizou-se a alumina do tipo Al, fornecida pela Alcoa, purificada e calcinada no IPT/SP. Após a caracterização do material como recebido, foram obtidos os seguintes resultados: a fase predominante da alumina é $Al_2O_3-\alpha$, com os parâmetros de rede: $a_0=(476\pm 2\text{pm})$ e $c_0=(1298\pm 6\text{pm})$, e densidade específica, determinada por picnometria, igual a $3,92\pm 0,05\text{ g.cm}^{-3}$. Os resultados de análise química, determinada pela técnica de espectrografia de emissão óptica encontram-se na Tabela III.1 e aqueles obtidos na classificação granulométrica são apresentados na Tabela III.2.

III.2 PROCESSAMENTO

III.2.1 MOAGEM

Para avaliar a influência do tamanho das partículas e da contaminação decorrentes da operação de moagem, no comportamento de sinterização da alumina, foram preparadas três amostras codificadas como Al_2O_3-A , Al_2O_3-B e Al_2O_3-C a partir da alumina recebida. As condições de moagem utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela III.3.

TABELA III.1: Resultados da análise química por espectrografia de emissão óptica para a alumina como recebida.

ELEMENTO	TEOR (ppm)
Bilíolo	58
Magnésio	<18 nd*
Cálcio	258
Ferro	288
Níquel	<18 nd
Cromo	<18 nd
Cádmio	<0,5 nd
Titânio	<58
Sódio	<58
Manganês	28
Chumbo	0,5
Estanho	<2
Bismuto	<0,2 nd
Vanádio	48
Cobre	<0,5 nd
Antimônio	<2
Zinco	<28
Terras raras	- nd

* nd - não detectado

TABELA III.2: Resultados da classificação granulométrica por peneiramento obtidos para a alumina recebida.

MALHA(mesh)	ABERTURA(µm)	FRAÇÃO RETIDA(%)
108	-175/150+	25,54
150	-150/106+	35,68
200	-106/75+	27,38
250	-75/63+	3,81
325	-63/44+	6,83
<325	-44	1,98

TABELA III.3: Características dos equipamentos e parâmetros de operação utilizados para a moagem da alumina.

CONDIÇÃO		1	2	3
MATERIAL DE PARTIDA		ALUMINA RECEBIDA	Al_2O_3 -A	ALUMINA RECEBIDA
EQUIPAMENTO UTILIZADO		moinho de bolas ^A	moinho vibratório ^B	moinho de bolas ^C
CARACTERÍSTICAS DO MOINHO	revestimento interno	alumina comercial (85% Al_2O_3)	poliuretano	alta alumina (>95% Al_2O_3)
	volume(cm^3)		2000	1600
	diâmetro interno(cm)		12	12
	meio de moagem	esferas de alumina comercial	cilindros de alumina comercial	cilindros de alta alumina
	diâmetro do elemento de moagem (cm)	4,5 e 3,0	1,1	1,1
PARÂMETROS DE OPERAÇÃO	massa de material (g)	8000	150	120
	massa/meio de moagem (em peso)	1:2	1:20	1:10
	teor de água (%)	40	125	50
	velocidade de rotação (rpm)			80
	tempo de moagem(horas)	72	12	72
ALUMINA RESULTANTE		Al_2O_3 -A	Al_2O_3 -B	Al_2O_3 -C

LEGENDA: A-Operação realizada no IPT/SP; B-Equipamento fornecido pela firma Navi Uhavi S.A.; C- Pote doado pela firma NGX do Brasil.

III.2.2 CONDICIONAMENTO DA ALUMINA

O condicionamento das aluminas para conformação das amostras foi conduzido visando a obtenção de um compactado com densidade uniforme, baixa porosidade e boa resistência mecânica, sem que, para isso, fossem necessárias pressões de compactação excessivas.

É fundamental que o pó possua escoabilidade suficiente para preencher uniformemente a matriz de compactação. As partículas ou os agregados devem se acomodar dentro do molde ocupando os espaços vazios e diminuindo as distâncias entre os mesmos durante a compactação. Esta aproximação aumenta a densidade do compactado a verde e facilita a sinterização.

No estudo do condicionamento avaliou-se a influência de algumas variáveis das etapas de mistura, de secagem e de desagregação da alumina, utilizando-se alguns tipos de aditivos. Estas variáveis foram otimizadas de forma a se obter alumina com boa escoabilidade, baixo índice de fricção e agregados menores que 150 μ m.

Para este estudo utilizou-se alumina como recebida, submetida a uma etapa de moagem resultando um pó com tamanho médio de partículas de 3 μ m.

III.2.2.1 ADITIVOS PARA A COMPACTAÇÃO

A utilização de aditivos no processo de conformação tem como objetivo promover o aumento da resistência mecânica e da densidade do compactado a verde, facilitando a deformação dos agregados e diminuindo o atrito entre as partículas e entre o

material e a matriz de compactação⁴⁰.

Entre os aditivos comumente utilizados, o álcool polivinílico (PVOH) é um dos mais empregados no processamento da alumina. PINCUS e SHIPLEY⁷², classificam o álcool polivinílico como um ligante, uma vez que este aumenta consideravelmente a resistência mecânica a verde do compactado. ONODA⁸⁷, além de caracterizá-lo como um ligante, o qualifica também como um plastificante.

Os vários tipos existentes de álcool polivinílico são classificados de acordo com o seu peso molecular, viscosidade, grau de hidrólise, porcentagem de voláteis e teor máximo de cinzas após queima. Neste trabalho foram utilizados os tipos: V-523 (média viscosidade) e V-540 (alta viscosidade) fornecidos pela firma VINOL e o tipo UP-180 (baixa viscosidade) fornecido pela firma QUÍMICA PETROL LTDA.

Para cada tipo de aditivo, preparou-se alumina com 3% em peso de PVOH, para avaliar a influência da viscosidade do mesmo na massa cerâmica. Estas adições foram realizadas a partir de solução aquosa com 10% em peso de PVOH. Para facilitar a mistura do aditivo com a alumina, adicionou-se água até a concentração de 70% em peso em relação a massa de sólidos.

Utilizando-se PVOH do tipo V-523, avaliou-se a influência do teor de água na homogeneização, fazendo-se adições de 50 a 100% em peso em relação a massa de sólidos.

A mistura da alumina com a solução contendo álcool polivinílico foi realizada em moinho de bolas, utilizando-se um pote de metal fornecido pela NGK do Brasil, com revestimento interno de alumina, volume de 1,5 l e diâmetro de 12cm. Para a homogeneização, utilizou-se cilindros de alumina com diâmetro

médio de 1mm e comprimento de 10mm, na proporção de 1:1 em relação a massa de óxido. Fixou-se o tempo de mistura em uma hora.

Para avaliar a influência da viscosidade do PVOH e do teor de água utilizado na mistura, foram determinadas as densidades solta e batida, a escoabilidade e o índice de fricção.

III.2.2.2 SECAGEM

A secagem da massa constituída de alumina e aditivo disperso em água foi conduzida em estufa com circulação forçada de ar. Variou-se o tempo e a temperatura de secagem fixando-se a quantidade de material por bandeja em 600g. As dimensões das bandejas utilizadas foram de 48x48x2,5cm e a espessura máxima de massa utilizada por bandeja foi de 0,3cm.

Determinou-se a perda de massa em função do tempo nas temperaturas de 100, 115 e 130°C. Avaliou-se ainda a influência da temperatura de secagem, determinando-se os valores de densidades solta, batida e após compactação, a escoabilidade e o índice de fricção.

III.2.2.3 DESAGREGAÇÃO

Após secagem, a massa cerâmica foi desagregada em um moinho de bolas, onde o meio de moagem ocupou 50% do volume interno do pote. A relação em peso entre o meio de moagem e o material foi de 10:1.

Para otimizar a etapa de desagregação da massa cerâmica,

procurou-se variar a velocidade de rotação do pote. Foram testadas velocidades correspondentes a 60, 75 e 80% da velocidade crítica do moino (89,7rpm). Utilizou-se também aditivo para moagem a seco.

III.2.3 COMPACTAÇÃO

Para a compactação das amostras, usou-se uma prensa uniaxial e matriz cilíndrica de camisa flutuante com diâmetro nominal de 1mm. Na superfície interna da matriz foi aplicado estearato de zinco grau P.A como lubrificante.

A variação da densidade a verde do compactado foi determinada para pressões entre 60 e 820MPa e o teor de PVOH entre 0,5 e 5,0% em peso em relação a massa de alumina.

Para otimização da etapa de condicionamento da alumina, foram compactadas para cada massa preparada, 20 pastilhas utilizando-se uma pressão de compactação de 450MPa.

III.2.4 SINTERIZAÇÃO

Inicialmente foram realizados testes de pré-sinterização para avaliar o grau de eliminação do PVOH das amostras. Estes testes foram conduzidos em uma termobalança com velocidade de aquecimento igual a 5°C/min até 500°C.

A sinterização das amostras de alumina preparadas neste trabalho foi estudada no intervalo de temperatura entre 1500 e 1700°C, para um tempo que variou de 1 a 5 horas. Os ensaios foram realizados ao ar em um forno resistivo fornecido pela Firma Cemon Engenharia, com termopares de Pt/Pt-Rh, do tipo B

para controle de temperatura. A velocidade de aquecimento foi fixada em 10°C/min.

O comportamento de sinterização dos três tipos de alumina (A,B e C) foi avaliado em função do teor de PVOH, pressão de compactação, do tempo e da temperatura de sinterização a partir dos resultados de densidade (item III.3.6) e da análise microestrutural (item III.3.10).

III.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Utilizou-se a difratometria de raios X para determinar a estrutura cristalina e os parâmetros de rede da alumina calcinada.

O equipamento utilizado foi o difratômetro da Rigaku Denki, mod.S.G.-7, com filtro de níquel e comprimento de onda $K\alpha Cu$.

As interpretações dos difratogramas obtidos foram realizadas com o auxílio dos cartões publicados pela Powder Diffraction File^{4B}.

III.3.2 ADSORÇÃO GASOSA

A superfície específica da alumina após moagem foi determinada pelo método de adsorção gasosa. Este método se baseia na variação da condutividade térmica de uma mistura dos gases nitrogênio(10%) e hélio, quando uma amostra de pó imersa nesta mistura é submetida a uma variação de pressão na

temperatura do nitrogênio líquido.

O método, também conhecido como BET, utiliza as relações matemáticas baseadas nos trabalhos de BRUNAUER, EMMETT e TELLER, que relacionam a área de superfície específica do material com a adsorção física de moléculas de N₂. O gás adsorvido sobre a superfície por unidade de área, depende do sólido e da pressão do gás ¹⁰.

O equipamento utilizado para o ensaio foi o de modelo CG2000 da CG Equipamentos Científicos do Brasil.

III.3.3 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A curva de distribuição do tamanho de partículas da alumina após moagem, foi determinada no analisador Sedigraph, modelo 5000D da Micromeritics. O método baseia-se na medida dos diâmetros esféricos equivalentes das partículas em relação a porcentagem em peso de todas as partículas menores que o peso indicado. Esta concentração é determinada por meio de um pequeno feixe colimado de raios X de baixa energia. O líquido utilizado para os ensaios foi água, cuja viscosidade e densidade foram determinados conforme a temperatura no momento do ensaio.

Também foi realizada uma classificação granulométrica por peneiramento, segundo a norma ASTM 421-76¹¹.

III.3.4 ANÁLISE QUÍMICA

As impurezas da alumina calcinada bem como as introduzidas nas operações de moagem e condicionamento do pó, foram determinadas por espectrografia de emissão óptica e por fluorescência de raios X.

A análise por espectrografia de emissão óptica, baseia-se na medida da densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento, quando a amostra é submetida à excitação por meio de um arco de corrente contínua. O registro das raias espectrais é feito em placas fotográficas, as quais são comparadas visualmente com placas de referência.

O equipamento utilizado foi um espectrógrafo de emissão óptica da Jarrel Ash Co.

Para os elementos, cujos teores na alumina foram superiores a 500ppm, as determinações foram realizadas por fluorescência de raios X. Este método baseia-se na medida das radiações fluorescentes emitidas pelos elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios X.

O equipamento utilizado foi o modelo semi-automático da Rigako-Denki com gerador de 3Kw de potência. Informações sobre os cristais analisadores utilizados e as respectivas faixas de concentração dos elementos analisados, de acordo com os padrões preparados, encontram-se na Tabela III.4.

Tabela III.4: Tipos de cristais e a faixa de concentração do elemento correspondente analisado por fluorescência de raios X.

ELEMENTO ANALISADO	CRISTAL ANALIZADOR	FAIXA DE DETERMINAÇÃO
Silício	PET*	0,05 a 3,00%
Magnésio	ADP**	0,05 a 3,00%
Ferro	LiF***	0,05 a 3,00%
Cálcio	PET	0,01 a 1,00%
Titânio	LiF	0,01 a 1,00%
Alumínio	PET	35,00 a 52,00%

*PET - PINTA ESTILENO TRITOL; **ADP - DIHIDROGENIO FOSFATO DE AMÔNIO; ***LiF - FLUORITO DE LÍCIO.

III.3.5 TERMOGRAVIMETRIA

As análises termogravimétricas foram realizadas para registrar a degradação térmica do polímero PVOH na mistura com Al_2O_3 . A velocidade de aquecimento foi igual a $5^\circ C/min$. até total decomposição. Alguns ensaios foram realizados em temperatura constante e igual a 200 e $400^\circ C$.

Utilizou-se para estes ensaios uma termobalança mod. 851 e analisador térmico mod. 890, ambos da Firma Dupont, USA.

III.3.6 DENSIDADE

Determinou-se a densidade específica da alumina calcinada pela técnica de picnometria, com base na norma ABNT-MB-68-78².

A densidade solta, que é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo pó, sem ação de qualquer força externa que cause a compactação posterior, foi determinada de acordo com a

norma ASTM B417-82².

A densidade batida foi determinada de acordo com a norma ASTM B527-81⁶.

A densidade geométrica da alumina compactada, antes e depois de sinterizada, foi determinada pela relação entre a massa e o volume medido geometricamente.

III.3.7 ÍNDICE DE FRICÇÃO

O índice de fricção é definido como a relação entre a densidade batida e a densidade aparente do pó. Segundo HAUSNER⁴⁴, quanto maior este índice, maior a força de atrito entre as partículas.

III.3.8 ESCOABILIDADE

A escoabilidade dos pós foi realizada adotando-se o procedimento descrito na norma ASTM B213-83⁹.

III.3.8 DILATOMETRIA

A variação dimensional das amostras durante a sinterização foi registrada utilizando-se um dilatômetro modelo 402E da firma Netzsch. Os ensaios foram conduzidos a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Para estes ensaios foram confeccionados corpos de prova com 10,0mm de diâmetro e 10,0mm de comprimento, compactados a uma pressão de 350MPa.

III.3.10 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

III.3.10.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras de alumina na forma de pó foram secas em estufa a 110°C e submetidas a um peneiramento em malha 325 mesh (<45µm). Os pós foram fixados em um suporte de alumínio com adesivo de dupla face e submetidos a um jato de ar seco para que os aglomerados fracamente aderidos fossem retirados, deixando uma fina camada do pó sobre a fita. As amostras foram recobertas com um filme de ouro em uma câmara de evaporação, a fim de se obter uma superfície condutora para observação em microscópio eletrônico de varredura.

As amostras de alumina sinterizada foram seccionadas com um disco impregnado de diamante. Após o corte, foram submetidas a um leve desbaste com carbeto de silício na forma de pó (400 mesh) sobre uma placa de vidro e polidas com pastas de diamante.

As amostras foram submetidas a um ataque térmico a 1350°C por um tempo médio de 15 minutos. Algumas amostras sofreram um ataque químico adicional com H₃PO₄ concentrado a quente por um tempo de 5 a 10 minutos.

Para análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV), as amostras receberam um recobrimento com um filme de ouro.

III.3.10.2 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE POROS

A determinação da fração volumétrica dos poros foi realizada de acordo com a norma ASTM-E562-83*.

De acordo com a norma, antes da aplicação do método é necessário realizar uma análise estatística, que consiste em estabelecer o máximo de erro desejado nas determinações. Esta avaliação é feita aplicando-se uma grade quadriculada e determinando-se a fração de pontos lidos, ou seja, a relação entre o número de intercêptos do quadriculado sobre os poros e o número total de pontos da grade utilizada. A partir deste valor, calcula-se o número de intercêptos ou pontos que a grade deve possuir para se obter a precisão desejada. O erro nas medidas pode ser minimizado pela seleção de uma grade com dimensões tais que permitam que a amostra seja uniformemente observada e que o operador possa executar as contagens com o mínimo de esforço visual.

Inicialmente, fez-se uma contagem sobre as micrografias obtidas utilizando-se duas grades: uma com 0,5cm de espaçamento entre os pontos dando um total de 1170 intercêptos, e outra com 1,0cm de espaçamento, dando um total de 330 intercêptos.

Fazendo-se uma contagem em uma mesma amostra, utilizando-se 6 e 12 campos para cada grade, foram observados os resultados apresentados na Tabela III.5.

TABELA III.5: Fração volumétrica de poros e os respectivos limites de confiança determinados utilizando-se a norma ASTM-E562-83.

campos	pontos da grade	fração volumétrica	limite de confiança
6	1170	7,2%	1,8%
12	1170	7,0%	0,9%
6	330	6,7%	1,0%
12	330	6,4%	0,6%

Para se determinar a fração volumétrica dos poros, escolheu-se a grade de menor número de intercêptos (330) com uma contagem de 12 campos distintos, pois além de apresentar uma menor variação, devido a um maior espaçamento entre os mesmos, permite maior facilidade de medida.

III.3.10.3 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

A estereologia quantitativa^{33,35} utiliza medidas bidimensionais para determinar uma distribuição espacial de tamanho de partículas, assumindo que estas partículas podem ou não ter uma forma esférica e que esta distribuição pode ou não ser representada de forma contínua.

Os métodos utilizados para o cálculo da distribuição de tamanho de partículas são classificados de acordo com o tipo de medida planar em três categorias: medidas de diâmetro, de área e de cordas.

O método utilizado neste trabalho baseia-se nas medidas de área, utilizando-se o mesmo princípio do método proposto por JOHNSON-SALTYKOV³⁵, no qual as partículas ou poros são classificados em intervalos de diâmetro que apresentam, em termos de valores absolutos, espaçamentos iguais em escala logarítmica. Este método aplica-se para medidas de partículas não esféricas, desde que sejam feitas as devidas aproximações.

As medidas foram realizadas de modo semi-automático, utilizando-se o analisador granulométrico modelo TGZ-3, fabricado pela Carl Zeiss Oberkochen Wurtt.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 MOAGEM DA ALUMINA

A alumina purificada e calcinada, após ser submetida a três operações distintas de moagem, resultou nas aluminas A, B e C (Tabela III.3).

As curvas de distribuição de tamanho de partículas referentes aos três tipos de aluminas encontram-se na Figura IV.1. Observa-se que o material submetido a um maior tempo de moagem, ou seja por 84 horas (alumina B), apresentou menor tamanho médio de partículas, seguindo em ordem crescente as aluminas C e A. Na Figura IV.2 apresentam-se as curvas de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem. O material de partida (alumina A) já havia sido submetido a uma etapa de moagem por 72 horas. Após 1, 4, 6, 10 e 12 horas de moagem complementares, foram estabelecidas as curvas apresentadas na Figura IV.2. O material após 12 horas de moagem foi designado alumina B.

É interessante observar, na Figura IV.2, que mesmo após 72 horas em moinho de bolas, houve uma redução no tamanho de partículas nas 12 horas complementares em moinho vibratório.

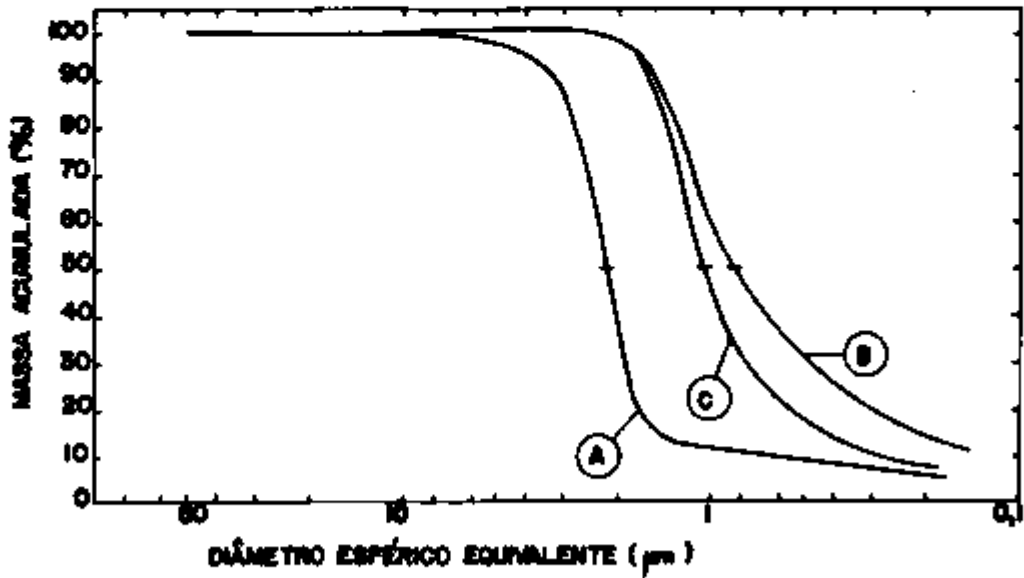


FIGURA IV.1: Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós de alumina A, B e C.

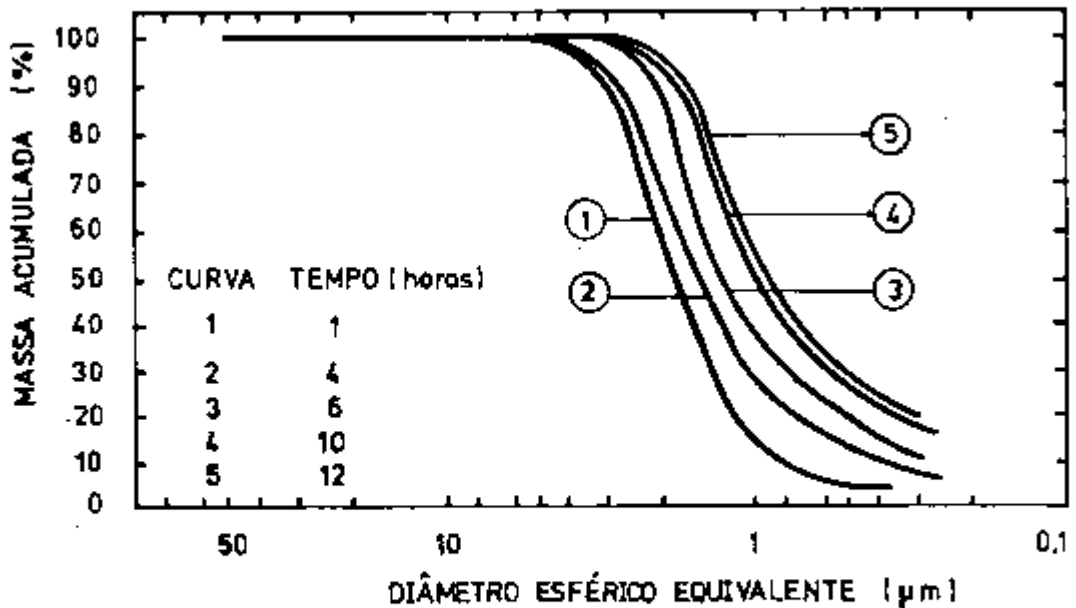


FIGURA IV.2: Curvas de distribuição de tamanho de partículas da alumina A em função do tempo de moagem.

Estes resultados contrastam com as observações de BERG¹⁴, que considera como super moagem, em escala de laboratório, a moagem realizada por um período de 4 horas, empregando-se uma relação de 10:1 entre o meio de moagem e o material a ser moído.

Os resultados mostram que uma super moagem nem sempre é suficiente para quebrar todos os possíveis aglomerados resultantes tanto do processo de obtenção do pó como da calcinação.

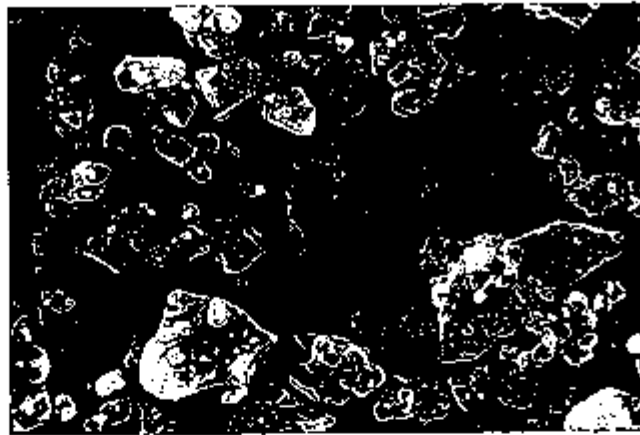
A Figura IV.3 apresenta as micrografias referentes às amostras de alumina tipo A, B e C, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O material submetido a um maior tempo de moagem, a alumina B, apresentou menor tamanho de partículas seguido das amostras C e A.

Os valores de superfície específica, determinados para as três aluminas por adsorção gasosa, encontram-se na Tabela IV.1.

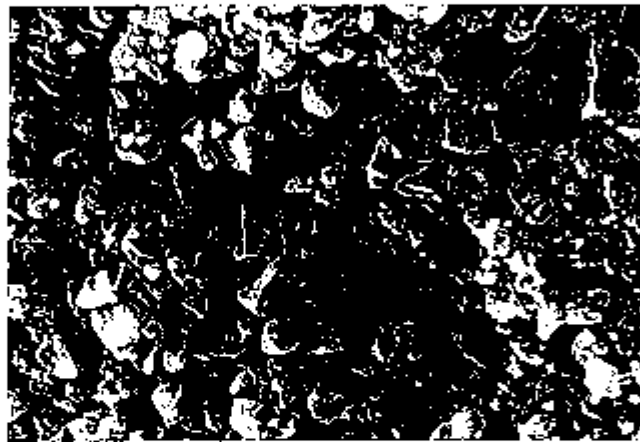
TABELA IV.1: Valores de superfície específica referentes às amostras A, B e C.

ALUMINA	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (g.cm ⁻²)
A	3,84
B	7,20
C	4,40

Os resultados da análise química a partir de amostras da alumina A, B, C e da alumina purificada estão na Tabela IV.2. De acordo com estes resultados, os principais contaminantes são o silício, cálcio, magnésio e ferro.



(a)



(b)



(c)

FIGURA IV.3: Micrografias obtidas por MEV referentes às amostras das aluminas (a)A, (b)B e (c)C.

TABELA IV.2: Resultados das análises químicas para as aluminas tipo A, B e C.

AMOSTRA	ALUMINA PURIFICADA	ALUMINA A	ALUMINA B	ALUMINA C
ELEMENTO	TEOR(ppm)	TEOR(ppm)	TEOR(ppm)	TEOR(ppm)
Si	50	2900	5100	150
Mg	10	250	2500	70
Ca	250	900	3300	500
Fe	200	200	830	350
Ni	10 nd ¹	10 nd	10 nd	10 nd
Cr	10 nd	10 nd	10 nd	10 nd
Cd	0,5 nd	0,5 nd	0,5 nd	0,5 nd
Ti	50	50	50	50
Na	50	50	50	70
Mn	20	8	10	40
Pb	0,5	1	5	1
Ba	2	1	1	2
Bi	0,2	0,2	0,2	0,2
V	40	50	35	30
Cu	0,5	2	20	10
Sb	2	5	5	5
Zn	20	10	75	20

¹ nd: não detectado

A alumina A, moída por 72 horas em moinho com revestimento de alumina comercial, com cerca de 86% de Al_2O_3 em sua composição, apresentou um aumento considerável nos teores de silício, cálcio e magnésio provocados, provavelmente, pelo desgaste do revestimento do moinho e do meio de moagem.

Na alumina B, o teor de contaminantes é maior devido às 12 horas adicionais de moagem vibratória. Neste processo, embora o revestimento do moinho seja de poliuretano, o meio de moagem utilizado é de alumina comercial. Devido à alta solicitação de impacto e cisalhamento decorrentes do processo de moagem vibratória, o desgaste do meio de moagem e, conseqüentemente, a contaminação do material a ser moído é maior.

A alumina C, mesmo preparada em moinho com revestimento interno de alto teor de alumina, apresentou um aumento no teor de impurezas, porém, em níveis de contaminação bem inferiores aos da alumina A e B.

Como já observado no ítem II.2.2.5, a presença de silício, cálcio, magnésio e ferro interferem no processo de sinterização da alumina. Desta forma, diferentes teores destes contaminantes foram introduzidos na alumina purificada por várias condições de moagem, para se avaliar a influência destes no comportamento de sinterização da alumina.

IV.2 CONDICIONAMENTO DO PÓ

O estudo do condicionamento dos pós foi dividido em três etapas: homogeneização, secagem e desagregação.

IV.2.1 HOMOGENEIZAÇÃO

Para avaliar a influência da viscosidade do aditivo usado no comportamento de compactação e sinterização das amostras, utilizou-se diferentes tipos de álcoois polivinílicos (PVOH), denominados V-540, V-523 e UP-160, os quais possuem, respectivamente, alta, média e baixa viscosidade. Esta classificação quanto a viscosidade é realizada utilizando-se soluções aquosas de PVOH na concentração de 4% em peso e à temperatura de 20°C.

Procurou-se observar qual destes aditivos apresentava maior facilidade à solubilização e à homogeneização da mistura. Foi avaliada também a influência da viscosidade do aditivo nas densidades solta e batida, na escoabilidade do pó, no índice de fricção, na fração de agregados com dimensões menores que 150µm e na densidade a verde.

Os testes com álcool polivinílico indicaram que os três tipos utilizados tiveram o mesmo comportamento em relação à solubilização, para as mesmas condições de preparação das soluções.

A Tabela IV.3 apresenta os resultados de densidades, índice de fricção, escoabilidade e fração de agregados, os quais foram obtidos a partir das massas com diferentes tipos de aditivos.

Observou-se que o aumento da viscosidade do álcool polivinílico contribui para diminuir as densidades solta e batida. Notou-se também uma flutuação nos valores de índice de fricção de Hausner. O aditivo de média viscosidade apresentou a maior escoabilidade e a maior fração de agregados menores que 150µm. O álcool polivinílico tem como principal função aumentar a resistência mecânica do compactado. O uso deste com maior viscosidade, pode resultar em agregados mais resistentes à operação de desagregação do pó seco. A densidade a verde das pastilhas foi muito pouco afetada pela viscosidade do aditivo.

A adição de água na etapa de homogeneização é importante por facilitar a dispersão do aditivo entre as partículas de alumina.

TABELA IV.3: Resultados de densidades solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150µm e densidade a verde para as massas com aditivos de diferentes viscosidades.

CARACTERÍSTICAS	VISCOSIDADE DO PUOH		
	BAIXA	MEDIA	ALTA
densidade solta (g/cm ³)	1,03±0,05	0,90±0,05	0,85±0,01
densidade batida (g/cm ³)	1,37±0,03	1,35±0,02	1,18± 0,04
índice de fricção	1,33	1,50	1,40
escoabilidade (seg.)	7,2±0,2	5,6±0,5	---
agregados <150µm (%)	80,12	04,53	35,91
densidade a verde (%)	65±1	65,0±0,4	64,0±0,4

O álcool polivinílico, durante a secagem da massa cerâmica em bandeja, apresentou a tendência de se separar das partículas devido provavelmente à evaporação da água de secagem formando, deste modo, um filme na superfície da massa. Este fato, além de comprometer a dispersão do aditivo no pó, dificulta o próprio processo de secagem. Por este motivo procurou-se realizar a homogeneização com um mínimo de água, ou seja, apenas o suficiente para promover uma mistura homogênea. Fez-se adições de água nas proporções de 20, 40, 60 e 80% em peso em relação a massa de óxido.

Com adição de 20 e 40% de água, a mistura não foi total após uma hora em moinho de bolas. As massas preparadas com 60 e 80% em peso de água apresentaram maior homogeneidade e maior facilidade de remoção.

A Tabela IV.4 apresenta os resultados de densidades, índice de fricção e escoabilidade a partir das massas contendo 3% em peso de PVOH (tipo V-523) e preparadas com 40, 60 e 80% em peso de água, em relação a massa de alumina.

Os melhores resultados de densidade e fração de agregados menores que 150 μ m foram obtidos adicionando-se 60% em peso de água para a homogeneização. A presença de água na mistura mostrou-se realmente importante por promover uma melhor homogeneização da massa contendo aditivos. O excesso ou a falta de água, entretanto, pode comprometer a homogeneidade da mistura após a secagem.

TABELA IV.4: Resultados de densidade solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150 μ m e densidade a verde para as massas de alumina com diferentes proporções de água.

CARACTERÍSTICAS	TEOR DE ÁGUA ADICIONADA (% em peso)		
	40	60	80
densidade solta (g/cm ³)	0,77±0,02	0,83±0,05	0,65±0,01
densidade batida (g/cm ³)	0,99±0,03	1,13±0,01	1,00±0,01
índice de fricção	1,29	1,36	1,54
escoabilidade (seg.)	6,3±0,2	5,3±0,2	7,9±0,2
agregados (<150 μ m (%))	57,7	92,85	86,29
densidade a verde (%)	---	63,7±0,7	64,2±0,2

IV.2.2 SECAGEM

Para determinação do tempo de secagem em diferentes temperaturas, foi fixada a quantidade de massa (600g) e as dimensões da bandeja utilizada nesta operação (48x48x2,5cm). A perda de água em função do tempo de secagem foi determinada nas temperaturas de 100, 115 e 130°C. Os resultados da variação da massa residual em função do tempo de secagem são apresentados na Figura IV.4. O valor teórico da massa residual é calculado sobre a quantidade total de sólidos, não considerando possíveis perdas que possam ocorrer durante a transferência do material do pote para as bandejas, ou seja:

- peso do material sólido (Al₂O₃+3XPVOH): 600g.

- peso de água adicionada (\approx 60% em peso em relação a massa de óxido): 350g.
- peso da água adicionada pela solução de PVOH: 162g.
- peso total da massa para teste de secagem: 1112g.
- peso do material após secagem: 53,85% não considerando perdas.

Os resultados apresentados na Figura IV.4 revelam que o tempo necessário para completa secagem é de aproximadamente duas horas.

A Tabela IV.5 apresenta os resultados de densidade, índice de fricção, escoabilidade e fração de agregados menores que 150 μ m para uma massa de alumina, contendo 3% em peso de PVOH e homogeneizada em 60% em peso de água, após secagem a 100, 115 e 130°C.

A temperatura de secagem não teve influência significativa nos resultados de densidade e índice de fricção. Contudo, a escoabilidade e a fração de partículas menores que 150 μ m melhoraram com o aumento da temperatura de secagem. Nestas condições houve a formação de um material mais esponjoso, diminuindo sensivelmente o filme na superfície das partículas de alumina, resultando numa alumina com maior facilidade de ser desagregada na operação de moagem.

IV.2.3 DESAGREGAÇÃO

Para os testes de moagem, após a etapa de secagem, variou-se o tempo em 1, 2 e 3 horas, mantendo-se as demais variáveis fixas. Os melhores resultados de escoabilidade e densidade a verde foram obtidos desagregando o material por 3

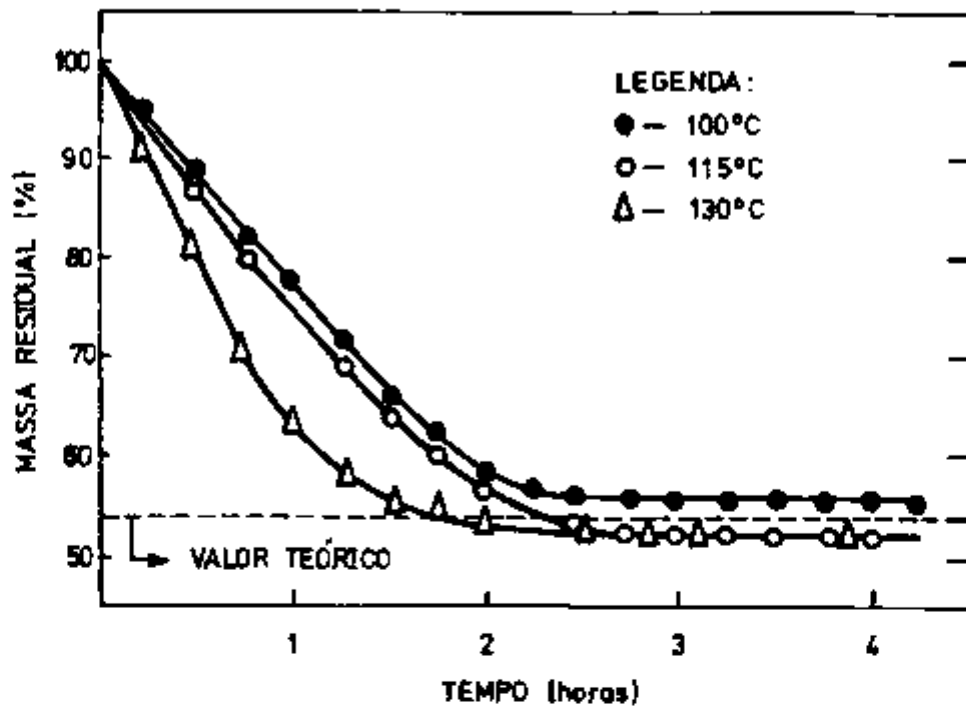


FIGURA IV.4: Massa residual da $Al_2O_3+3XPVOH$ em função do tempo de secagem.

TABELA IV.5: Resultados de densidade solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que $150\mu m$ e densidade a verde para as massas de alumina após secagem.

CARACTERÍSTICAS	TEMPERATURA DE SECAGEM (°C)		
	100	115	130
densidade solta (g/cm^3)	$0,95 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,02$
densidade batida (g/cm^3)	$1,26 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,07$
índice de fricção	1,33	1,33	1,30
escoabilidade (seg.)	$7,3 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$
agregados ($150\mu m$) (%)	38,58	88,96	81,97
densidade a verde (%)	$64,2 \pm 0,1$	$64,5 \pm 0,2$	$65,0 \pm 0,1$

horas, como mostra a Tabela IV.6. O teste realizado em 01 hora não permitiu uma desagregação efetiva da alumina.

TABELA IV.6: Resultados de densidade solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150 μ m e densidade a verde para as massas de alumina após desagregação.

CARACTERÍSTICAS	TEMPO DE MOAGEM (horas)	
	2	3
densidade solta (g/cm ³)	0,69 \pm 0,02	0,67 \pm 0,05
densidade batida (g/cm ³)	0,99 \pm 0,03	0,98 \pm 0,04
índice de fricção	1,43	1,46
escoabilidade (seg.)	7,7 \pm 0,2	6,8 \pm 0,3
agregados (<150 μ m (%))	76,26	73,12
densidade a verde (%)	62 \pm 1	63,0 \pm 0,2

A Figura IV.5 mostra as curvas de distribuição granulométrica da alumina sem aditivo e da mesma alumina com aditivo e desagregada por 3 horas em moinho de bolas.

Comparando-se as curvas obtidas observa-se que não houve mudança no tamanho médio das partículas mesmo após 3 horas de moagem. Desta forma, a moagem da alumina por três horas, nas condições utilizadas, desagrega os aglomerados grandes, não afetando o tamanho médio inicial das partículas.

A velocidade de rotação foi variada segundo frações percentuais da velocidade crítica (VC) do moinho, que neste caso, é igual a 89,7rpm. As velocidades testadas foram correspondentes a 60, 75 e 90% da velocidade crítica.

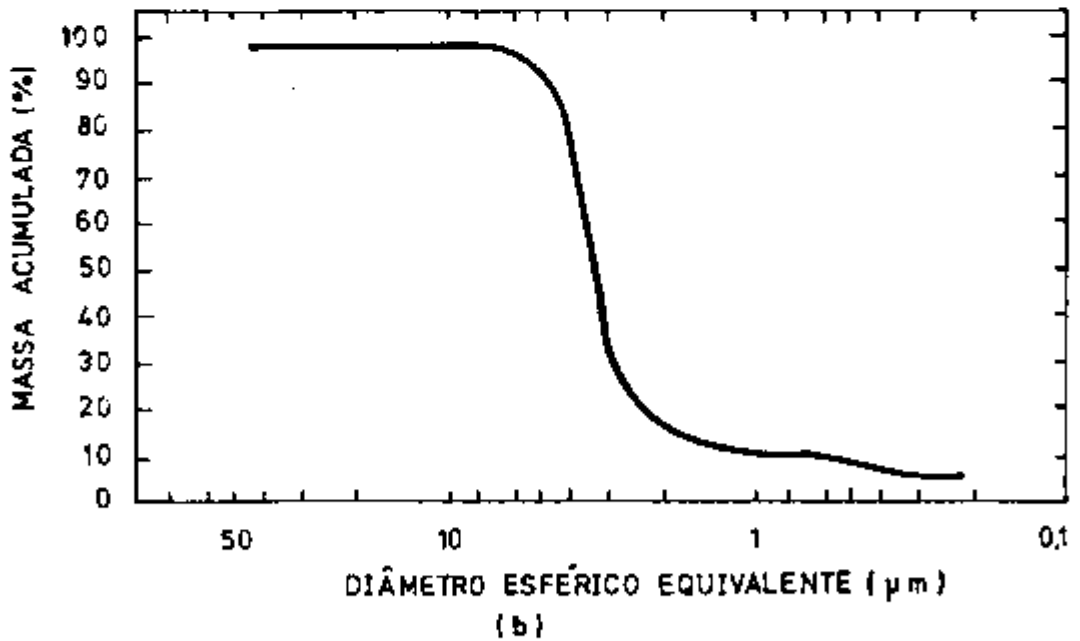
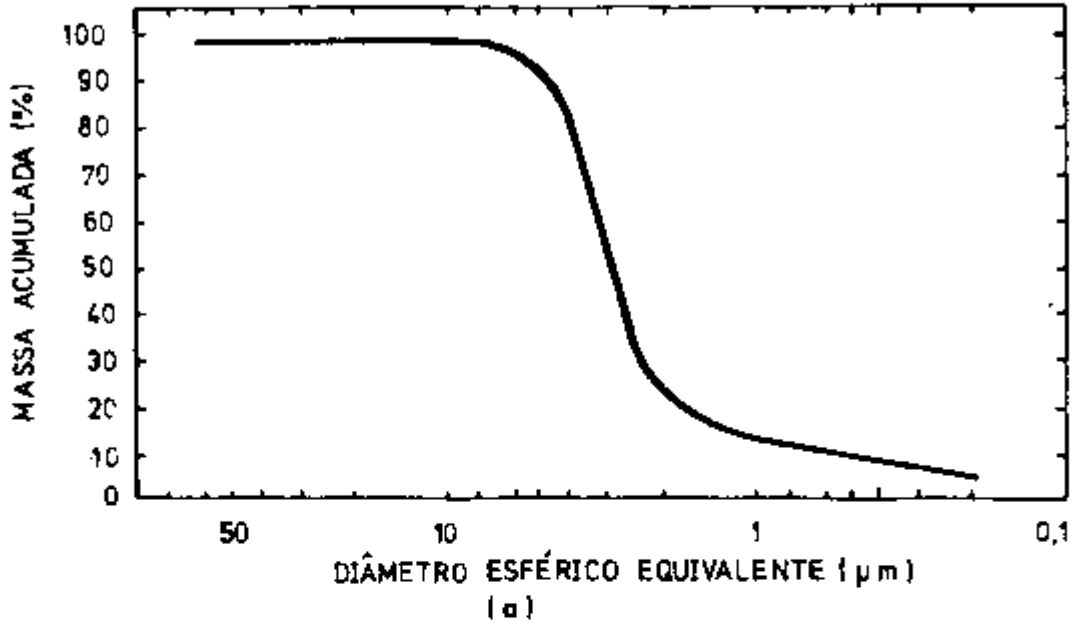


FIGURA IV.5: Distribuição do tamanho médio de partículas: a) alumina A; b) alumina A + PVOH, após três horas de moagem.

A Tabela IV.7 apresenta os resultados de densidade, índice de fricção, escoabilidade e fração de partículas para uma massa submetida a moagem com diferentes velocidades de rotação.

A velocidade de rotação igual a 75% de VC se mostrou a mais adequada, por ter proporcionado melhor escoabilidade e maior valor de densidade a verde às amostras de alumina.

É possível melhorar as condições de moagem com o uso de aditivo. Na moagem a seco, o aditivo tem por objetivo principal diminuir o empacotamento do pó nas paredes do pote e do meio de moagem, aumentando assim a eficiência da operação. A presença do PVOH na alumina auxilia no empacotamento devido a sua própria característica de ligante.

TABELA IV.7: Resultados de densidade solta e batida, índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que 150µm e densidade a verde para as massas de alumina obtidas com diferentes velocidades de rotação do moinho de bolas.

CARACTERÍSTICAS	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO (%VC)		
	60	75	80
densidade solta (g/cm ³)	0,92±0,01	0,83±0,02	0,90±0,05
densidade batida (g/cm ³)	1,16±0,02	1,23±0,01	1,18±0,04
índice de fricção	1,26	1,48	1,31
escoabilidade (seg.)	4,5±0,2	4,3±0,1	7,2±0,2
agregados <150µm (%)	74,24	86,20	92,85
densidade a verde (%)	64,2±0,1	65,2±0,3	64,9±0,1

Promovendo a desagregação da massa ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PVOH}$) com a adição 1% de álcool etílico P.A. em relação a massa de óxido, observou-se uma sensível diminuição do empacotamento, facilitando o descarregamento e aumentando o teor de agregados menores que $150\mu\text{m}$, como mostra a Tabela IV.8.

PANDOLFELLI²² também observou uma maior eficiência na moagem a seco da alumina calcinada quando utilizou álcool etílico como aditivo.

TABELA IV.8: Resultados de densidade solta e batida, do índice de fricção, escoabilidade, fração de agregados menores que $150\mu\text{m}$ e densidade a verde para as massas de alumina desagregadas com e sem etanol.

CARACTERÍSTICAS	ADITIVO (ETANOL)	
	COM	SEM
densidade solta (g/cm^3)	0,85±0,02	0,87±0,05
densidade batida (g/cm^3)	1,17±0,02	1,13±0,01
índice de fricção	1,38	1,29
escoabilidade (seg.)	4,7±0,3	5,1±0,2
agregados < $150\mu\text{m}$ (%)	68,49	92,19
densidade a verde (%)	64,4±0,5	64,0±0,4

Para o condicionamento das aluminas A, B e C, utilizou-se as condições otimizadas neste trabalho, ou seja, aquelas que possibilitaram uma maior escoabilidade do pó e melhores valores de densidade a verde. Estas condições são descritas na Tabela IV.9.

TABELA IV.9: Condições otimizadas e os parâmetros de processo utilizados para o condicionamento das aluminas A, B e C.

ETAPA	EQUIPAMENTO UTILIZADO	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO
HOMOGENEIZAÇÃO	MOINHO DE BOLAS -velocidade de rotação variável -revestimento interno: alta alumina -diâmetro interno: 12cm -volume interno: 1,5 l -meio de moagem: cilindros de alta alumina - diâmetro: 10mm - comprimento: 1mm	velocidade de rotação 75 %RC
		tempo: 60 minutos
		água deionizada: 60% em peso em relação a massa de óxido
		proporção em peso massa:meio de moagem = 1:10
SECAGEM	ESTUFA - circulação forçada de ar	temperatura: 130°C tempo: 150 minutos
DESAGREGAÇÃO	MOINHO DE BOLAS -velocidade de rotação variável -revestimento interno: alta alumina -diâmetro interno: 12cm -volume interno: 1,5 l -meio de moagem: cilindros de alta alumina - diâmetro: 10mm - comprimento: 1mm	velocidade de rotação 75 %RC
		tempo: 100 minutos
		aditivo: 1X de etanol
		proporção em peso massa:meio de moagem = 1:10

A contaminação da alumina durante as etapas do condicionamento foi avaliada, determinando-se o teor de impurezas em todas as massas. As impurezas analisadas por espectrografia de emissão, cuja concentração foi inferior aos limites mínimos detectados por este método, foram: boro, cádmio, estanho, manganês, chumbo, antimônio, níquel, bismuto, zinco, titânio e vanádio. Os teores encontrados para os demais elementos analisados são apresentados na Tabela IV.10.

A contaminação de cobre se deve provavelmente à etapa de classificação granulométrica, onde os caixilhos das peneiras e os recipientes coletores são confeccionados de latão. Esta contaminação pode ser minimizada revestindo-se estes componentes com filmes plásticos.

Os elementos, cujas concentrações ultrapassaram o limite superior de detecção do método espectrográfico, foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X. Os resultados das análises de amostras do material de partida e das condições otimizadas são apresentados na Tabela IV.11.

Desta forma, o condicionamento da alumina, estudado nas condições descritas neste trabalho, não contribuiu, de forma significativa, para o aumento de impurezas na alumina quando comparado com a etapa moagem.

TABELA IV.10: Resultados das análises químicas por espectrografia de emissão a partir das amostras preparadas em diferentes condições.

ELEMENTOS ANALISADOS			IMPUREZAS (ppm)					Si	
			Ca	Cr	Cu	Zn	Pb		Mn
MATERIAL DE PARTIDA			>500	20	2	500	500	200	>500
HOMOGENEIZAÇÃO	VISCOSIDADE DO PÓO	baixa	>500	<10	50	500	400	200	>500
		média	>500	<10	50	500	400	200	>500
		alta	>500	15	50	200	400	200	>500
	TEOR DE ÁGUA (Xen peso)	40	>500	<10	100	200	500	200	>500
		60	>500	<10	100	300	500	120	>500
		80	>500	10	200	500	>500	200	>500
SECAÇÃO	TEMPERATURA (°C)	100	>500	<10	50	300	500	150	>500
		115	>500	<10	100	200	400	200	>500
		130	>500	<10	50	500	500	100	>500
DESAGREGAÇÃO	TEMPO (horas)	2	>500	10	00	500	500	150	>500
		3	>500	<10	100	500	500	200	>500
	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO (RPM)	60	>500	<10	50	500	500	100	>500
		75	>500	<10	50	200	400	200	>500
		90	>500	<10	100	500	500	120	>500
	ADITIVO	sem aditivo	>500	<10	50	500	500	70	>500
		com aditivo	>500	20	200	>500	>500	100	>500
MATERIAL NA CONDIÇÃO OTIMIZADA			>500	<10	100	500	>500	120	>500

TABELA IV.11: Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X da matéria prima utilizada no estudo do condicionamento e da massa Al_2O_3+PVOH , obtida nas condições otimizadas.

ELEMENTO	MATÉRIA PRIMA (ppm)	MASSA CONDIÇÕES OTIMIZADAS (ppm)
Ca	6×10^2	6×10^2
Fe	4.2×10^2	4.5×10^2
Mg	$< 5 \times 10^2$	$< 5 \times 10^2$
Si	2.3×10^3	2.1×10^3

IV.3 COMPACTAÇÃO

Para o estudo da compactação utilizou-se a alumina tipo A, preparada nas condições estabelecidas na Tabela IV.12.

A alumina foi conformada na forma de pastilhas cilíndricas de 11mm de diâmetro, numa pressão de compactação variando de 45 a 820 MPa. O teor de aditivo de compactação (PVOH de média viscosidade) também foi variado numa proporção de 0,5 a 5,0% em peso em relação a massa da alumina.

A variação da densidade a verde das amostras em função da pressão de compactação, para diferentes teores de aditivos, é mostrada na Figura IV.6. Pode-se observar que o aumento da densidade a verde é sempre crescente com o aumento da pressão de compactação.

Por outro lado, a variação da densidade a verde com o teor de aditivo, como se observa na Figura IV.7, tem um comportamento diferente. O aditivo ligante contribui para o aumento da densidade a verde até a concentração em torno de 3% em peso em relação a massa de alumina. Para maiores concentrações de PVOH, a densidade a verde tende a diminuir, embora este efeito não seja observado quando se usa uma pressão na faixa de 560 a 820MPa.

Para o estudo da sinterização da alumina foram utilizadas amostras preparadas com 3% em peso de PVOH e compactadas a uma pressão que variou entre 250 a 400MPa, para a obtenção de amostras com valores próximos de densidade a verde. Nas condições adotadas, a densidade a verde relativa das amostras

para os três tipos de alumina foram:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A} = (63,0 \pm 0,8)\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B} = (63,9 \pm 0,3)\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} = (63,7 \pm 0,4)\%$$

O objetivo de se preparar amostras com valores semelhantes de densidade a verde foi o de manter constante este parâmetro, para a avaliação da influência do tamanho de partículas e do teor de impurezas no comportamento de sinterização da alumina.

As medidas de densidade a verde foram realizadas antes da evaporação do aditivo.

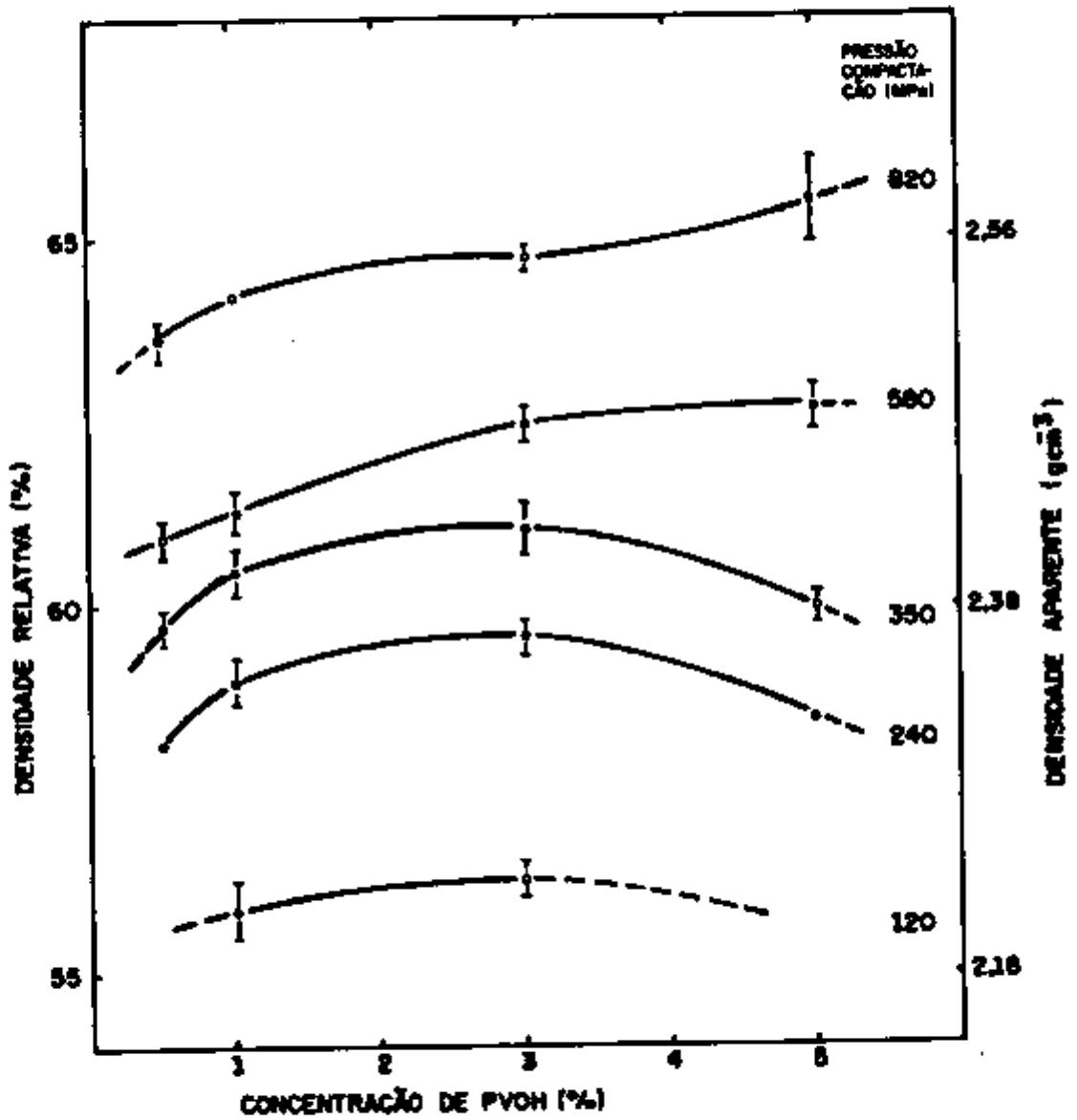


FIGURA IV.6: Variação da densidade a verde da alumina em função do teor de PVOH.

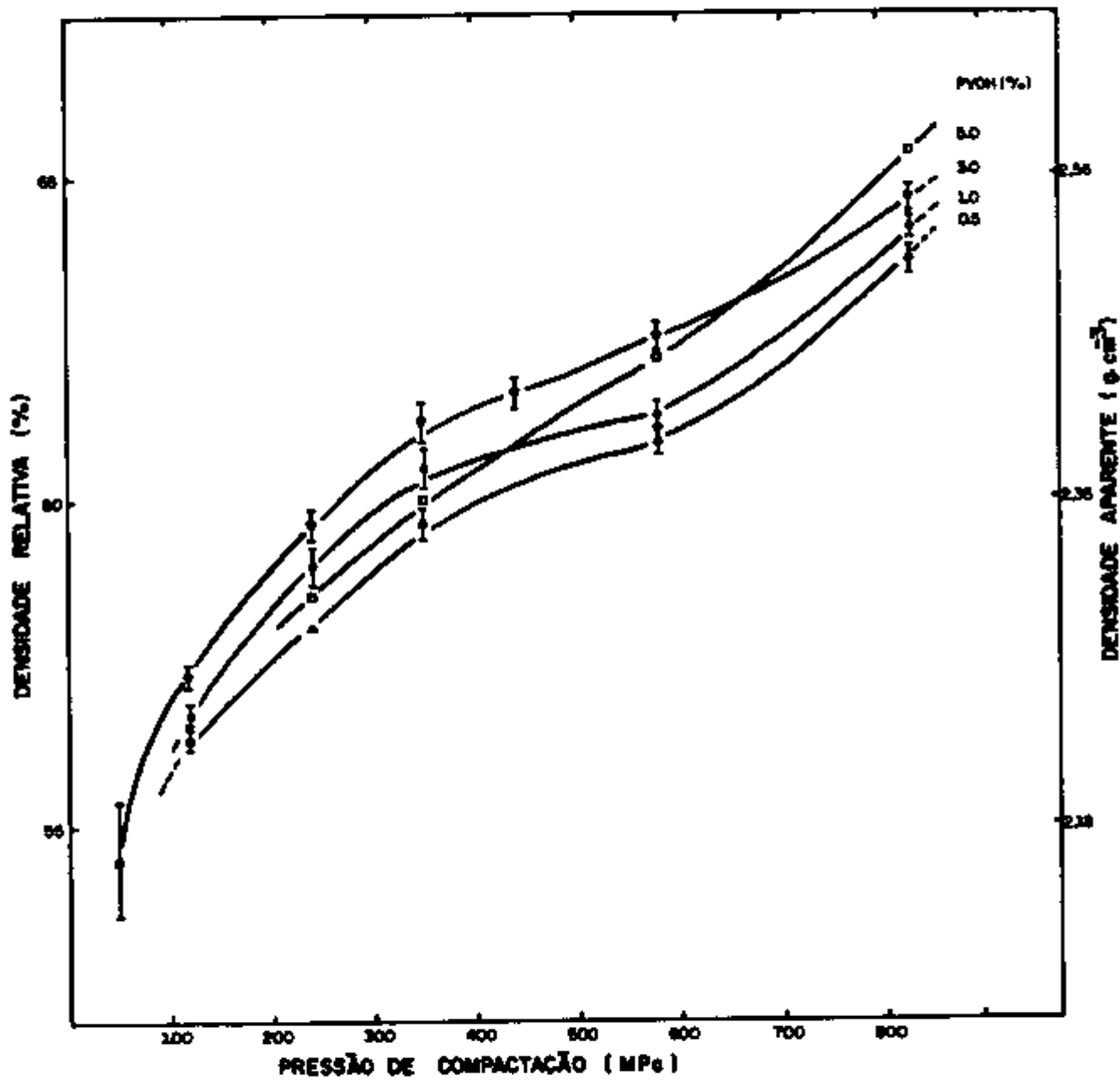


FIGURA IV.7: Variação da densidade a verde da alumina em função da pressão de compactação.

IV.4 SINTERIZAÇÃO

IV.4.1 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ADITIVO

A total remoção do aditivo orgânico antes do início da sinterização é importante para evitar que o resíduo de sua degradação permaneça na alumina, prejudicando as suas propriedades. Desta forma, foi feita uma avaliação das condições de degradação do aditivo, para que o resíduo deste não interferisse no estudo do comportamento de sinterização da alumina.

Amostras de alumina tipo A, na forma de pó e contendo PVOH, foram submetidas a ensaios térmicos.

Por análise térmica diferencial, com velocidade de aquecimento constante, foi observado (Figura IV.8) para a mistura de Al_2O_3 e PVOH, na forma de pó, que a perda de massa tem início próximo a $200^\circ C$ e é completa em torno de $500^\circ C$.

Na análise térmica diferencial, realizada à temperatura constante e igual a $200^\circ C$, observou-se que o PVOH não é totalmente eliminado mesmo após 6 horas nestas condições. A $400^\circ C$ ocorre total eliminação do PVOH em 15 minutos. Os resultados indicaram que a remoção do aditivo a partir da mistura na forma de pó é bastante efetiva.

Amostras compactadas também foram submetidas a ensaios térmicos nas temperaturas de 300, 400 e $500^\circ C$, e a variação de massa com o tempo foi determinada por pesagens periódicas em balança analítica. O transporte da amostra do forno para a balança foi realizado em dessecador para minimizar absorção de umidade.

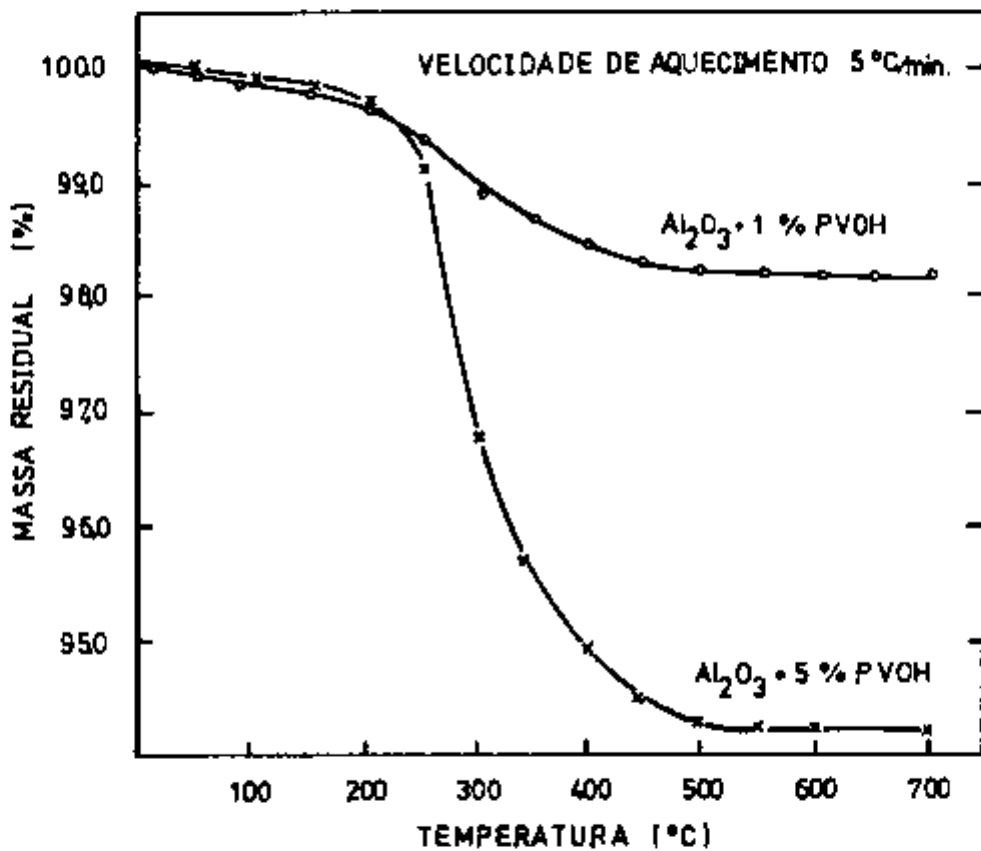


FIGURA IV.8: Degradação térmica do PVOH na mistura com alumina na forma de pó para adições de 1 e 5% em peso do aditivo.

A Figura IV.8 mostra que o aditivo não é totalmente eliminado do compactado na temperatura de 300°C, mesmo após 18 horas nesta temperatura. A 400°C a massa residual do compactado torna-se praticamente estável após 16 horas e a 500°C é constante após 90 minutos.

IV.4.2 INFLUÊNCIA DO ADITIVO E PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA

Para avaliar a influência da pressão de compactação e da concentração de aditivo na densidade das amostras de alumina após sinterização, foram realizados ensaios a 1600°C por 03 horas. Utilizou-se alumina do tipo A, contendo PVOH em diferentes concentrações, e submetida a uma pressão de compactação que variou de 45 a 820MPa.

A Figura IV.10 mostra a variação da densidade das amostras em função da pressão e concentração do aditivo de compactação. Observa-se que a densidade aumenta rapidamente com o aumento da pressão, quando esta é inferior a 100MPa. Acima deste valor, a densidade praticamente não varia até a uma certa pressão de compactação, que depende do teor de aditivo, quando então, ocorre um ligeiro declínio da densidade. Este comportamento também foi observado para amostras contendo diferentes teores de aditivos. Contudo, os valores de densidade apresentaram uma certa flutuação quando a concentração de aditivos foi variada e a pressão de compactação mantida constante. Os maiores valores de densidade foram obtidos para amostras com uma concentração de 3% em peso de PVOH quando

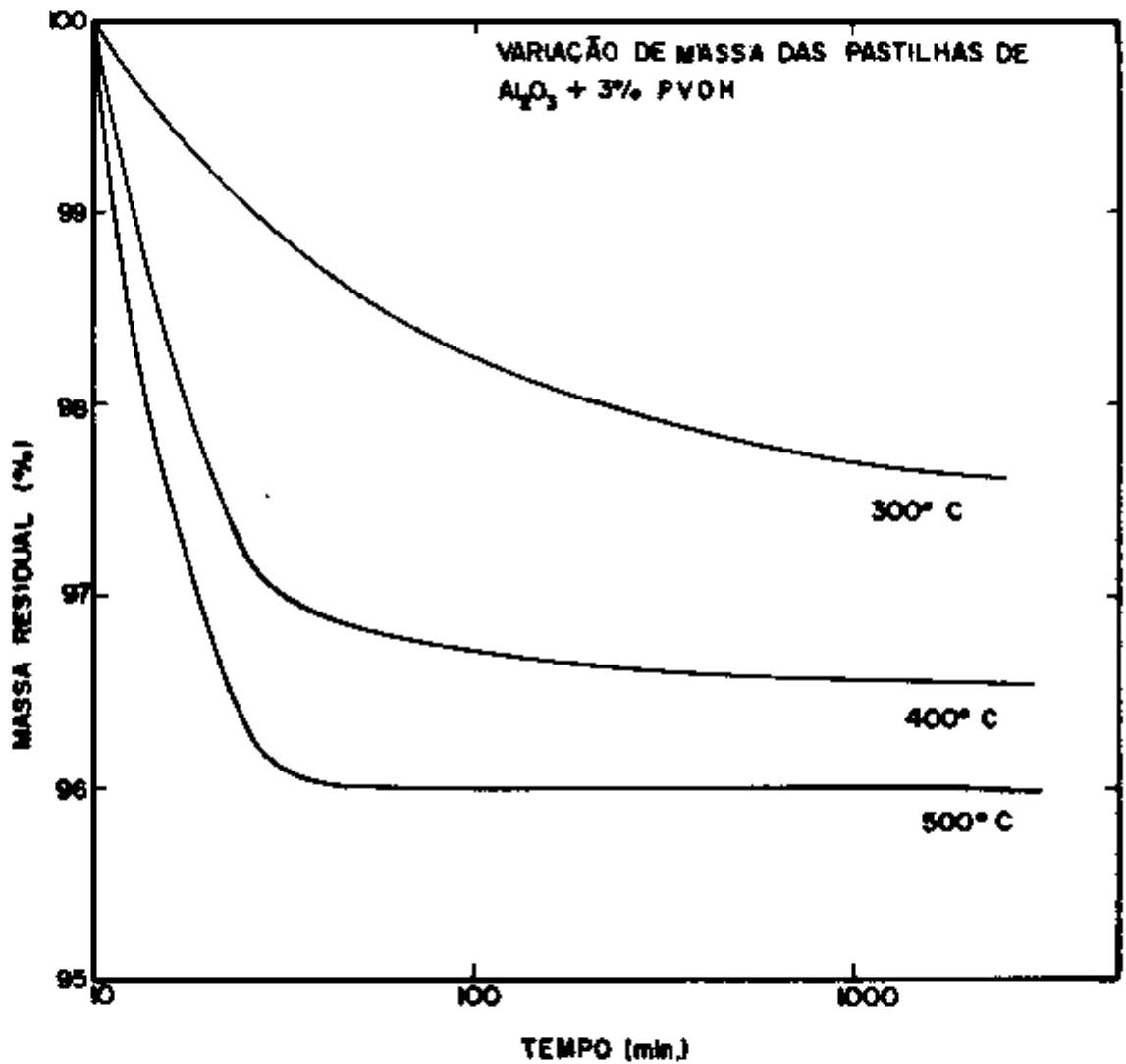


FIGURA IV.9: Perda de massa da alumina compactada devido a eliminação do aditivo, em função do tempo nas temperaturas de 300, 400 e 500°C.

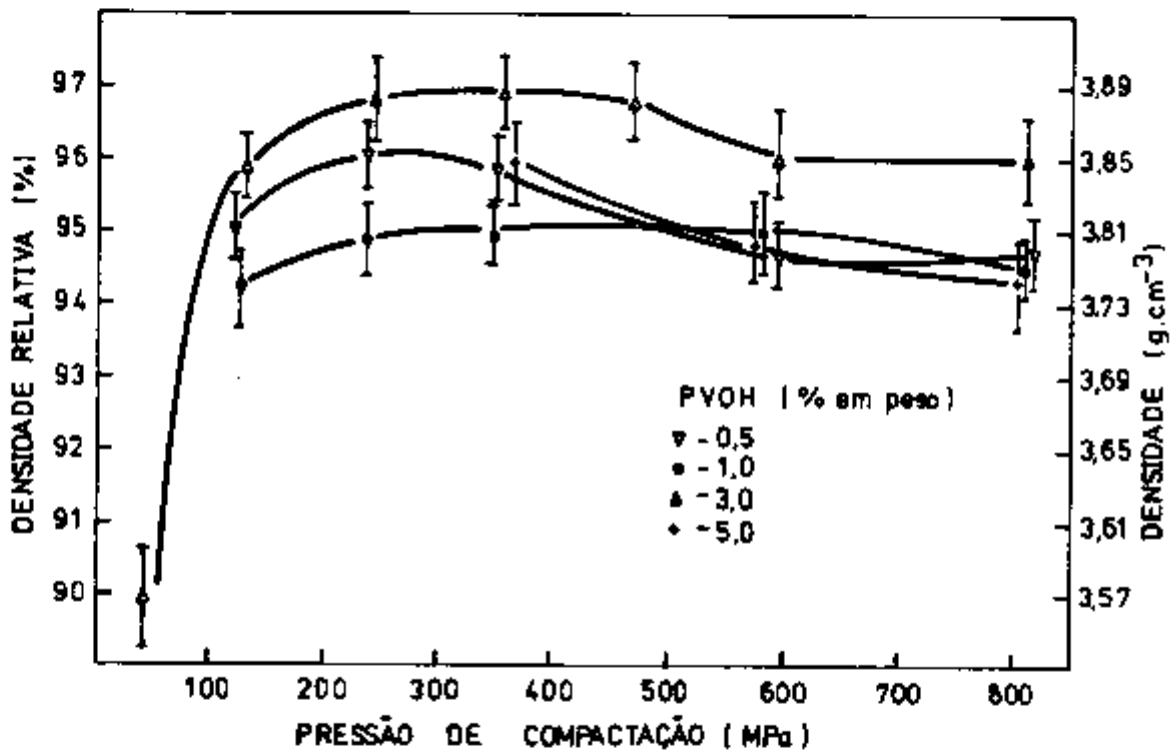


FIGURA IV.10: Variação da densidade da alumina A sinterizada em função da pressão e concentração de aditivo de compactação, após sinterização a 1600°C por 3 horas.

compactadas a uma pressão na faixa de 250 a 450MPa.

Os resultados mostram, claramente, que há um compromisso entre pressão de compactação e o teor de aditivo orgânico, como já descrito no item II.5.1.

A Figura IV.11 mostra os resultados da fração volumétrica e da distribuição de tamanho de poros na alumina após a sinterização a 1600°C por 3 horas, utilizando-se diferentes concentrações de PVOH a partir de uma solução aquosa com 4% em peso do aditivo.

Adicionando-se 1,0% de PVOH, a alumina apresenta uma fração volumétrica de poros da ordem de 8% e uma distribuição de tamanho de poros heterogênea com dois picos distintos. Com 3% em peso de PVOH, a fração volumétrica de poros diminui ($V_p = 7,6\%$), e a frequência de poros menores aumenta quando comparada a alumina com 1,0% de PVOH. Adicionando-se 5,0% de aditivo observa-se um aumento considerável na frequência de poros maiores, além do aumento da fração volumétrica.

A Figura IV.11(b) mostra que a concentração da solução aquosa contendo o ligante também influencia a distribuição de tamanho e a fração volumétrica de poros resultantes após a sinterização. Com a adição de 3% em peso de PVOH na alumina, partindo-se de soluções aquosas com 4, 10 e 15% em peso de PVOH, observa-se que a fração volumétrica de poros bem como a frequência de poros grandes diminuíram quando se utiliza uma solução com 10% de PVOH.

As medidas de fração volumétrica e de distribuição de tamanho de poros foram realizadas a partir de micrografias obtidas em microscópio óptico. A preparação das amostras pode

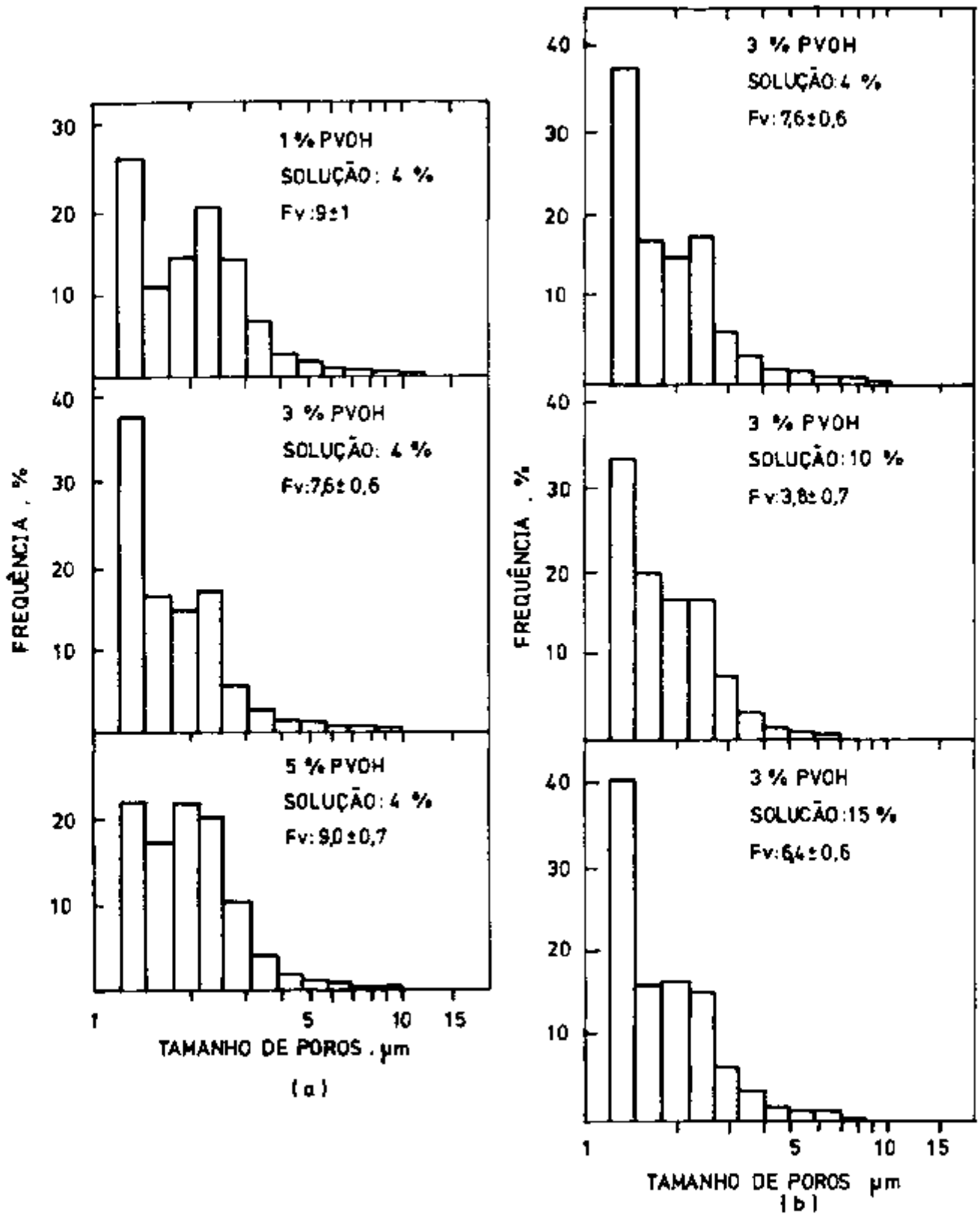


FIGURA IV.11: Distribuição de porosidade e fração volumétrica de poros da alumina (F_v): a) com adições de PVOH de 1, 3 e 5% em peso, a partir de uma solução aquosa de 4%; b) com 3% em peso de PVOH partindo-se de soluções aquosas de 4, 10 e 15% de PVOH.

ter conduzido a resultados de porosidade superiores aos reais, devido ao possível arrancamento de partículas durante a preparação das mesmas, cujo espaço vazio seria considerado um poro. Porém, como todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de preparação, este erro torna-se sistemático, fazendo com que os resultados sejam comparativos.

IV.4.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA E DE IMPUREZAS NA SINTERIZAÇÃO E MICROESTRUTURA DA ALUMINA

Com a preparação da alumina do tipo A, B e C, com diferentes tamanhos de partículas e concentração de impurezas (Figura IV.1 e Tabela IV.2), e com os resultados do estudo de condicionamento da massa cerâmica bem como da degradação térmica do aditivo PVDH, onde procurou-se, de um lado, evitar possíveis contaminações e, de outro, definir uma metodologia de preparação da massa cerâmica, foi possível estudar a influência do tamanho de partículas e de impurezas no comportamento de sinterização da alumina.

O estudo de sinterização das aluminas A, B e C foi conduzido por meio de ensaios de dilatométrica.

A Figura IV.12 apresenta a variação da retração linear durante o aquecimento e sinterização isotérmica a 1500°C (a) e a 1550°C (b). Observa-se que a amostra de menor tamanho de partículas (alumina B) apresenta maior retração linear no início da sinterização, uma vez que a atividade do pó é maior.

A alumina de maior grau de pureza (alumina C) apresenta um comportamento na sinterização semelhante ao da alumina B, pois as suas distribuições de tamanho de partículas são

próximas (Figura IV.1). Entretanto, com o aumento do tempo e temperatura de sinterização, a alumina C apresenta maior retração que a alumina B, indicando, nestas condições, que o grau de pureza da alumina pode ter uma influência maior que o tamanho de partículas no comportamento de sinterização.

A retração da alumina A foi inferior, uma vez que esta possui uma distribuição de tamanho de partículas maior que as demais, apesar do nível de impurezas ser inferior ao da alumina B.

As curvas da Figura IV.12 apresentam um comportamento típico de curva sigmóide²⁸, dada pela equação:

$$R = \frac{-a}{1 + \left(\frac{T}{c}\right)^b} + a \quad (I)$$

- onde: R - retração linear
 a - máxima retração
 b - fator de inclinação
 c - ponto de inflexão
 T - temperatura

Fazendo-se o ajuste dos dados obtidos experimentalmente com a equação I, determinou-se os seguintes parâmetros:

AMOSTRA	a	b	c
Al ₂ O ₃ -A	11,8±0,2	13,0±1,0	1467±0,8
Al ₂ O ₃ -B	15,2±0,1	15,0±1,0	1409±0,9
Al ₂ O ₃ -C	14,5±0,1	10,7±0,8	1470±1,0

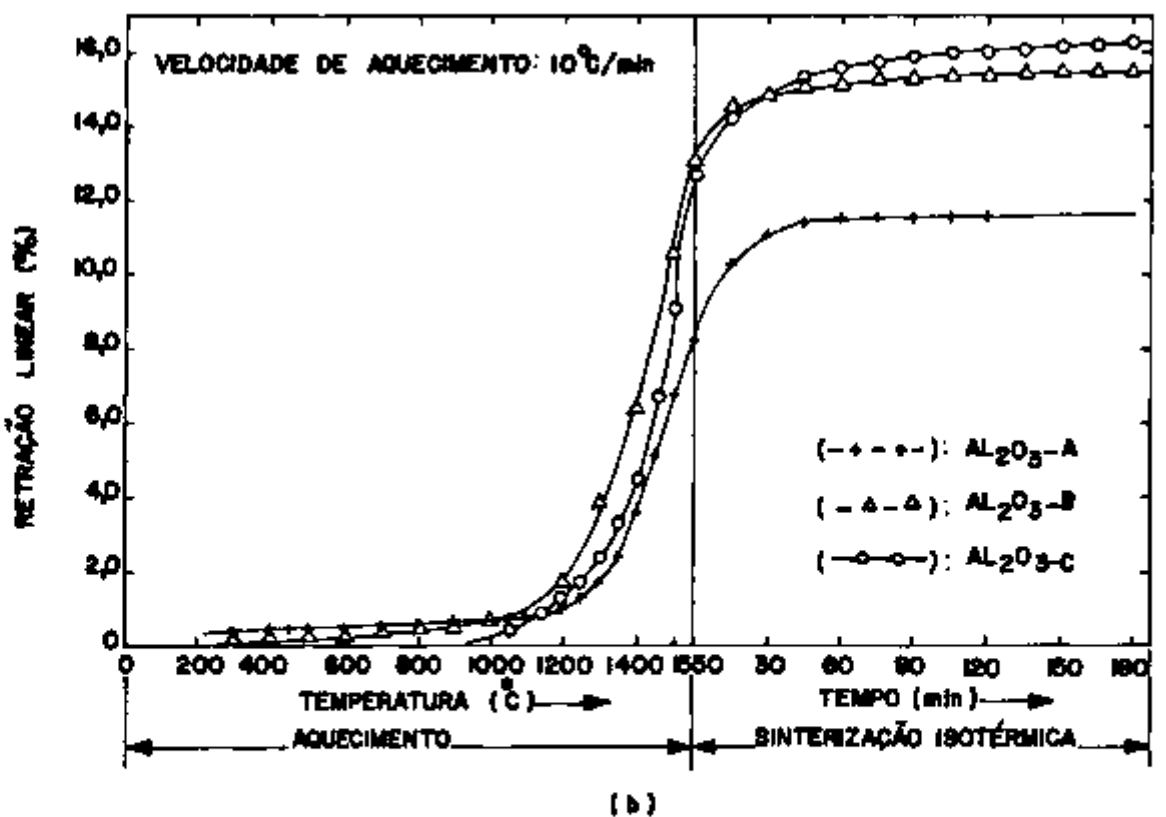
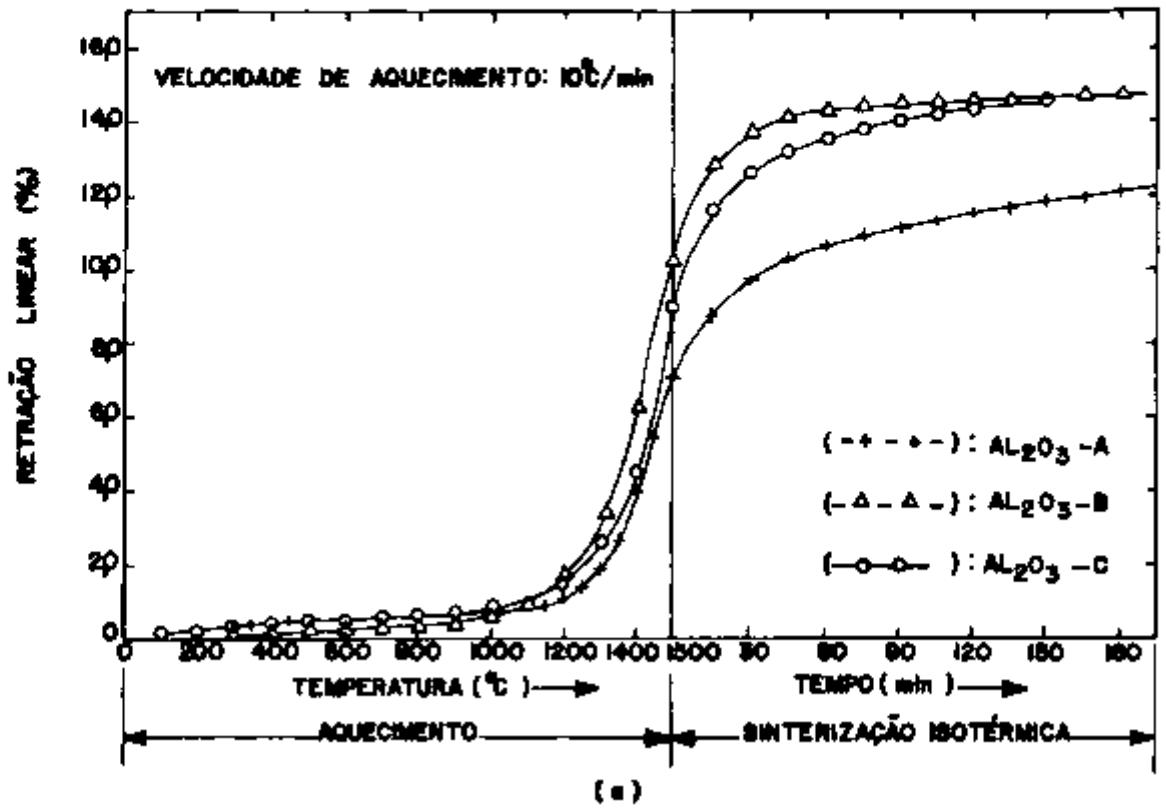


FIGURA IV.12: Retração linear da alumina durante o aquecimento a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e durante sinterização isotérmica (a) 1500°C e (b) 1550°C .

Derivando-se a equação I em relação ao tempo, para a condição na qual a velocidade de aquecimento foi constante, a taxa de retração é dada por:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{a \cdot b \cdot t^{b-1}}{\left[1 + \left(\frac{t}{c}\right)^b\right]^2 \cdot cb} \quad (II)$$

No ponto de inflexão da curva, a derivada é máxima, o que significa que a velocidade de retração também é máxima. Desta forma, a temperatura onde ocorreu a máxima taxa de retração (parâmetro c) para a alumina A, B e C foi, respectivamente, 1467°C, 1409°C e 1470°C.

A taxa de retração ou densificação em função da temperatura é apresentada na Figura IV.13. Observa-se que a velocidade de retração aumenta com o aumento da temperatura até atingir um valor máximo, diminuindo em temperaturas mais elevadas. Quanto menor o tamanho de partículas, maior é a taxa de retração e menor é a temperatura onde ocorre a máxima velocidade de densificação. Observa-se também que o início da retração independe do tamanho de partículas e ocorre entre 900 e 1000°C. O mesmo comportamento foi observado por KOTHARI²⁵.

Devido à limitação de temperatura para operação do dilatômetro usado neste trabalho (temperatura máxima de 1550°C), foram realizados estudos de sinterização em um forno resistivo convencional. A temperatura e tempo foram variados no intervalo de 1500 a 1700°C e de 01 a 05 horas, respectivamente.

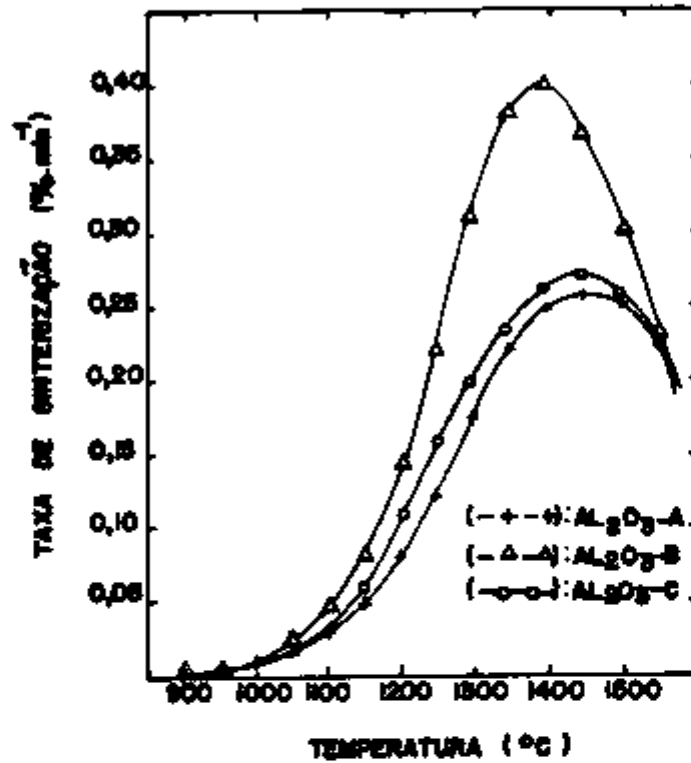


FIGURA IV.13: Taxa de retração da alumina em função da temperatura para as amostras A, B e C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Pode-se observar, na Tabela IV.12 e Figura IV.14, que a densidade da alumina A aumenta acentuadamente no intervalo de 1500 a 1550°C, atingindo um valor máximo (96,7% da densidade teórica) a 1600°C, e diminui acima desta temperatura. A densidade da alumina B praticamente não varia no intervalo entre 1500 e 1600°C. A alumina C apresenta um comportamento semelhante à alumina A, isto é, sua densidade aumenta com a temperatura até 1600°C. Contudo, a densidade da primeira (alumina C) a 1500°C foi muito maior que a segunda (alumina A).

TABELA IV.12: Valores de densidade determinados para as amostras da alumina A, B e C sinterizadas em vários tempos e temperaturas.

SINTERIZAÇÃO		ALUMINA A		ALUMINA B		ALUMINA C	
Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
1500	3	3,583±0,004	88,3±0,81	3,00±0,01	95,7±0,3	3,77±0,02	95,1±0,5
	5	-	-	-	-	3,81±0,01	96,8±0,4
1550	3	3,79±0,1	95,5±0,2	3,70±0,02	95,4±0,2	3,83±0,01	96,5±0,2
1600	1	3,00±0,01	95,8±0,3	3,00±0,01	95,6±0,2	3,87±0,006	97,4±0,2
	3	3,04±0,01	96,7±0,3	3,79±0,02	95,6±0,5	3,85±0,01	97,1±0,2
1700	1	3,82±0,01	96,3±0,2	-	-	-	-
	3	3,79±0,03	95,5±0,01	-	-	-	-

Comparando-se os resultados da Figura IV.14, observa-se que a variação da densidade da alumina B e C é análoga ao comportamento da retração linear ilustrado na Figura IV.12. Após 03 horas, a densidade das amostras tipo B e C a 1500°C é praticamente a mesma e a 1550°C a densidade da alumina C é maior.

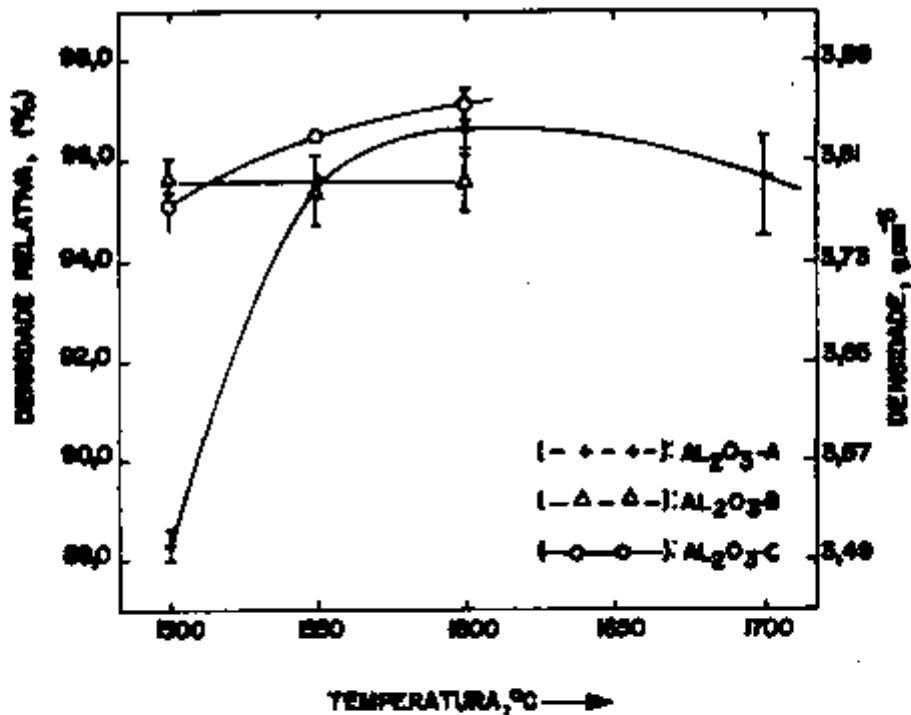


FIGURA IV.14: Variação da densidade com a temperatura para um tempo de sinterização de 03 horas

Embora as amostras da alumina tipo A, B e C, antes da sinterização, apresentassem praticamente o mesmo valor de densidade a verde (item IV.3), o comportamento destas durante a sinterização foi bastante distinto. Os resultados sugerem que, em temperaturas mais elevadas, a concentração de impurezas exerce maior influência na densificação da alumina que o tamanho inicial de partículas. Também foram observadas diferenças nas análises microestruturais em amostras dos três tipos de alumina submetidas nas condições de sinterização já mencionadas.

As Figuras de IV.15 a IV.21 apresentam as micrografias das amostras da alumina A, B e C, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As Figuras IV.15 e IV.16(a) revelam que os três tipos de alumina, quando sinterizados a 1500°C por três horas, apresentaram grãos pequenos com poros localizados principalmente nos contornos de grãos. Nesta temperatura, as amostras do tipo A (Figura IV.15a) e C (Figura IV.15b) apresentaram uma microestrutura relativamente homogênea. É importante ressaltar que estes dois tipos de alumina (A e C) possuíam menor grau de contaminação (Tabela IV.2). Por outro lado, a alumina B (com maior grau de contaminação) apresentou uma microestrutura já bastante heterogênea (Figura IV.16a) a 1500°C. Esta heterogeneidade é acentuada quando a alumina B é sinterizada a 1550°C (Figura IV.16b) e a 1600°C (Figura IV.17a e b). Nestas condições, são formados grãos tabulares que crescem rapidamente, isolando regiões com inúmeros grãos pequenos. Com o aumento da temperatura de sinterização aumenta a mobilidade dos contornos de grão, crescendo a quantidade de poros no interior dos mesmos (Figura IV.17b). Na alumina C,

observa-se que os grãos crescem mantendo a forma equiaxial com poros localizados, preferencialmente, nos contornos de grãos mesmo após 3 horas a 1600°C (Figura IV.18a e b). O crescimento de grãos na forma alongada e facetada é melhor observado nas amostras tipo A quando sinterizadas a 1600°C (Figura IV.19) e 1700°C (Figura IV.20) onde o aumento da temperatura também favoreceu esta morfologia. Estas micrografias sugerem que o crescimento dos grãos alongados se dá preferencialmente, na direção paralela às faces regulares e planas dos mesmos. Os grãos crescem com o avanço da interface (ou contorno de grão) não plana ou irregular, incorporando os grãos pequenos. Neste processo, os poros previamente existentes na região de grãos pequenos permanecem inalterados no interior do grão alongado, limitando a densificação da alumina. Este fato é melhor observado na Figura IV.21.

A partir dos resultados obtidos relativos ao estudo da sinterização da alumina bem como às análises microestruturais é possível apresentar algumas considerações em relação à influência do tamanho de partículas e do grau de pureza na sinterização da alumina.

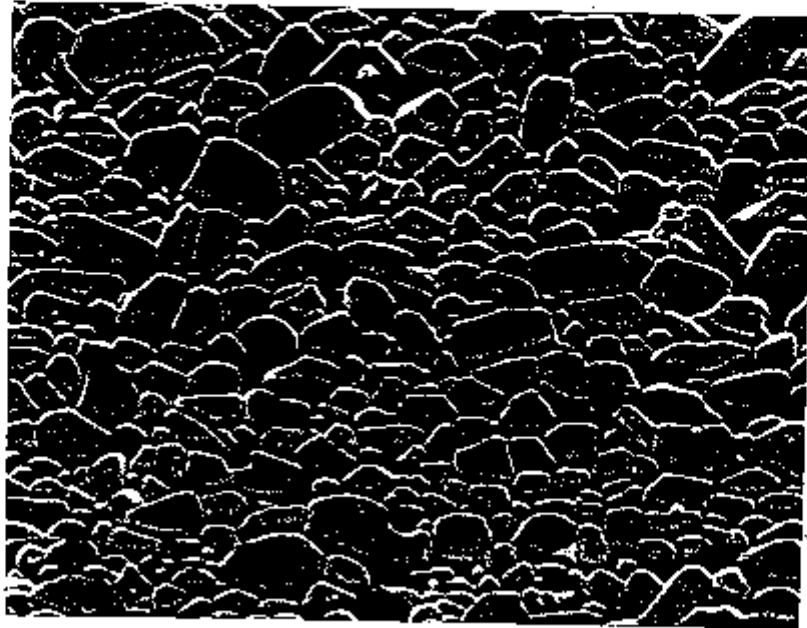
No presente trabalho, as principais impurezas introduzidas na alumina por moagem foram silício, cálcio, magnésio e ferro. As impurezas quando segregadas para o contorno de grãos podem contribuir para a formação de uma fase líquida nesta região, favorecendo o crescimento anormal de grãos²². O diagrama de equilíbrio do sistema Al_2O_3 -CaO-SiO₂ revela a existência de um eutético a 1547°C²², temperatura esta próxima ao intervalo de temperatura estudado. O óxido de magnésio por sua vez, diminui a velocidade de crescimento de

grãos, contribuindo para o desenvolvimento de uma microestrutura homogênea com grãos pequenos.

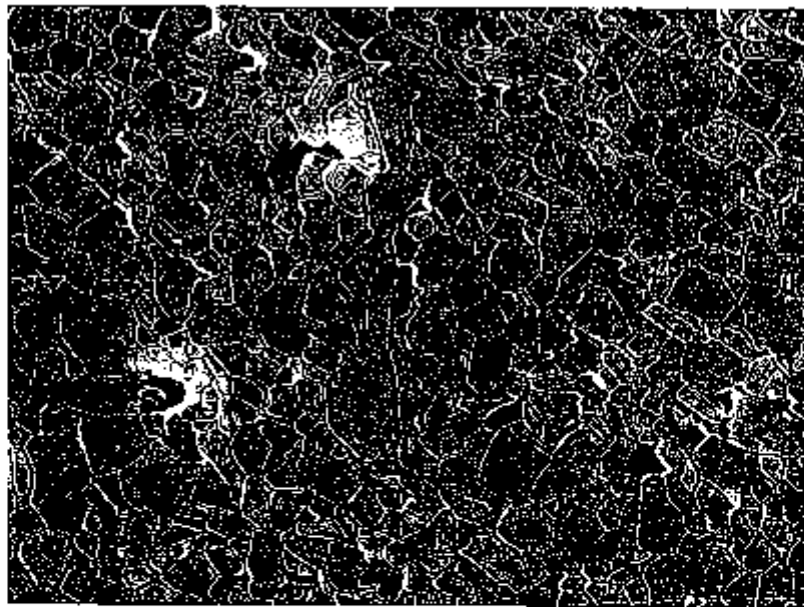
Na alumina A, com baixo teor de magnésio (bem inferior à alumina B) mas com altos teores de silício e cálcio, houve uma predominância no crescimento de grãos alongados e facetados (Figuras IV.19 e IV.20). Na alumina B, com alto teores de silício, cálcio e magnésio, o crescimento de grãos provavelmente é influenciado por dois fatores concorrentes: O alto teor de magnésio, que pode estar combinado na forma de óxido, inibindo o crescimento e o facetamento de grãos; e, a formação de uma fase líquida, contribuindo para o crescimento anormal de grãos facetados. Embora as microestruturas da Figura IV.17 revelam que o efeito predominante na amostra B é devido a presença de fase líquida, há uma contribuição da influência do MgO que resulta numa microestrutura com crescimento menos acentuado de grãos alongados em relação a alumina tipo A. Na alumina C, de maior grau de pureza, a tendência a formação de grãos alongados e facetados foi bastante reduzida. Os poros são predominantemente localizados nos contornos de grãos, possibilitando maior densificação (Figura IV.18).

Desta forma, a influência do tamanho de partículas no comportamento de sinterização é mais acentuada no início do processo de densificação em temperaturas inferiores a 1550°C; portanto, abaixo do eutético. Nestas condições, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a velocidade de sinterização (Figura IV.13). Com o aumento da temperatura e/ou do tempo, a influência da presença de impurezas passa predominar no comportamento de densificação e crescimento de grãos da

alumina.

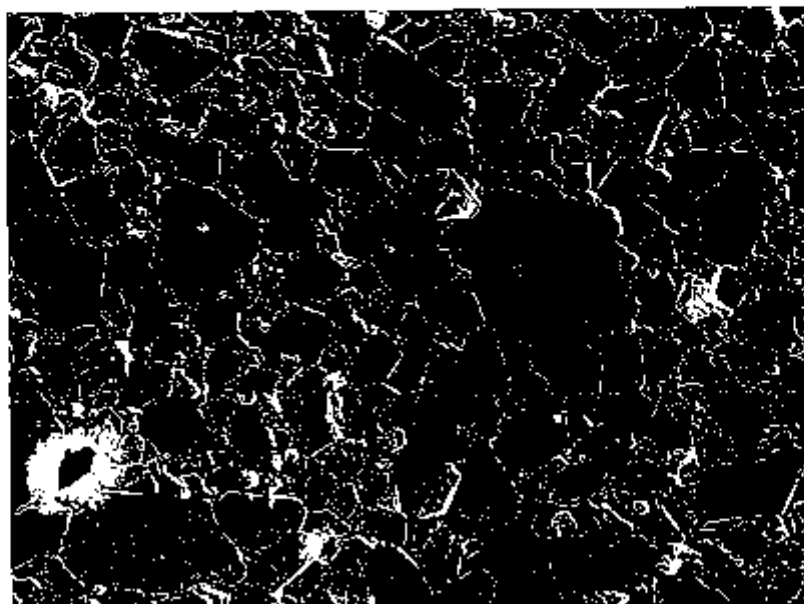
2 μm

(a)

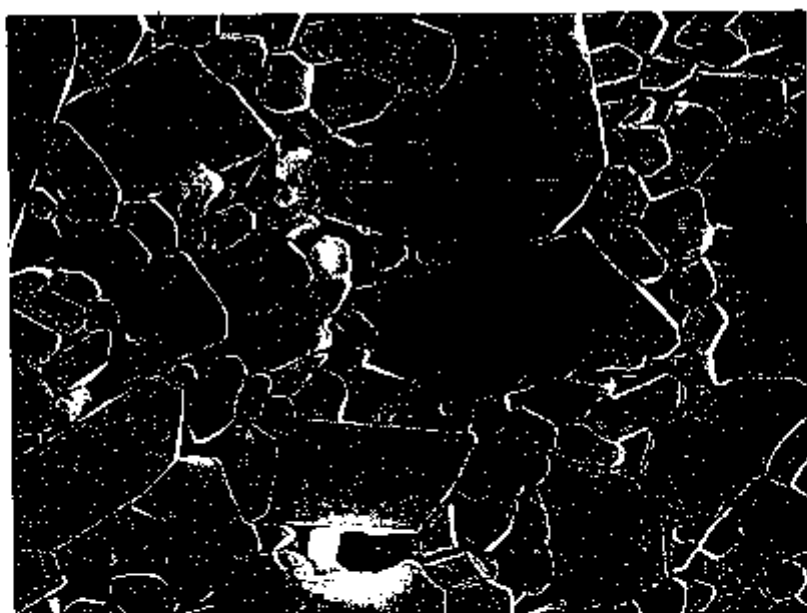
2 μm

(b)

FIGURA IV.15: Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina após sinterização: (a) alumina tipo A, 1500°C/3 horas, (b) alumina tipo C, 1500°C/3 horas. Ataque térmico.

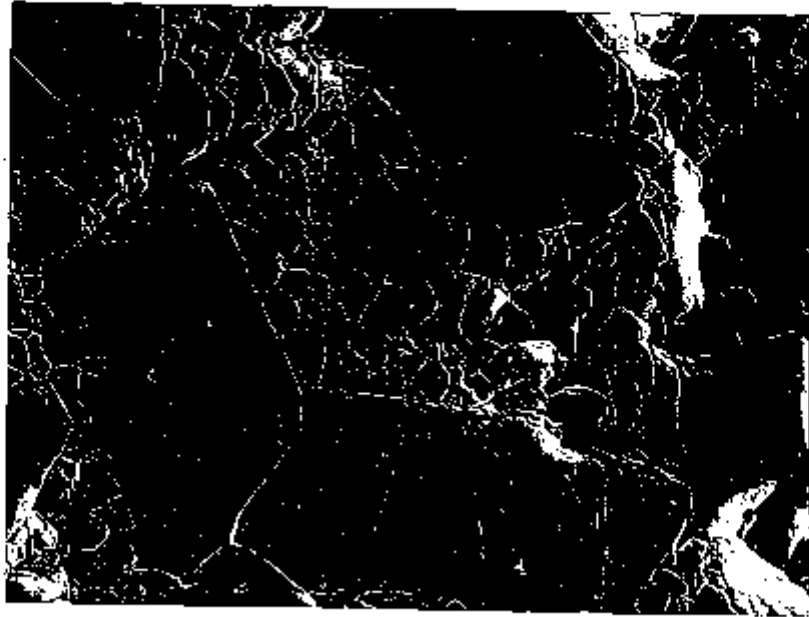


(a)

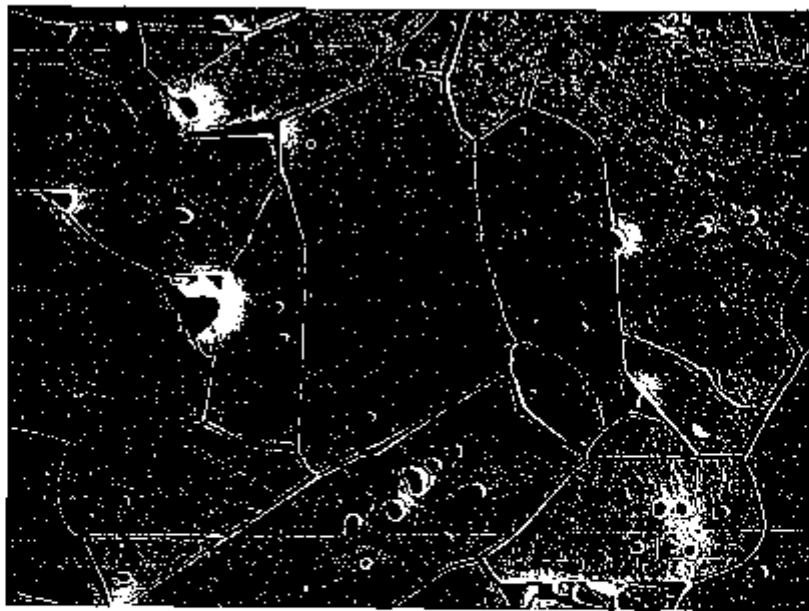


(b)

FIGURA IV.16: Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo B após sinterização: (a) 1500°C/ 3 horas e (b) 1550°C/ 3 horas. Ataque térmico.

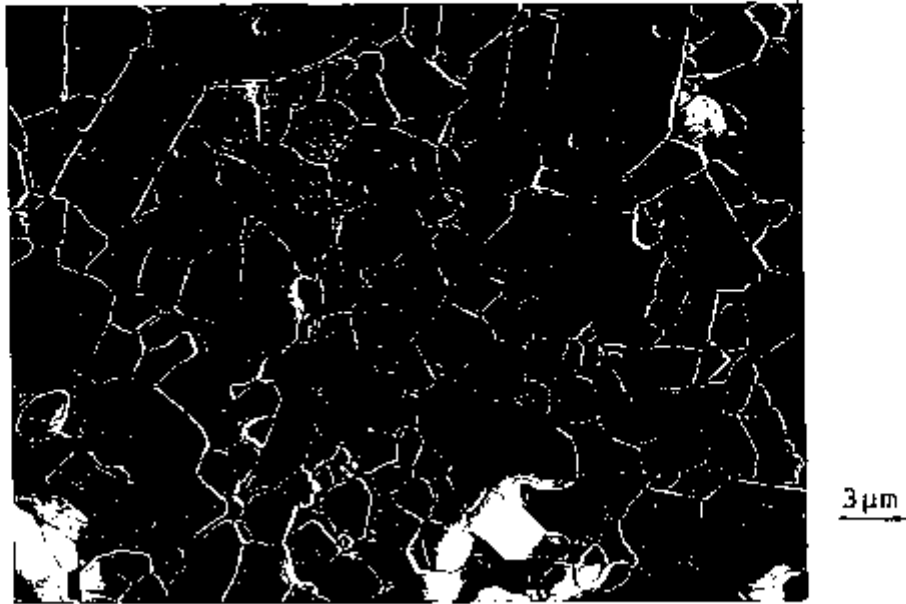


(a)

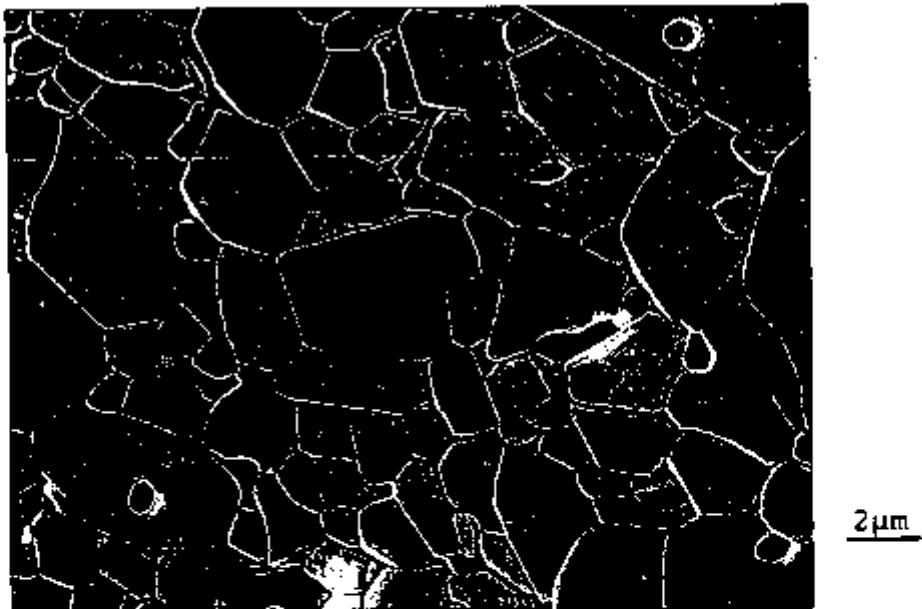


(b)

FIGURA IV.17: Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo B sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.

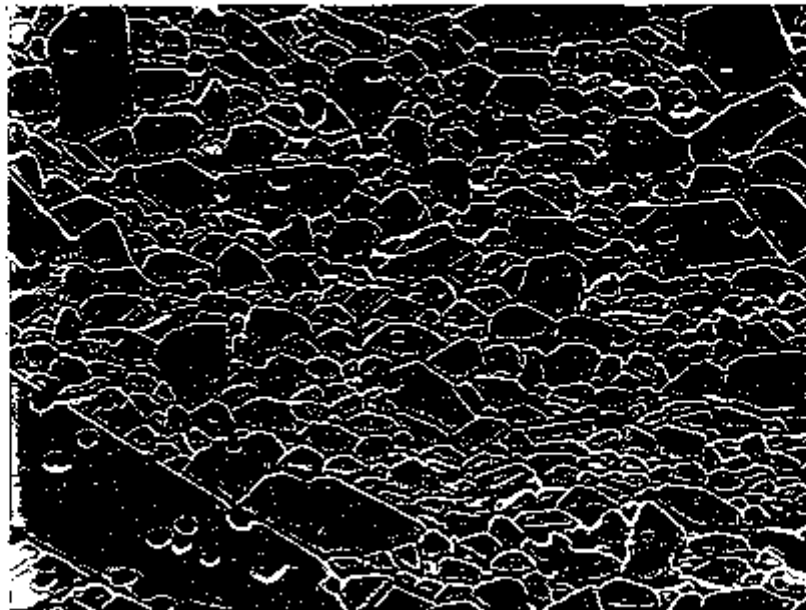


(a)

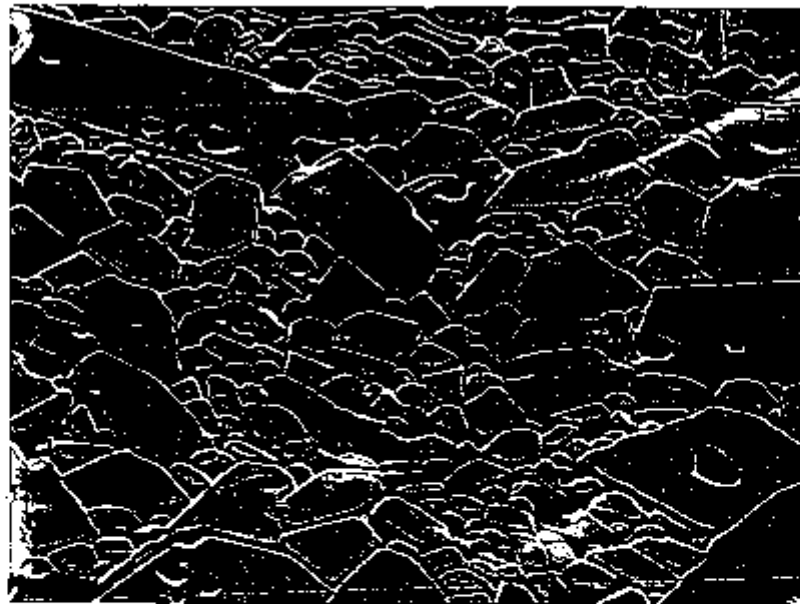


(b)

FIGURA IV.18: Micrografias obtidas por MEV a partir de alumina tipo C sinterizada à 1600°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.

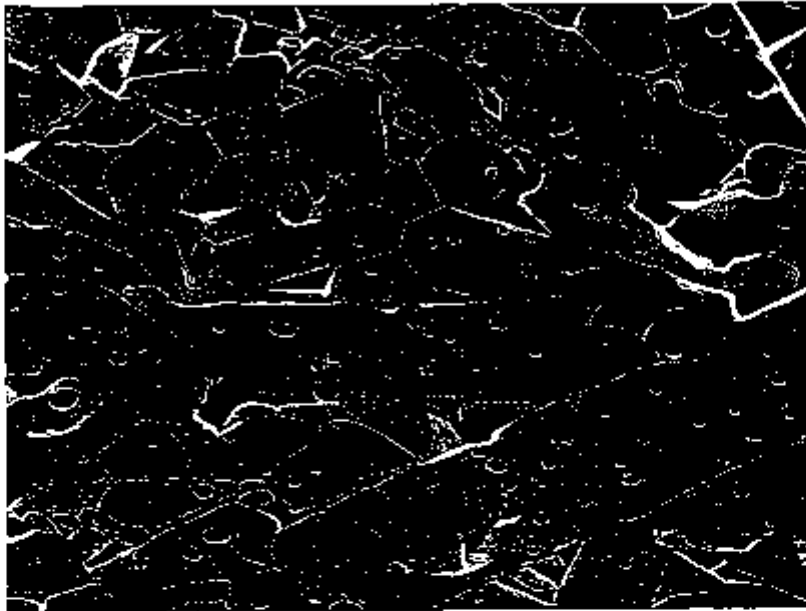


(a)

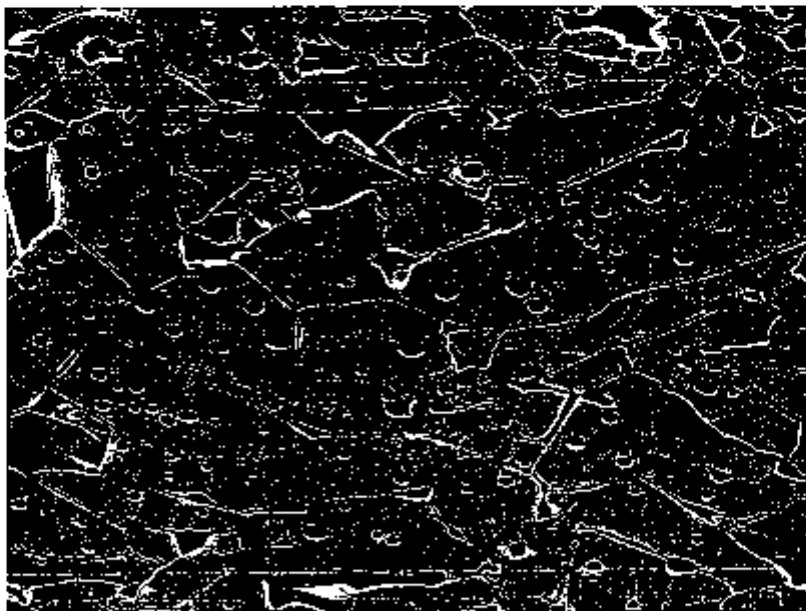


(b)

FIGURA IV.19: Micrografias da alumina A após sinterização, (a) 1600°C/1 hora, (b) 1600°C/3 horas. Obtida por MEV, ataque térmico.



(a)



(b)

FIGURA IV.20: Micrografias obtidas por MEV a partir da alumina tipo A sinterizada à 1700°C por: (a) 01 hora e (b) 03 horas. Ataque térmico.

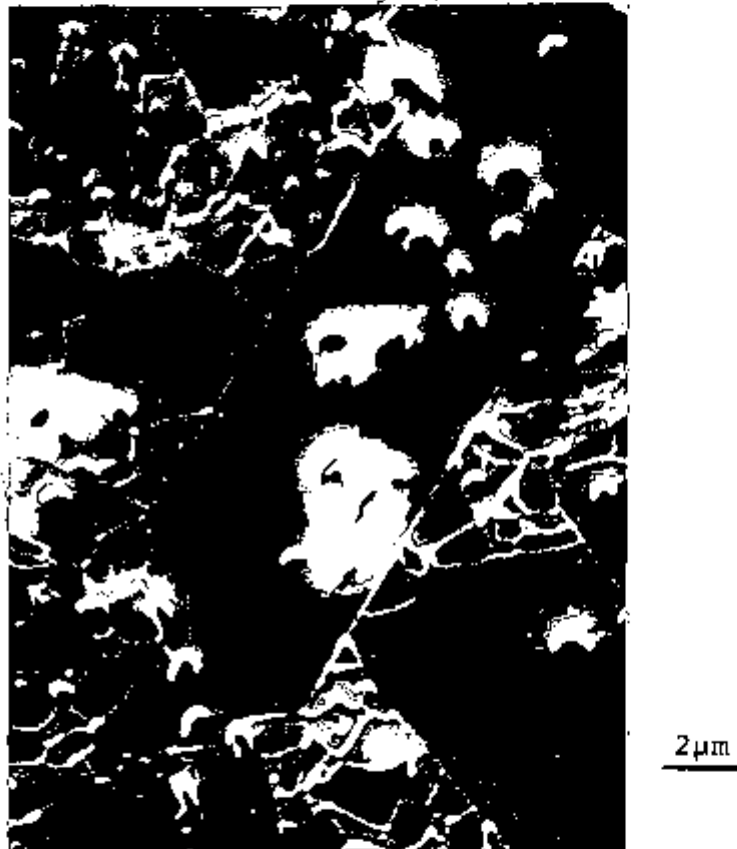


FIGURA IV.21: Alumina B sinterizada a 1600°C/3 horas, detalhe do crescimento de grão da alumina na direção paralela à face plana. Micrografia obtida por MEV, ataque térmico.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Nas condições experimentais definidas neste trabalho, a densidade a verde das amostras foi maximizada usando-se solução a 10% de álcool polivinílico de média viscosidade com relação mássica aditivo/alumina de 3%, e pressão de compactação entre 250 e 400MPa.

Na alumina estudada, verificou-se que a temperatura de início da densificação não depende do tamanho de partículas e nem do teor das impurezas presentes, ocorrendo entre 900 e 1000°C.

Observou-se também que na sinterização, quanto menor o tamanho de partículas maior é a taxa de retração e menor é a temperatura onde ocorre a máxima velocidade de densificação.

Durante a sinterização em temperaturas inferiores a 1550°C, constatou-se que o tamanho de partículas exerce uma grande influência na densificação e na microestrutura da alumina. Por outro lado, em temperaturas superiores a 1550°C, é maior a influência das impurezas na densificação e no crescimento de grãos da alumina.

A formação de uma microestrutura heterogênea com

crecimento anormal de grãos mostrou-se favorecida com a presença de impurezas como o silício e o cálcio. Por outro lado, a influência destas impurezas é minimizada na presença de magnésio.

REFERÊNCIAS

- 1-ALFORD, N.Mc.; BIRCHAL, J.D.; KENDAL, K. Engineering ceramics - the process problem. *Mater. Sci. Technol.* 2(4): 329-36, 1986.
- 2-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for apparent density of non-free-flowing metal powders. Feb. 26, 1982. (ASTM-B-417-82). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05, p.210-1.
- 3-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method flow for rate of metal powders. Mar.25, 1983. (ASTM-B-213-83). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05, p.61-2.
- 4-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for determining volume fraction by systematic manual point count. Mar.25, 1983. (ASTM-E-562-83). In: 1986 ANNUAL book of ASTM Standard, section 3: metals test and analytical procedures. v.03.03, p.623-9.
- 5-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tap density powders of refractory metal and

compounds by tap-pack volumeter. Jul. 31, 1981. (ASTM-B-527-81). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05, p.342-3.

6-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for sieve analyses of granular metal powders. Aug. 27, 1976. (ASTM-B-214-76). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: Nonferrous metal products. 0.2.05, p. 53-5.

7-ARZT, E. & FISCHMEISTER, H. Fundamental aspects of the compaction of metal powders. *Mém. Sci.Rev. Metall.* (10):573-80, 1979.

8-ASHBY, M.F. A First report on sintering diagrams. *Acta Metall.*, 22(3):275-89, 1974.

9-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. Material refratário: Determinação da massa específica real. (ABNT-MB-66/78=ABNT-MR-6221-80). 3p.

10-BAIK, S. & WHITE, C.L. Anisotropic calcium segregation of the surface of Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(9):682-8, 1987.

11-BARRINGER, E.; JUBB, N.; FEGLEY, B; POBER, R.L.; BOWEN, H.K. In: HENCH, L.L. & ULRICH, D.R. *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*. New York, Wiley, 1984 p.315 apud BOSCHI, A.O. *Effects of different forming*

- processes on the sinterability of rutile. Inglaterra, 1986. (Tese de doutorado, Departament of Ceramics, The University of Leeds).
- 12-BENNISON, S.J. & HARMER M.P. Grain-growth kinetics for alumina in the absence of a liquid phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1):C22-4, 1985.
- 13-BENNISON, S.J. & HARMER, M.P. Microstrutural studies of abnormal grain growth development in Al₂O₃. In: VICENZINI, P., ed. *Ceramic Powders: proceedings of the 5th international meeting on modern ceramics technologies held in Lignano Sabbiadoro, 14-19 June, 1982*. Amsterdam, Elsevier, 1983. p.929-38.
- 14-BERG, M. Grinding of aluminas. In: ONODA JR., G.Y. & HENCH, L.L., eds. *Ceramic processing before firing*. New York, John Wiley, 1978. p.101-3.
- 15-BERRIN, L; JOHNSON, D.W.; NITTI, D.J. High purity reactive alumina powders I-Chemical and powder density. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 51(11):840-844, 1972.
- 16-BLENDELL, J.E.; BOWEN, H.K.; COBLE, R.L. High purity alumina by controlled precipitation from aluminum sulfate solutions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63(6):797-802, 1984.
- 17-BLENDELL, J.E. & HANDWERKER, C.A. Effect of chemical composition on sintering of ceramics. *J. Cryst. Growth*,

- 75: 138-60, 1986.
- 18-BOWEN, H.K. Basic research needs on high temperature ceramic for energy applications. *Mater. Sci. Eng.*, 44(1):1-56, 1980.
- 19-BROOK, R.J. Controlled grain growth. In: WANG, F.F.Y., ed. *Treatise on materials and technology. v.9. Ceramic fabrication processes.* New York, Academic, 1975. p.331-64.
- 20-BROOK, R.J. Processing technology for high performance ceramics. *Mater. Sci. Eng.*, 71(5):305-12, 1985.
- 21-BRUCH, C.A. Problems in die-pressing submicron size alumina powder. *Ceram. Age*, 83:44-5, 1967.
- 22-BRUCH, C.A. Sintering kinetics of the high density alumina process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 41(12):799-806, 1962.
- 23-BURKE J.E. Role of grain boundaries in sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(3):80-5, 1957.
- 24-CARTER, C.B & MORRISSEY, K.J. Grain-boundary structure in Al_2O_3 . In: KINGERY, W.D., ed. *Advances in ceramics v.10: structure and properties of MgO and Al_2O_3 ceramics.* Columbus, American Ceramic Society, 1984. p.303-23.
- 25-COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate

- and final stage diffusion models. *J. Appl. Phys.*, 32(5):787-92, 1961.
- 26-COOPER JR., A.R & EATON, L.E. Compaction behavior of several ceramic powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(3):97-101, 1962.
- 27-CUTLER, I.B. Active powders. In: ONODA JR., G.Y. & HENCH, L.L., eds. *Ceramic processing before firing*, New York, John Wiley, 1978. p.21-9.
- 28-DAVIS, D.S. *Nomograph and empirical equations*. New York, Reinhold, 1955.
- 29-DEVEZAS, T.C. & LOURO, L.H.L. Efeito da sílica como aditivo na produção de alumina sinterizada. *Cerâmica*, 31(186): 111-22, 1985.
- 30-DORRE, E. & HUBNER, H. *Alumina: processing, properties, and applications*. Berlin, Springer-Verlag, 1984.
- 31-EXNER, H.E & PETZOW, G. A critical evaluation of shrinkage equations. In: KUCZYNSKI, G.C., ed. *Material Science Research. v.13. Sintering process*. New York, Plenum, 1979. p.107-20.
- 32-FANG, T.T. Abnormal grain growth in sintering powder compacts. *Scr. Metall.*, 22(1):8-11, 1988.

- 33-FULRATH, R.M. & PASK, J.A. **Ceramic microstructure**. Boulder, Westview, 1977.
- 34-GATTUSO, T.R. & BOWEN, H.K. Processing of narrow size distribution alumina. In: KINGERY, W.D., ed. **Advances in ceramic**. v.10: **Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics**. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p.644-655.
- 35-GERMAN, R.H. **Powder Metallurgy Science**. New Jersey, Metal Powder, 1984.
- 36-GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic materials**. Columbus, The American Ceramic Society, 1970.
- 37-GRESKOWICH, C. Milling. In: Wang, F.F.Y. ed. **Treatise on materials science and technology**. v.9: **Ceramic fabrication process**. New York, Academic, 1976. p.15-33.
- 38-GREY, R.O & BEDDOW, J.K. On the Hausner ratio and its relationship to some properties of metal powders. **Powder Technol.**, 2:323-26, 1968/69.
- 39-HALLORAN, J.W. & FREY, R.G. Compaction Behavior of spray-dried alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** 67(3):189-203, 1984.
- 40-HANDWERKER C.A.; MORRIS, P.A.; COBLE, R.L. Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, 72(1):130-6,

1989.

- 41-HANSEN, S.C. & PHILLIPS, D.S. Grain boundary microstructure in a liquid-phase sintered alumina (α -Al₂O₃). *Philos. Mag. A*, 47(2):209-34, 1983.
- 42-HARMER, M.P. Use of solid-solution additives in ceramic processing. In: KINGERY, W.D. ed. *Advances in ceramics*. v.10: structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics., Columbus, American Ceramic Society, 1984. p.679-96.
- 43-HARVEY, J.W. & JOHNSON JR., D.W. Binder systems in ferrites. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 59(6):637-39,45, 1980.
- 44-HAUSNER, H.H. The role of interparticulate friction in powder technology. In: *Compaction and consolidation of particulate matter: proceedings of the 1st international conference on... held in Brighton, Oct. 1977*. p.7.
- 45-HAY, R.A.; MOFFATT, W.C.; BOWEN, H.K. Sintering behavior of uniform-sized α -Al₂O₃ powder. *Mater. Sci. Eng.A*, 108(2):213-17, 1989.
- 46-HILLERT, M. On theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metall.*, 13(3):227-38, 1965.
- 47-IKEGAMI, T. & MORIYOSHI, Y. Evaluation of grain-growth parameters. *J. Am.Ceram. Soc.*, 68(11):597-603, 1985.

- 48-JOHNSON, D.W.; NITTI, D.J.; BERRIN, L. High purity reactive alumina powders II: particle size and agglomeration study. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(12):896-900, 1972.
- 49-JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS- Powder Diffraction File. Swarthmore, Pa., 1976.
- 50-KAWAKITA, K. & LUDDE, K.H. Some considerations on powder compression equations. *Powder Technol.*, 4(1):61-8, 1970.
- 51-KAYSSER, W.A.; SPRISLER, M.; HANDWERKER, C.A.; BLENDALL, J.E. Effect of a liquid phase on the morphology of grain growth in alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(5)339-43, 1987.
- 52-KIMURA, T; MATSUDA, Y.; ODA, M.; YAMAGUCHI, T. Effects of agglomerates on the sintering of alpha-Al₂O₃. *Ceram. Int.*, (1):27-34, 1987.
- 53-KINGERY, W.D. & BERG, M. Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *J. Appl. Phys.*, 26(10):1205-12, 1955.
- 54-KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. 29 ed. New York, John Willey, 1976.
- 55-KOTHARI, N.C. The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder. *J. Nucl. Mat.*, 17:43-53, 1965.
- 56-KUCZYNSKI, G.C. *J. Appl. Phys.*, 21: 632, 1950.

- 57-LANGE, F.F. Influence of agglomerates on sintered ceramics. In: YEN, T.S. & PASK, J.A., eds. **Microstructure and properties of ceramic material**, Beijing, Science, 1984, p.54-75.
- 58-LEIPOLD, M.H. Hot pressing. In: WANG, F.F.Y., ed. **Treatise on materials science and technology v.9: ceramic fabrication processes**. New York, Academic, 1976. p.95-134.
- 59-LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H.F., eds. **Phase diagrams for ceramists, compiled at National Bureau of Standards**. 4th ed. Columbus, The American Ceramic Society, 1978.
- 60-LI, C.W. & KINGERY, W.D.; Solute segregation at grain boundaries in polycrystalline Al_2O_3 . In: KINGERY, W.D., ed. **Advances in ceramics, v.10: structure and properties of MgO and Al_2O_3 ceramics**. Columbus, American Ceramic Society, 1984.
- 61-MACLEOD, H.M.; Compaction of ceramics. In: WOOD, N.G.S., ed. **Enlargement and compaction of particulate solids**. London, Butterworths, 1981, p.241-76.
- 62-MACZURA, G.; CARBONE, T.J.; HART, L.R.D.; Annual ceramic mineral resources review. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 69(5):895-6, 1989.

- 63-MARTINS, C.A. **Propriedades reológicas das massas cerâmicas.**
São Carlos, 1986. (Dissertação de mestrado, Centro de
Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos).
- 64-MCLEOD, C.; KASTNER, J.W.; CARBONE, T.J.; STARR, J.P.
Aluminas for tomorrow's ceramics. In: HEYSTER, H., ed.
Raw materials for advanced and engineered ceramics.
Columbus, American Ceramic Society, 1985.
- 65-MORRISEY, K.J. & CARTER, C.B. Faceted grain boundaries in
 Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4):292-300, 1984.
- 66-ONODA JR., G.Y. Theoretical strength of dried green bodies
with organic binders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(5-6):236-39,
1976.
- 67-ONODA JR., G.Y. The rheology of organic binder solutions.
In: ONODA JR., G.Y. & HENCH, L., eds. **Ceramic processing
before firing**, New York, John Wiley, 1978. p.235-51.
- 68-PALIK, E.S. Specific surface area measurements on ceramic
powders. *Powder Technology*, 18(1):45-8, 1977.
- 69-PANDOLFELLI, V.C. **Aspectos da caracterização e processamento
do óxido de alumínio antes da sinterização.** São Carlos,
1984. (Dissertação de mestrado, Centro de Ciências e
Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos).
- 70-PASK, J.A. **Ceramic materials: processing-character-**

- properties. In: YEN, T.S. & PASK, J.A., eds. **Microstructure and properties of ceramic materials**. Beijing, Science, 1984. p.1-35.
- 71-PATRIC, W.T. & CUTLER, I.B. Grain growth in sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(10):541-42, 1965.
- 72-PINCUS, A.G. & SHIPLEY, L.E. The role of organic binders in ceramic processing. *Ceram. Ind. Mag.*, (4):106-9, 1969.
- 73-RAO, W.R. & CUTLER, I.B. Effect of iron oxide on the sintering kinetics of Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(11):588-93, 1973.
- 74-REED, J.S. & RUNK, R.B. Dry pressing. In: WANG, F.F.Y. ed. **Treatise on materials science and technology v.9: Ceramic fabrication processes**. New York, Academic, 1976. p.71-83.
- 75-ROCHA, J.C. **Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica**. Rio de Janeiro, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia).
- 76-RUMPF, H. & SCHUBERT, H. Adhesion forces in agglomeration process. In: ONODA, G.Y. & HENCH, L., eds. **Ceramic processing before firing**. New York, John Wiley, 1978. p.357-76.
- 77-SACKS, M.D. & TSENG, T.Y. Role of sodium citrate in aqueous

- milling of aluminum oxide. *J. Amer. Ceram. Soc.*,
66(4):242-47, 1983.
- 78-SHAW, N.J. & BROOK, R.J. Structure and grain coarsening during the sintering of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*,
69(2):107-10, 1986.
- 79-SPEARS, M.A. & EVANS, A.G. Microstructure development during final/intermediate stage sintering II: Grain and pore coarsening. *Acta Metall.* 30(5-8):1281-9, 1982.
- 80-SROLOVITZ, D.J.; GREY, G.S.; ANDERSON, M.P. Computer simulation of grain growth - V. Abnormal grain growth. *Acta Metall.* 33(12):2233-47, 1985.
- 81-THOMPSON, R.A. Mechanics of powder pressing: II, finite-element analysis of end-capping on pressed green powders. *Am. Ceram.Soc. Bull.* 60(2):244-7, 1981.
- 82-THUMMELER, F. & THOMMA, W. The sintering process. *Metall. Rev.*, (12):69-108, 1967.
- 83-UNDERWOOD, E.E. *Quantitative stereology*. Reading, Addison-Wesley, 1970.
- 84-VANDEGRAAF, M.A.C.G.; TERMAAT, J.H.H.; BURGRAAFF, A.J. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics. *J. Mater. Sci.*, 20(4):1407-18, 1985.

- 85-VOORT, G.P. van der. **Metalography - principles and practice**.
New York, Mac Graw-Hill, 1984.
- 86-VENKATARAMAN, K.S. Predicting the size distributions of
fine powders during comminution. **Adv. Ceram. Mater.**,
3(5):498-502, 1988.
- 87-WACHTMAN, J.B. Starting materials for advanced ceramics needs
and trends. **Ceram. Eng. Sci. Proc.** 6(9/10):1191-205, 1985.
- 88-WITTEMORE JR., O.J. Particle compaction. In: ONODA JR., G.Y.
& HENCH, L., eds. **Ceramic processing before firing**.
New York, John Wiley, 1978. p.343-55.
- 89-YAN, M.F. Microstrutural control in processing of eletronic
ceramics. **Mater. Sci. and Eng.**, 48(1):53-72, 1981.
- 90-YEH, T.S. & SACKS, M.D. Effect of particle size distribution
on the sintering of alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**,
71(12):C-484-7, 1988.
- 91-ZHAO, J. & HARNER, M.P. Sintering of ultra-high purity alumina
doped simultaneously with MgO and FeO. **J. Am. Ceram. Soc.**,
70(12):860-6, 1987.