

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

MARCIO BARRETO CARNEIRO

**DESENVOLVIMENTO DAS PLACAS DE Al_2O_3 DO FORNO DE
SINTERIZAÇÃO PROPULSOR E A COMPARAÇÃO DAS SUAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS COM AS DAS
PLACAS COMERCIAIS**

VOLTA REDONDA

2014

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DAS PLACAS DE Al_2O_3 DO FORNO DE
SINTERIZAÇÃO PROPULSOR E A COMPARAÇÃO DAS SUAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS COM AS DAS
PLACAS COMERCIAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Materiais do UNIFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre.

Aluno:

Marcio Barreto Carneiro

Orientador:

Prof.Dr. Bojan A. Marinkovic

VOLTA REDONDA

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

C289d Carneiro, Marcio Barreto.

Desenvolvimento das placas Al2O3 do forno de sinterização e a comparação das suas propriedades térmicas e mecânicas com as das placas comerciais. / Marcio Barreto Carneiro. - Volta Redonda: UniFOA, 2014.

107 p. : Il

Orientador(a): Prof. Dr. Bojan A. Marinkovic

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2014

1. Refratários - dissertação. 2. Placas Al2O3. 3. Testes de flexão. 4. Forno de sinterização. I. Marinkovic, Bojan A. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 669.142

FOLHA DE APROVAÇÃO

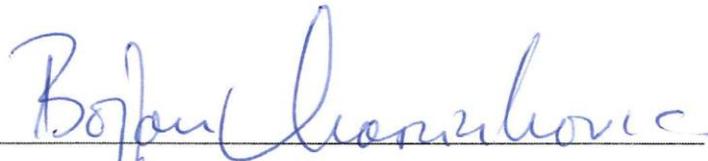
Aluno: Márcio Barreto Carneiro

**DESENVOLVIMENTO DAS PLACAS DE Al_2O_3 DO FORNO DE SINTERIZAÇÃO
PROPULSOR E A COMPARAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS COM AS DAS PLACAS COMERCIAIS**

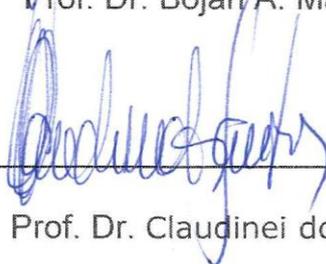
Orientador:

Prof. Dr. Bojan A. Marinkovic

Banca Examinadora



Prof. Dr. Bojan A. Marinkovic



Prof. Dr. Claudinei dos Santos



Prof. Dr. Antonio Mário Leal Martins Costa

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, minha esposa Izabel, meus filhos Nathália e Frederico, e netos, Arthur, João Lukas e Ana Luíza, pelo apoio durante o período de realização deste mestrado.

Em especial ao meu pai, Fábio Carneiro, pelo seu esforço e dedicação na formação de meu caráter e construção de meus valores, estimulando e apoiando meus sonhos e viabilizando esta importante conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Bojan A. Marinkovic que, com sua dedicação e competência, orientou e estimulou o desenvolvimento deste projeto e conseqüente crescimento pessoal.

Ao Prof. Dr. Claudinei Santos, por sua ajuda e participação, ao Prof. Dr. Roberto Magnago, pelo apoio e disponibilidade, e à Pesquisadora Dra. Lidija Mancic, por sua decisiva atuação na realização deste trabalho.

À Coordenação de Processos Químicos da INB, especialmente ao Engenheiro Reinaldo Gonzaga, por apoiar e incentivar o desenvolvimento deste mestrado.

Aos colegas da INB, Franciole Ezequiel, Rafael Durso, Ticiane Gomes e Arnaldo Olegário, pela colaboração e ajuda na elaboração desta dissertação.

Aos técnicos Ricardo e Dirceu, pelo apoio na utilização dos recursos do laboratório de ensaios mecânicos da UniFOA.

Aos colegas e mestres do curso de mestrado profissional em materiais do UNIFOA.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você,
menos o seu conhecimento.”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho i) foram verificadas as propriedades térmicas e mecânicas comumente adotadas pelas empresas que desenvolvem as placas de deslizamento refratárias, usadas em fornos de alta temperatura, ii) foi avaliada sua degradação durante o envelhecimento em condições reais de uso, iii) foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção deste componente no âmbito nacional visando-se a substituição das placas de deslizamento importadas por peças produzidas no Brasil.

As placas são utilizadas no forno de sinterização de pastilhas de UO_2 , trabalhando a temperaturas de até $1800^{\circ}C$ em atmosfera redutora de hidrogênio, alcançando estado de degradação acentuado após dois anos de operação.

De fundamental importância pela função de conduzir e guiar o material a ser sinterizado através do túnel de alta temperatura, são usadas 112 placas, que representam 0,5% em peso e 8% em valor do conjunto completo de refratários do forno. A aquisição destes materiais do fornecedor de origem alemã é um processo lento, podendo chegar a um prazo total de até três anos para recebimento, que envolve negociações comerciais e autorizações governamentais para utilização de materiais em aplicações na área nuclear.

As placas de deslizamento são fabricadas em $\alpha-Al_2O_3$, com 99,5% de pureza e densidade relativa $>85\%$.

A utilização da $\alpha-Al_2O_3$ está relacionada ao fato de ser um dos mais versáteis óxidos cerâmicos refratários e possuir propriedades físico-químicas adequadas à aplicação descrita.

Foi realizada pesquisa bibliográfica relacionada à tecnologia de sinterização do pó de alumina e aspectos que influenciam os resultados finais.

Foi feita caracterização do material virgem da empresa Degussa, para comparação dos valores das propriedades avaliadas com os fornecidos pelo fabricante, além da caracterização das placas de deslizamento envelhecidas, para buscar o entendimento do processo de degradação da $\alpha-Al_2O_3$ nas condições operacionais.

Foi desenvolvida metodologia para a obtenção da cerâmica monolítica de $\alpha-Al_2O_3$ e suas propriedades comparadas às propriedades macroestruturais, microestruturais, térmicas e mecânicas das placas de deslizamento comercialmente disponíveis.

Os efeitos das condições de preparação do pó sub-micrométrico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, do processo de consolidação por prensagem uniaxial, e das condições de sinterização, sobre as densidades verde e sinterizada, dilatação térmica, dureza, microestrutura, condutividade térmica e resistência à flexão foram analisados.

Palavras chaves: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sinterização, refratário, testes de flexão, análise de Weibull.

ABSTRACT

In this work i) were verified the thermal and mechanical properties commonly adopted by companies that develop refractory sliding plates, used in high temperature furnaces, ii) has been evaluated their degradation during aging in real conditions of use, iii) has been developed a methodology for obtaining this component at the national level aiming to replace the sliding plates by parts produced in Brazil.

Used in sintering UO_2 pellets furnace, working temperatures up to 1800°C in a reducing hydrogen atmosphere, reaching a state of severe degradation after two years of operation.

Of fundamental importance for the function of conducting and guiding the material to be sintered through the high-temperature tunnel, 112 plates are used, representing 0.5% in weight and 8% in value of the full set of furnace refractories. The acquisition of the German supplier is a slow process, reaching a total period of up to three years for receiving, involving trade negotiations and government authorization for use of materials for applications in the nuclear area.

The sliding plates are made of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with 99.5% purity and relative density $>85.3\%$.

The use of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is related to be one of the most versatile refractory ceramic oxides and possess the appropriate physicochemical properties for the described application.

Literature related to the sintering of alumina powder technology and aspects that influence the final results was performed.

A characterization of the virgin material was made to compare the values of the properties evaluated with those supplied by the manufacturer, in addition to the characterization of aged sliding plates, to seek the understanding of the degradation process of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the operating conditions.

Methodology has been developed for obtaining the monolithic ceramic of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and their properties compared to macrostructural, microstructural, mechanical and thermal properties of the sliding plates commercially available.

The effect of preparation conditions of the sub-micrometer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder, on the consolidation by uniaxial pressing process, and sintering conditions, on the green

and sintered densities, thermal expansion, hardness, microstructure, thermal conductivity and flexural strength were evaluated.

Keywords: α -Al₂O₃, sintering, refractory, flexural strength, Weibull analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Desenho esquemático. Adaptado dos desenhos do fabricante Degussa.
- Figura 2 – Curva de temperatura. Adaptado do manual do fabricante.
- Figura 3 – Naveta de molibdênio com pastilhas de UO_2 .
- Figura 4 – Corte transversal esquemático do forno. Adaptado do projeto do fabricante.
- Figura 5 – Placa de deslizamento de α - Al_2O_3 .
- Figura 6 – a) Termograma da lateral do forno e b) Termograma do fundo do forno. Ambos da região da zona de sinterização.
- Figura 7 – Taxa de retração linear (a) e retração linear (b) em função da temperatura. Adaptado de Li, J.G. et al., [2].
- Figura 8 – Densidade relativa em função da temperatura de sinterização. Adaptado de Li, J.G. et al., [2].
- Figura 9 – Gráfico da densidade relativa verde e pressão de compactação. Retirado de Daguano, J. K. M. F. et al., [4].
- Figura 10 – Gráfico da densidade relativa e pressão de compactação. Retirado de Daguano, J. K. M. F. et al., [4].
- Figura 11 – Gráfico da dureza (HV) e (HK) em relação à carga aplicada (kg). Adaptado de Auerkari, P., [5].
- Figura 12 – Densidade relativa e tamanho de grão de amostras sinterizadas entre 1300°C e 1700°C. ρ_v é a densidade a verde. Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].
- Figura 13 – Resultados da dureza Vickers (HV1) em função da porosidade. Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].
- Figura 14 – Gráfico da resistência à flexão em quatro pontos em relação à porosidade. Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].
- Figura 15 – Variação da densidade em função da pressão e concentração do aditivo de compactação após sinterização a 1600°C por 3 horas. Retirado de Castanho, S. [10].
- Figura 16 – Comparação das resistências à flexão em relação à densidade da alumina. Retirado de Hammond, V. et al., [11].
- Figura 17 – Diagrama esquemático do processo de retificação. Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12]

- Figura 18 – Rugosidade superficial em função da profundidade de corte.
Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].
- Figura 19 – Média de resistência em função da profundidade de corte.
Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].
- Figura 20 – Módulo de weibull em função da profundidade de corte.
Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].
- Figura 21 – Condutividade Térmica à temperatura ambiente em relação à porosidade. Adaptado de Gonzales, E. J. et al., [14].
- Figura 22 – Condutividade térmica em relação à temperatura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com densidade relativa $\geq 98\%$. Retirado de Munro, R.G., [3].
- Figura 23 – Amostras virgem (peça 3) e envelhecidas (peças 1 e 2).
- Figura 24 – Placa de deslizamento envelhecida (a) e posição de trabalho (b).
Adaptado do projeto do fabricante.
- Figura 25 – Corpos de prova 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.
- Figura 26 – Amostra para ensaio de condutividade térmica.
- Figura 27 – Corpos de prova Tipo B para determinação da resistência à flexão.
- Figura 28 – Deformação térmica em relação à temperatura da amostra virgem.
- Figura 29 – Deformação térmica em relação à temperatura da amostra envelhecida.
- Figura 30 – Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 virgem.
- Figura 31 – Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior.
- Figura 32 – Microanálise por EDS da amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior (a) e o espectro de raios X (b).
- Figura 33 – Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.
- Figura 34 – Imagem de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.
- Figura 35 – Imagem de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.
- Figura 36 – Microanálise por EDS da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura (a) e o espectro de raios-X do ponto 2 (b).
- Figura 37 – Difractogramas amostras virgem (a) e envelhecida (b)
- Figura 38 – Gráfico dos parâmetros de Weibull da amostra do material comercial virgem.
- Figura 39 – Resistência característica em relação à probabilidade de sobrevivência da amostra virgem.
- Figura 40 – Rugosidade de uma placa virgem (a) e de amostra envelhecida (b).

Figura 41 – Curva $\Delta L/L_0$ (deformação térmica) versus temperatura até 1500°C no aquecimento e resfriamento, da amostra 2S.

Figura 42 – Deformação térmica em relação à temperatura da amostra 2.4.

Figura 43 – Microestrutura da amostra 2.4, (a) com aumento de 500x e (b) com aumento de 15000x.

Figura 44 – Difratoograma da amostra desenvolvida 2.4.

Figura 45 – Rugosidade da amostra 2.4 como sinterizada.

Figura 46 – Gráfico da condutividade térmica em relação à temperatura da amostra 2.4.

Figura 47 – Gráfico dos parâmetros de Weibull das amostras desenvolvidas.

Figura 48 – Resistência característica em relação à probabilidade de sobrevivência das amostras desenvolvidas.

Figura 49 – Resistência da alumina em relação porosidade (a) e resistência em relação ao tamanho de grão do BeO (b)

Figura 50 – Compilação de dados de resistência à flexão em função do tamanho de grão da alumina.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Painel de comando dos gases de controle da atmosfera.
- Tabela 2 – Propriedades da placa de deslizamento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Tabela 3 – Propriedades da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizada e redução dos valores a alta temperatura. Adaptada de Munro, R.G., [3].
- Tabela 4 – Comparação de valores de dureza obtidos na literatura.
- Tabela 5 – Resultados de densidade verde e sinterizada, em relação à pressão. Adaptado de Camargo, A. C., [9].
- Tabela 6 – Densidade em relação à temperatura e tempo de sinterização. Adaptado de Castanho, S. [10].
- Tabela 7 – Resultados de prensagem e sinterização da literatura pesquisada.
- Tabela 8 – Rugosidade, resistência média e módulo de Weibull com diferentes parâmetros de retificação. Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].
- Tabela 9 – Composição química do pó CT3000SG.
- Tabela 10 – Dimensões das amostras para condutividade térmica.
- Tabela 11 – Densidade das amostras virgem e envelhecidas.
- Tabela 12 – Microdureza Vickers da amostra de material virgem.
- Tabela 13 – Coeficiente de expansão térmica nas temperaturas 100, 500 e 1000°C (1/°C).
- Tabela 14 – Densidade relativa das amostras 1PS, 2PS, 1S e 2S.
- Tabela 15 – Densidade relativa das amostras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.
- Tabela 16 – Resultados de microdureza Vickers da amostra 2.4.
- Tabela 17 – Resultados de densidade verde das amostras para flexão.
- Tabela 18 – Resultados de densidade sinterizada das amostras para flexão.
- Tabela 19 – Densidade sinterizada pelo método de Arquimedes da amostra 12.
- Tabela 20 – Resultados de microdureza Vickers da amostra 12/2.
- Tabela 21 – Comparação dos resultados das caracterizações das amostras virgem, envelhecida e desenvolvida com as informações do catálogo do fabricante.

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	IV
1.0 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Descrição do Forno.....	17
1.2 Operação do Forno.....	21
1.3 Isolamento Térmico e Refratários.....	22
1.4 Inspeção Preditiva por Termografia.....	27
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.0 OBJETIVOS.....	50
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Caracterização dos Materiais Comerciais.....	53
4.1.1 Densidade Aparente e Densidade Relativa.....	53
4.1.2 Ensaio de Microdureza.....	53
4.1.3 Ensaio de Dilatometria.....	54
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.1.5 Difração de Raios X.....	55
4.1.6 Resistência à Flexão.....	55
4.1.7 Rugosidade - Acabamento Superficial.....	58
4.2 Desenvolvimento de Cerâmica Monolítica de α -Al ₂ O ₃	58
4.2.1 Verificação da Sinterabilidade do Pó de α -Al ₂ O ₃	58
4.2.2 Amostras desenvolvidas para avaliação da preparação do pó e influência na consolidação e sinterização.....	59
4.2.3 Amostras desenvolvidas para Ensaios de Flexão.....	62

5.0	RESULTADOS.....	64
5.1	Resultados da Caracterização dos Materiais Comerciais.....	64
5.1.1	Densidade das amostras virgem e envelhecida.....	64
5.1.2	Ensaio de Microdureza.....	64
5.1.3	Ensaio de Dilatometria.....	65
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
5.1.5	Difração de Raios X.....	72
5.1.6	Resistência à Flexão.....	74
5.1.7	Rugosidade - Acabamento Superficial.....	76
5.2	Resultados dos Ensaios das Cerâmicas Desenvolvidas.....	78
5.2.1	Resultados do Teste de Sinterabilidade.....	78
5.2.2	Resultados das avaliações da preparação do pó e influência na compactação e sinterização.....	79
5.2.3	Resultados de Densidade, Dureza e Resistência à Flexão da cerâmica desenvolvida.....	85
6.0	DISCUSSÕES.....	92
7.0	CONCLUSÕES.....	101
8.0	REFERÊNCIAS.....	105

1.0 INTRODUÇÃO

O forno de sinterização contínuo de pastilhas de UO_2 (dióxido de urânio), do tipo propulsor, constitui-se de um canal dividido em zonas de propulsão, pré-sinterização, sinterização, resfriamento e descarga. A temperatura é de até $900^\circ C$ na zona de pré-sinterização, alcançando $1800^\circ C$ na zona de sinterização, no qual se introduz hidrogênio em contra corrente. A Figura 1 mostra desenho esquemático.

1.1 DESCRIÇÃO DO FORNO

A carcaça compõe-se de um cilindro fabricado em chapas de aço carbono DIN Rst 37-2 soldado à prova de gás (estanque). Duas tampas superiores móveis parafusadas permitem a montagem e desmontagem dos elementos de aquecimento, do isolamento térmico e dos refratários, das zonas de pré-sinterização e de sinterização.

Na carcaça encontram-se as seguintes conexões:

- 5 bocais para a montagem dos termoelementos W/Re (Tungstênio/Rênio) da zona de sinterização.
- 2 bocais para a montagem dos termoelementos de Ni/Cr (Níquel/Cromo) da zona de pré-sinterização.
- 3 bocais para visores para medições óticas de temperatura.
- 4 bocais resfriados por água para a passagem da alimentação elétrica da zona de sinterização.
- 1 bocal para passagem da alimentação elétrica da zona de pré-sinterização.

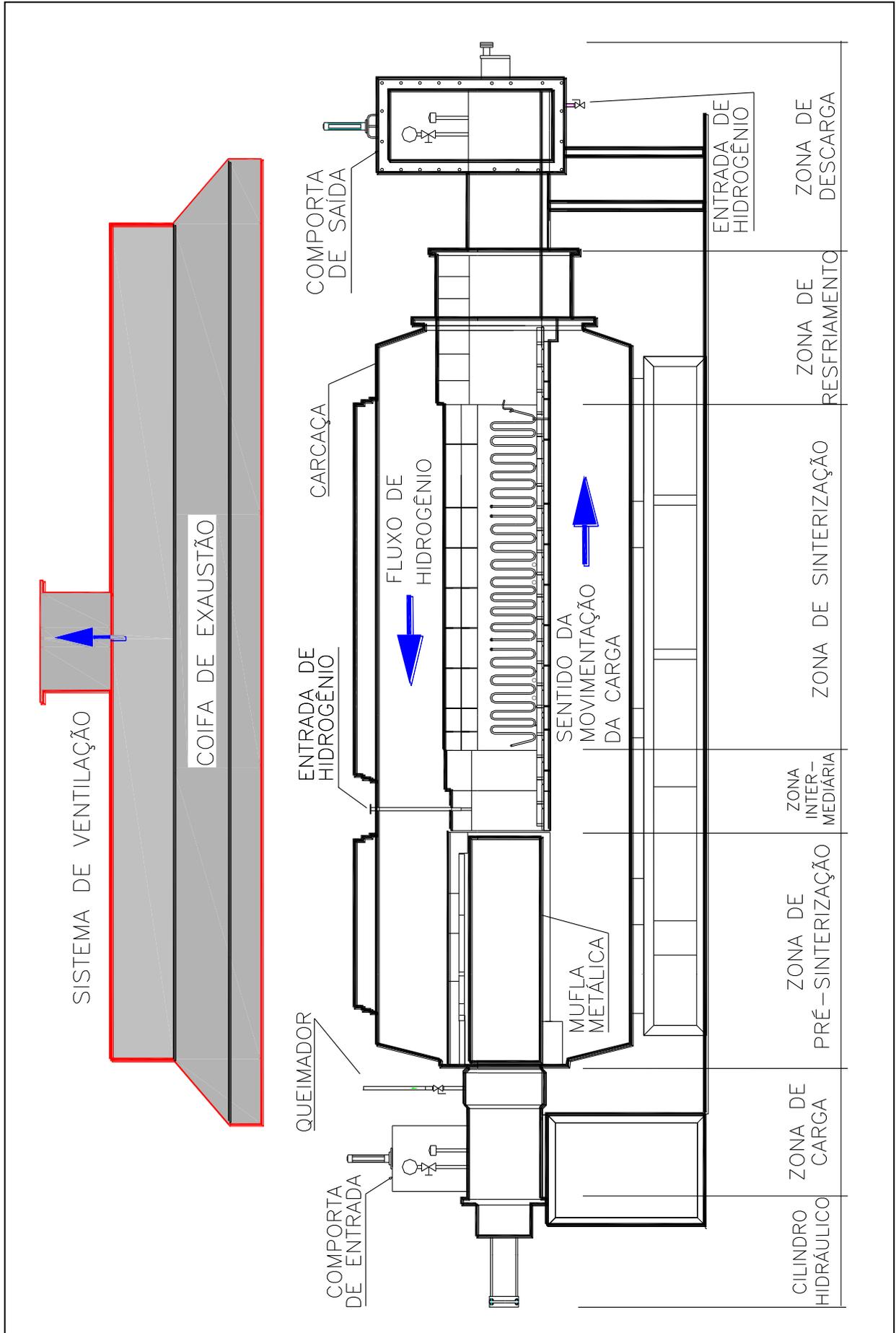


Figura 1. Desenho esquemático. Adaptado dos desenhos do fabricante Degussa.

Os elementos de aquecimento da zona de sinterização são compostos de um feixe de arame de molibdênio, em laçadas, suspensos em ganchos de molibdênio, lateralmente à direita e à esquerda do canal. As conexões elétricas dos elementos de molibdênio são peças maciças de cobre, resfriadas por água. Por dentro são presos os elementos de molibdênio e externamente são conectados os barramentos para o transformador. As conexões elétricas recebem uma tubulação de gás próprio, para evitar a corrosão da parte fria do elemento de aquecimento.

A alimentação elétrica é feita por meio de três tiristores monofásicos, com potência de 40 kVA cada. A regulação de temperatura é feita por um regulador (controlador) PID com três canais, escala de 0 até 2.320°C, para termoelementos de W/Re (Tungstênio/Rênio), com segurança contra o superaquecimento por ruptura do termoelemento, equipado com amperímetro, voltímetro e registrador gráfico digital.

O aquecimento da zona de pré-sinterização é composto por elementos de aquecimento de fio de Ni/Cr, conformado em espiral e encaixado em canaletas do refratário. A regulação da temperatura é feita por controladores com escala de 20 até 1.000°C para termoelementos de NiCr-Ni, igualmente com segurança contra o superaquecimento e ruptura do termoelemento.

A zona de propulsão é composta pelo canal de entrada, de forma retangular, equipada com porta e comporta acionadas por cilindros pneumáticos, feitos em chapas de aço carbono, cujo conjunto é montado de forma estanque na carcaça do forno, e do dispositivo de transporte que é um conjunto hidráulico composto por motor elétrico, bomba hidráulica, válvulas direcionais e de controle de vazão, para acionamento do cilindro hidráulico, acoplado ao canal de entrada. A velocidade de avanço da carga é regulada através da válvula de controle de vazão para o cilindro hidráulico. O sinal para o solenóide da válvula direcional aciona a movimentação da carga. Uma válvula limitadora de pressão evita a destruição do canal ou das navetas quando estas, por exemplo, prendem no interior do forno, pois o acionamento é interrompido quando a pressão selecionada é ultrapassada.

As zonas de resfriamento e descarga são compostas do canal de resfriamento com dispositivo de vigas de elevação, de formato retangular, possui na

parte externa serpentina de água para a refrigeração. Na soleira está o dispositivo de transporte por vigas de elevação, para a descarga das navetas. Cada naveta que deixa a zona de alta temperatura, passa diante de uma fotocélula, a qual aciona o dispositivo de vigas de elevação, transportando as navetas pelo canal de resfriamento. Comporta e porta, acionadas por cilindros pneumáticos, são utilizadas na câmara de saída.

O forno é equipado com um painel de comando que controla pressão e fluxo dos gases de controle da atmosfera, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Painel de comando dos gases de controle da atmosfera.

Válvulas reguladoras de pressão	H ₂	entrada 3,5 bar	saída 3,0 bar
	N ₂	entrada 7,0 bar	saída 2,0 bar
	Argônio	entrada 5,0 bar	saída 3,0 bar
	GLP (queimadores)	entrada 1,3 bar	saída 100 mbar
Válvulas redutoras de pressão	Repressurização	100 mbar	
	Alimentação do forno	80 mbar	
Rotâmetros	Entrada de gás do teto	0,5 Nm ³ /h	
	Entrada da câmara de saída	5 Nm ³ /h	
	Entrada de força	2 Nm ³ /h	
	Entrada pelo umidificador	1 Nm ³ /h	

O forno é equipado ainda com um painel de água de resfriamento, alimentado por bomba centrífuga, com sistema de emergência alimentado por gerador diesel. Antes da entrada na tubulação de distribuição, a pressão da água é reduzida de 5,0 para 3,0 bar, e encaminhada aos diferentes circuitos de refrigeração (carcaça,

tampas, câmaras de entrada e saída, visores de medição, conexões elétricas e luvas dos termoelementos). A água percorre um circuito fechado, sendo recuperada no sistema de água de refrigeração. O consumo de água de refrigeração é de cerca de 5,0 m³/h para uma diferença de temperatura entre entrada e saída de aproximadamente 30°C.

1.2 OPERAÇÃO DO FORNO

A cada início de operação, todas as tubulações de gases, as portas e comportas, e a carcaça do forno são submetidos a teste de estanqueidade. Para isso é usado nitrogênio ou argônio, a uma pressão de 20 mbar. Se a pressão do sistema, com todas as saídas fechadas, cair de 20 para 10 mbar em tempo menor que 15 minutos, o forno é considerado estanque. Possíveis vazamentos são detectados realizando-se teste de bolha em conexões e em outros pontos passíveis de vazamento. Após aprovação no teste de estanqueidade, é iniciada a rampa de aquecimento e purga com nitrogênio, até atingir 300°C. Para elevação de temperatura acima deste valor, a chama piloto do queimador da saída de gases é ligada, para a admissão de hidrogênio e liberação do aquecimento até a temperatura de operação, normalmente de 1750°C. A curva de temperatura do forno é mostrada na Figura 2.

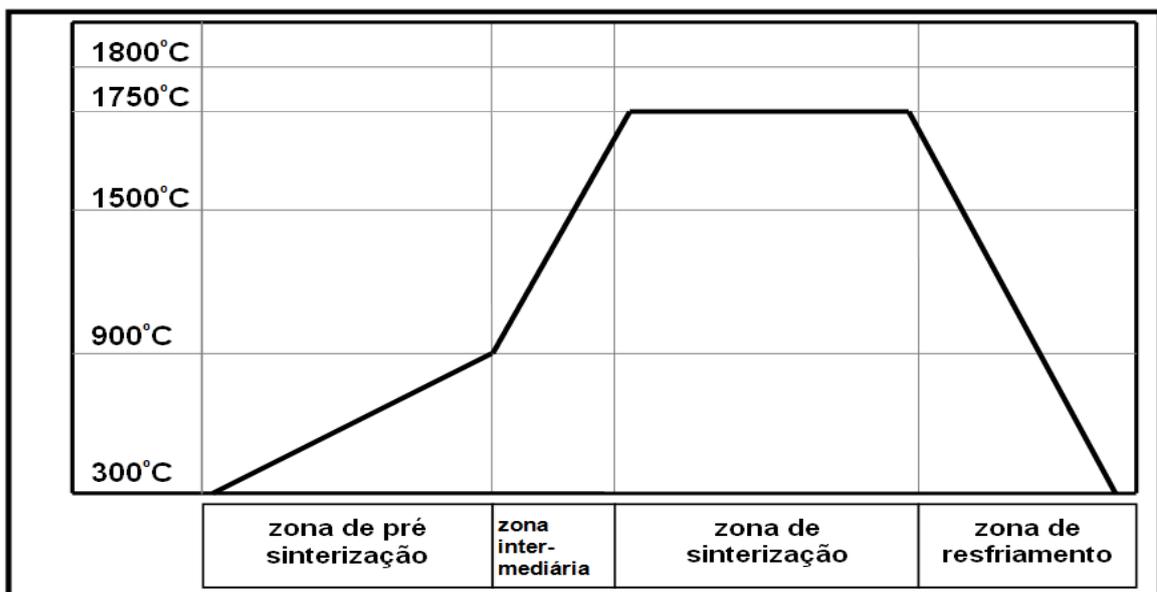


Figura 2. Curva de temperatura. Adaptado do manual do fabricante.

A pressão interna do forno é monitorada pelo controlador lógico programável, que recebe sinal de um transdutor de pressão, cuja finalidade é garantir que a pressão interna fique sempre positiva, evitando a entrada de oxigênio. Se a pressão do forno cair abaixo de 4,0 mbar, abre-se a válvula solenóide da linha de repressurização e soa um alarme. Se a pressão cair abaixo de 2,0 mbar, fecha-se a válvula solenóide de entrada de H_2 e abre-se a válvula solenóide de N_2 /Argônio, desliga as resistências, interrompe-se a movimentação da carga e soa um alarme.

Para promover a pirólise e evitar o acúmulo de flúor nas paredes do forno, o hidrogênio é injetado umedecido, para o que, o mesmo é borbulhado em um vaso com água desmineralizada. O teor de flúor das pastilhas reduz-se para menos de 10 ppm.

As pastilhas verdes de UO_2 são carregadas em navetas de molibdênio, mostrada na Figura 3, e colocadas na esteira de transporte que interliga a prensa com o forno de sinterização. Um sensor de posição informa o controlador lógico programável que há naveta disponível a ser alimentada, que libera sinal para abertura da válvula solenóide de avanço do empurrador hidráulico.

O forno é mantido aquecido, mesmo durante os intervalos entre as campanhas de produção, com temperatura reduzida, de aproximadamente $1000^\circ C$, mantendo-se a pressão interna positiva entre 5,0 e 10,0 mbar, através da regulação da alimentação de gás de proteção, com os registros de saída fechados.

1.3 ISOLAMENTO TÉRMICO E REFRATÁRIOS

A isolamento térmica, instalada entre a câmara de aquecimento e a carcaça do forno, compõe-se, em parte, de pó de óxido de alumínio com 99% de pureza e tamanho de grão até 0,5 mm, de refratários isolantes com 99% de Al_2O_3 e 0,4% de SiO_2 com $3,03 \text{ g/cm}^3$ de densidade aparente e de fibra de óxido de alumínio com 97% Al_2O_3 e 3% de SiO_2 , $0,08 \text{ g/cm}^3$ de densidade aparente. As elevadas características isolantes dessas camadas asseguram uniformidade de temperatura por todo o volume aquecido.

As zonas de pré-sinterização e de sinterização são formadas por elementos cerâmicos refratários, de alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Estes elementos são montados de forma a compensarem a dilatação térmica. A alumina permite um deslizamento fácil e suave das navetas de molibdênio, mostrada na Figura 3.



Figura 3. Naveta de molibdênio com pastilhas de UO_2 .

O emprego dessa cerâmica, quimicamente pura, evita a contaminação da atmosfera do forno. Uma mufla metálica na zona de pré-sinterização evita que aditivos ligantes de compressão das pastilhas, que são volatilizados nesta zona, precipitem-se sobre os elementos de aquecimento, destruindo-os. Estes gases são arrastados para fora do canal pelo fluxo de hidrogênio e queimados.

O revestimento refratário trabalha em condições críticas, especialmente as *placas de deslizamento*, que fazem parte da soleira e guias laterais por onde são empurradas as navetas de molibdênio contendo as pastilhas de UO_2 , através da zona de sinterização.

Os refratários do forno são compostos dos conjuntos das zonas de pré-sinterização, intermediária, de sinterização, de resfriamento e da base do canal do forno.

O túnel de alta temperatura (zona de sinterização), objeto do trabalho, é composto por diversos conjuntos de peças fabricadas em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 99,5% de

pureza, como as placas de deslizamento, que possuem no mínimo 85,3% da densidade teórica da alumina, a maior entre todo o refratário do forno, as bases das placas de deslizamento, as bases das paredes laterais, as paredes laterais e o teto, com 80% da densidade teórica da alumina, e os apoios e suportes, que por trabalharem mais afastados da zona de alta temperatura, são confeccionados de α - Al_2O_3 com 98,5% de pureza, envolvidos com camadas de tijolos, areia e fibra de isolamento térmico, todos de alumina, de forma que a carcaça do forno tenha sua integridade preservada, protegida ainda pelas serpentinas de refrigeração, conforme Figura 4.

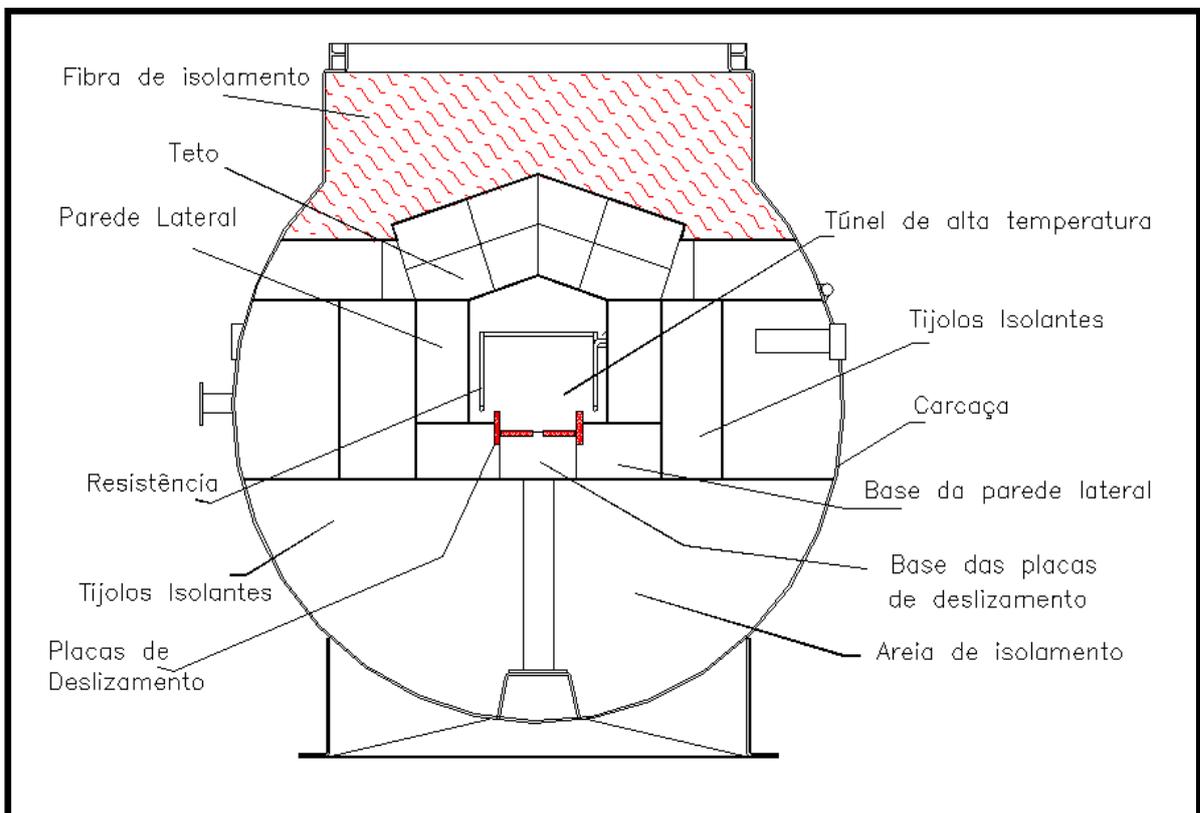


Figura 4. Corte transversal esquemático do forno. Adaptado do projeto do fabricante.

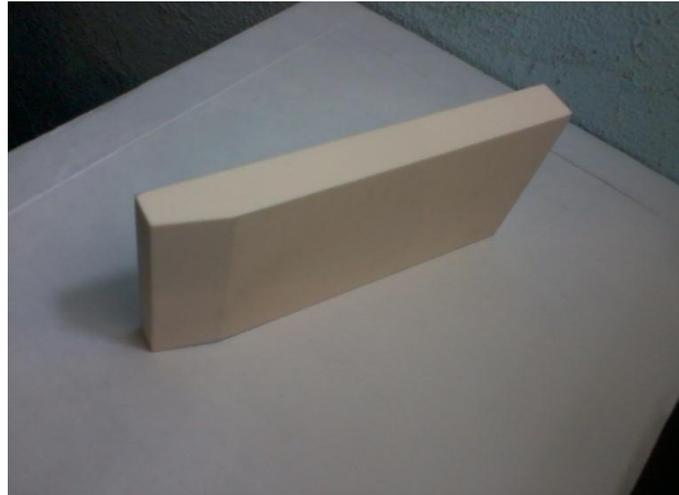
Segundo informações do fabricante Degussa, a placa de deslizamento de alumina mostrada na Figura 5 (a) tem as propriedades mostradas na Tabela 2 e dimensões e acabamento mostrados na Figura 5 (b).

Tabela 2. Propriedades das placas de deslizamento.
Adaptado do catálogo do fabricante.

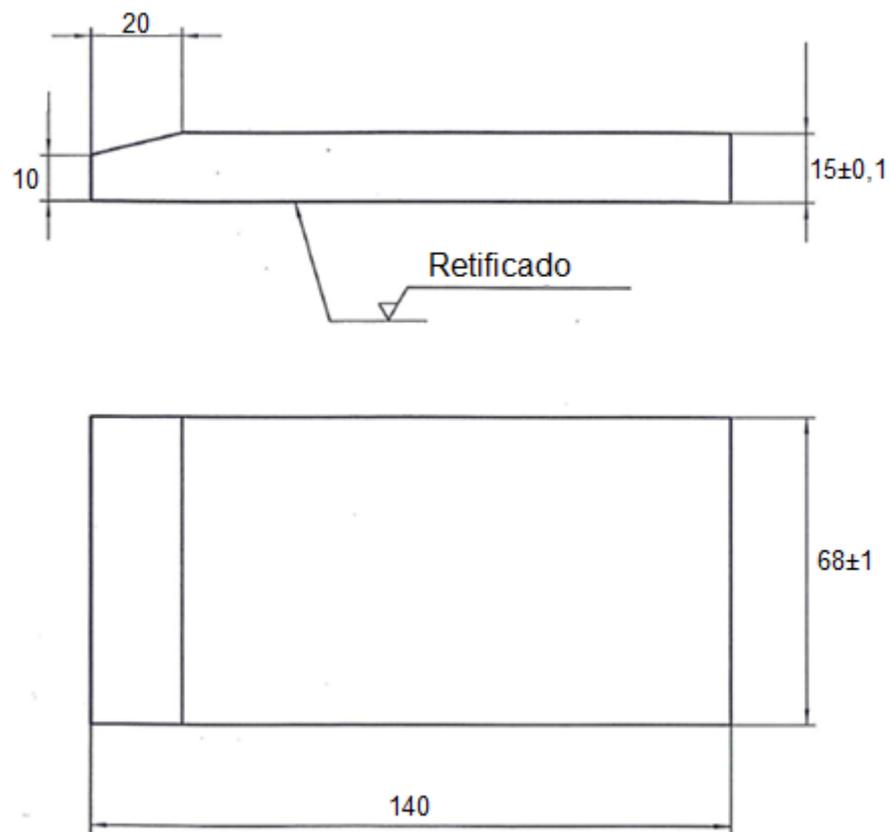
Componente principal	Al ₂ O ₃	
Pureza	>99,5 % peso	
Densidade	> 3,4 g/cm ³	
Porosidade aberta	≤ 5% Vol.	
Tamanho médio da partícula	40 μm	
Limite de resistência trativa por flexão	150 MPa (DIN EN 843-1)	
Resistência à compressão por flexão	1000 MPa	
Temperatura máxima de uso no ar	1950°C	
Coeficiente de expansão térmica linear	8,2 x10 ⁻⁶ /K (20 – 1000°C)	
Coeficiente de condutividade térmica	20°C	27,8 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
	1000°C	5,5 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
	1500°C	4,5 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Todo o projeto do forno e do revestimento, as especificações e o fornecimento dos materiais são da empresa fabricante Degussa, de origem alemã.

Dos conjuntos de refratários, as placas de deslizamento, conforme Figura 5, são as peças de maior custo do forno, em função da pureza da alumina, da homogeneidade da microestrutura, das propriedades térmicas e mecânicas elevadas e do acabamento superficial retificado. Peças de grande importância, pelo fato de terem a função de conduzir e guiar as navetas contendo as pastilhas de UO₂ a serem sinterizadas, durante a passagem pelo principal segmento do forno, a zona de sinterização, e estarem expostas a temperaturas de até 1800°C.



(a)



(b)

Figura 5. a) Placa de deslizamento de α - Al_2O_3 e b) Dimensões (mm) e acabamento.

As campanhas de produção de pastilhas de UO_2 sinterizadas são de aproximadamente quatro meses cada, com intervalos livres que variam entre dois e três meses. Após dois anos de operação, as placas de deslizamento e paredes

laterais, principalmente, alcançam estado de degradação acentuado, exigindo substituição completa do túnel de alta temperatura.

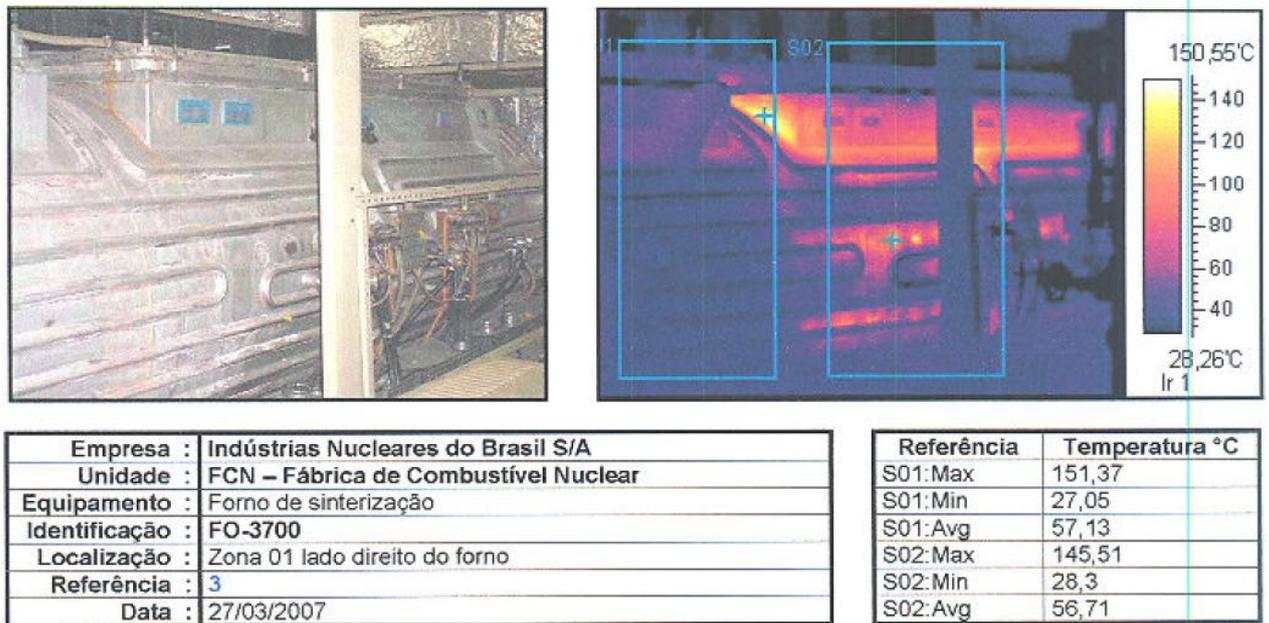
1.4 INSPEÇÃO PREDITIVA POR TERMOGRAFIA

O objetivo da inspeção por termografia é verificar o comportamento térmico dos refratários e isolamentos térmicos durante o processo produtivo, e garantir a integridade da carcaça do forno.

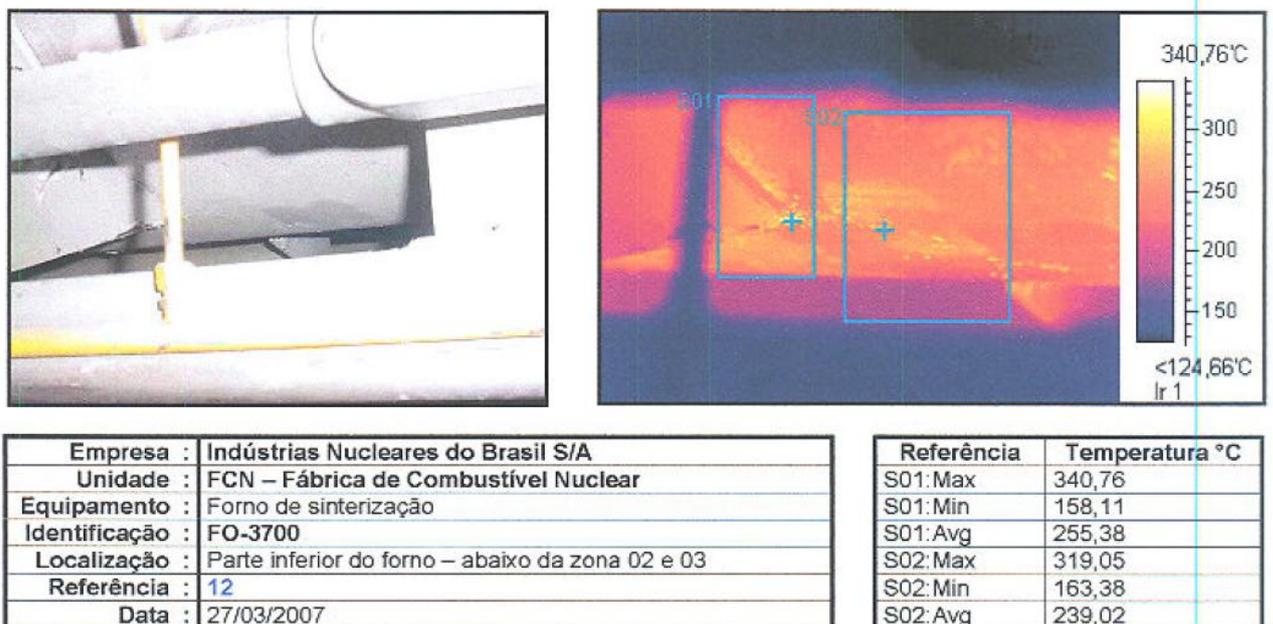
Com a utilização de uma câmera termográfica são feitas fotografias da energia térmica de toda a superfície do forno, que irradiam energia sob a forma de raios infravermelhos. Por meio da diferença de temperaturas são identificadas as áreas com possibilidade de ocorrência de problemas, através da imagem térmica.

Nos relatórios da inspeção termográfica constam informações e imagens térmicas gravadas com o forno em operação, visto nas Figuras 6 a e b, indicando temperaturas de 150°C e 340°C respectivamente, que justificam a preparação e programação para interrupção da operação, e intervenção de manutenção preventiva. Pontos com temperatura fora dos padrões aceitáveis ou com valores maiores em comparação a inspeções anteriores indicam problemas no refratário ou isolamento térmico, com possibilidade de agravamento com o tempo, podendo ocasionar danos à carcaça, e a necessidade de substituição dos refratários e isolamentos térmicos.

As causas de pontos quentes na carcaça podem ser alterações de posicionamento de uma ou mais peças do refratário e/ou isolamento, ou a degradação dos materiais.



(a)



(b)

Figura 6. a) Termograma da lateral do forno e b) Termograma do fundo do forno. Ambos da região da zona de sinterização.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui uma combinação de propriedades físico-químicas tais como estabilidade térmica (temperatura de fusão alta), dureza e resistência à fratura altas, retenção da resistência mecânica a temperaturas elevadas, resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos, resistividade elétrica e térmica altas, que a determina como uma das cerâmicas estruturais mais utilizadas. Estas características estão relacionadas com a tecnologia de sinterização do pó de alumina e dependem fortemente da microestrutura resultante após a sinterização.

O conhecimento do desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização é fundamental quando se busca alcançar uma determinada performance do material. A sinterização é a etapa essencial para a densificação dos materiais cerâmicos, uma vez que nesta etapa são definidas suas propriedades finais.

Zeng, W. et al., [1] estudaram a cinética da sinterização do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrando que o início da sinterização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, microparticulada ou nanoparticulada, é controlada pela difusão através dos contornos de grão. Esta cinética da sinterização permanece até 0,77 da densidade teórica, enquanto o crescimento de grão domina o estágio posterior da densificação. Se a densificação do corpo verde durante o processo de sinterização é controlada pela difusão pela rede cristalina ou difusão pelo contorno de grão no estágio inicial da sinterização, a relação entre a taxa de retração linear ($\Delta L/L_0$) do corpo verde e tempo (t) pode ser expressa como: (Zeng, W. et al., [1])

$$\Delta L/L_0 = (K\gamma a^3 D/kTr^p)^m t^m \quad \text{Eq. (1)}$$

$\Delta L/L_0$ é a taxa de retração linear, D é o coeficiente de auto-difusão, γ é a energia superficial, r é o raio da partícula, a^3 é o volume de vacâncias, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e t é o tempo. K, p e m são constantes cujos valores são determinados por diferentes mecanismos e condições.

Ajustando dados experimentais com Eq. (1), os mecanismos de sinterização no estágio inicial podem ser determinados. A relação entre a densidade relativa ρ da

amostra e a densidade relativa ρ_g do corpo verde e a taxa de retração linear $\Delta L/L_0$ da amostra pode ser expressa como: (Zeng, W. et al., [1])

$$\rho = \rho_g / (1 - \Delta L/L_0)^3 \quad \text{Eq. (2)}$$

Li, J.G. et al., [2] estudaram a cinética da sinterização do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com partículas com diâmetro médio de 10 nm, com taxa constante de aquecimento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), Figura 7. De acordo com seus resultados a densificação do corpo verde ocorre principalmente entre 1200 e 1400°C, enquanto a máxima taxa de retração ($3,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ocorre em torno de 1350°C e decresce acima desta temperatura. A densidade relativa da amostra na taxa máxima de retração pode ser calculada como 77,58%.

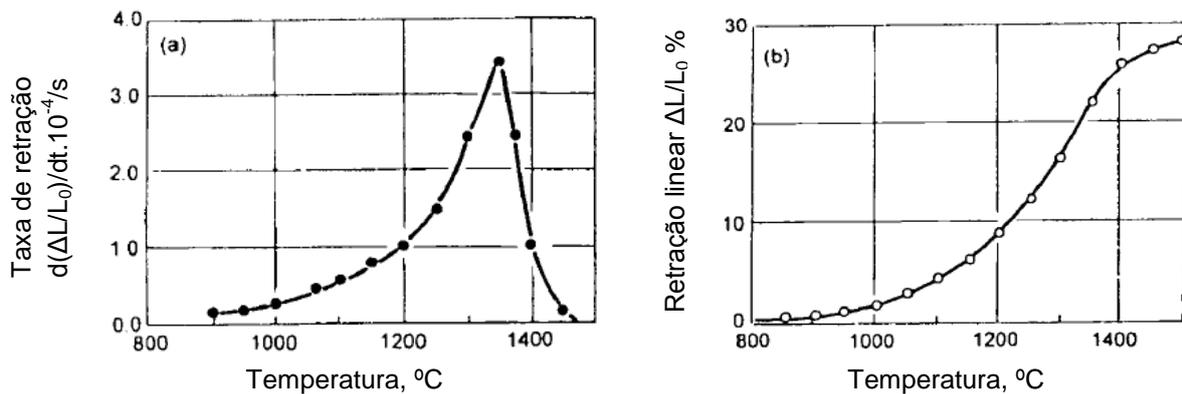


Figura 7. Taxa de retração linear (a) e retração linear (b) em função da temperatura. Adaptado de Li, J.G. et al., [2].

Estes autores determinaram ainda a relação entre densidade relativa da amostra e a temperatura de sinterização em condições convencionais de sinterização, resultados mostrados na Figura 8, onde pode ser visto que a amostra é densificada principalmente na faixa de temperatura de 1000°C a 1350°C, e densidades até 98,85% após sinterização convencional a 1400°C por 2 horas.

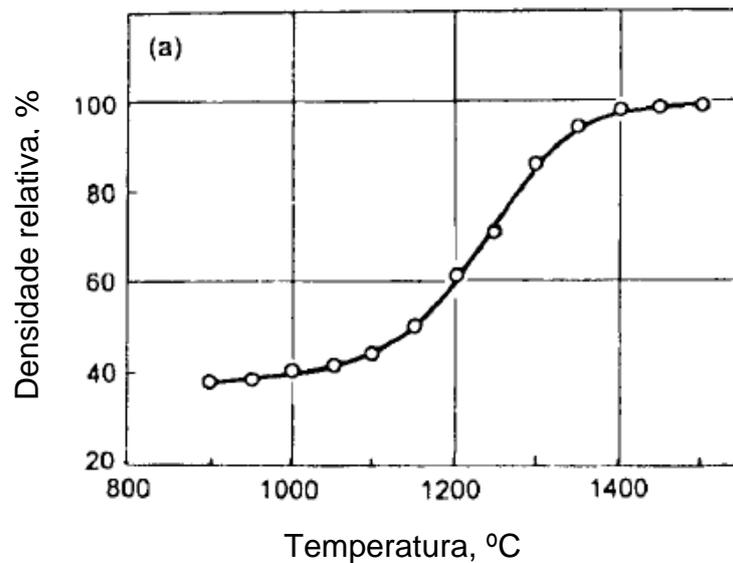


Figura 8. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização.

Adaptado de Li, J.G. et al., [2].

Outra contribuição relevante para nosso estudo, realizada por Munro, R.G., [3] apresenta resultados de uma avaliação de propriedades físicas em função de temperatura para uma especificação particular de alumina sinterizada, como a fração de massa de $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,995$, densidade relativa ($\rho/\rho_{\text{teórica}}$) $\geq 0,98$ e tamanho de grão nominal de 5 μm .

As propriedades consideradas incluem cristalográficas, módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson, módulo volumétrico, resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de Weibull, resistência à tração, dureza, tenacidade à fratura, taxa de fluência, energia de ativação de fluência, coeficiente de fricção, ponto de fusão, calor específico, condutividade térmica, e difusividade térmica.

O trabalho produziu um coerente, consistente e compreensivo conjunto de valores representativos das propriedades de uma única especificação de alumina na faixa de temperaturas de 20°C a 1500°C. Na Tabela 3, valores de algumas destas propriedades e a redução a altas temperaturas.

Tabela 3. Propriedades da α -Al₂O₃ sinterizada e redução dos valores a alta temperatura. Adaptada de Munro, R.G., [3].

TEMPERATURA (°C)							
Propriedade	20	500	1000	1200	1400	1500	Redução
Densidade (g/cm ³)	3,984	3,943	3,891	3,868	3,845	3,834	-
Dureza Vickers 1 kg (GPa)	15	8,5	4,6	3,7	2,9	2,5	83%
Expansão térmica de 0°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,6	7,1	8,1	8,3	8,5	8,6	-
Condutividade térmica (WK ⁻¹ m ⁻¹)	33	11,4	7,2	6,7	6,3	6,2	81%
Resistência característica (MPa)	395	390	360	310	210	125	68%
Módulo de Weibull	11	11	11	11	11	11	-

Num outro estudo relevante, Daguano, J. K. M. F. et al., [4] estudaram o efeito da pressão de compactação de pós comerciais de α -Al₂O₃ sobre sinterização e avaliaram as características e o comportamento dos compactos prensados com diferentes pressões de compactação. Os compactos foram sinterizados a 1450 e 1550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 120 minutos, sendo usada alumina com tamanho de partículas médio de 0,4 μ m prensada uniaxialmente a 93MPa, 124MPa e 155MPa, além da prensagem isostática a 300MPa. Os resultados da densidade verde são mostrados na Figura 9.

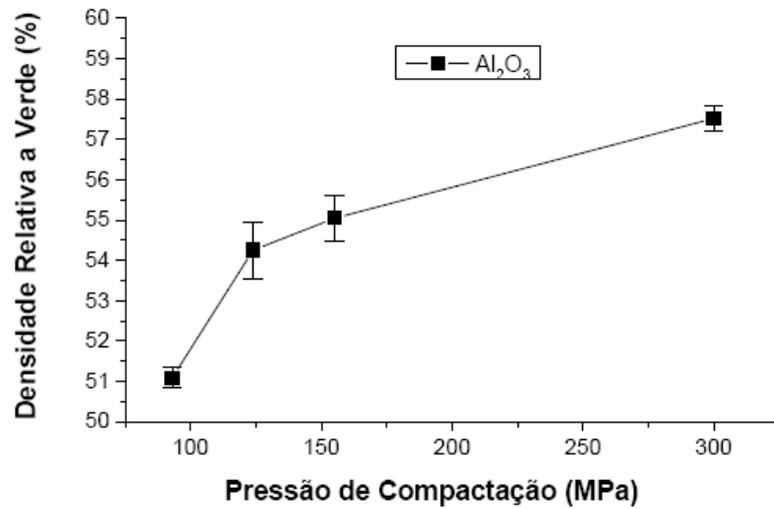


Figura 9. Gráfico da densidade relativa verde e pressão de compactação.
Retirado de Daguano, J. K. M. F. et al., [4].

Os resultados de densidade relativa após sinterização são mostrados na Figura 10.

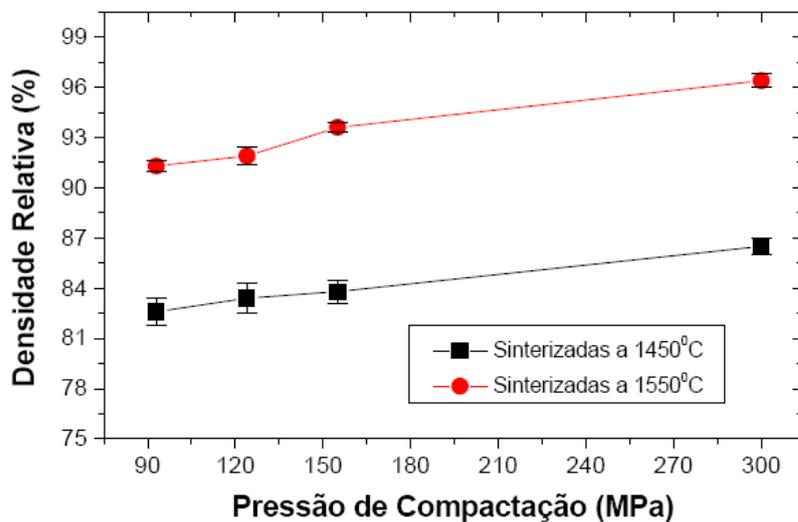


Figura 10. Gráfico da densidade relativa e pressão de compactação.
Retirado de Daguano, J. K. M. F. et al., [4].

Os resultados indicaram que a pressão de compactação e a temperatura de sinterização são essenciais para a densificação das cerâmicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Auerkari, P., [5] estudou propriedades físicas e mecânicas de alumina com mínimo de 99,5% de pureza, caracterizadas pela alta densidade ($>3,75 \text{ g/cm}^3$), fabricadas com altas temperaturas de sinterização (1500–1900°C) e porosidade até 6%, tendo obtido resultados de microdureza de 1500 a 2000 HV_1 (13,7 a 18,3 GPa) à temperatura ambiente. O gráfico da Figura 11 apresenta resultados dos ensaios de microdureza com a utilização de indentadores Vickers (HV) e Knoop (HK) em relação à carga aplicada (kg).

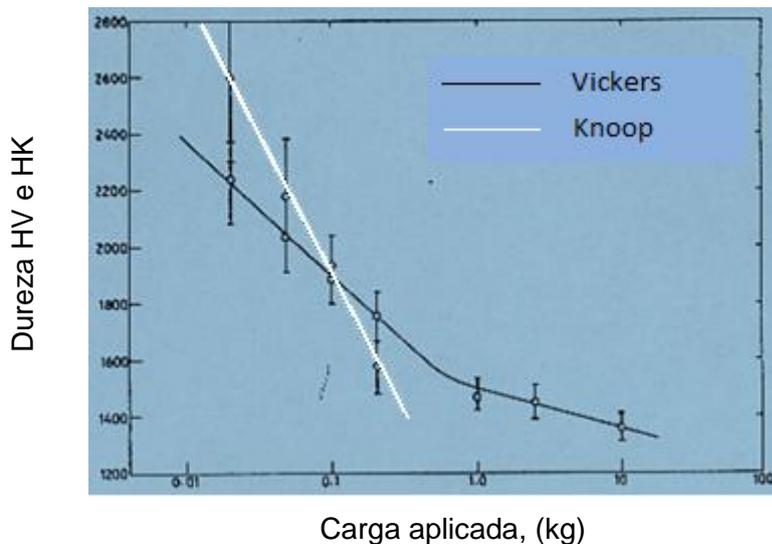


Figura 11. Gráfico da dureza (HV) e (HK) em relação à carga aplicada (kg).

Adaptado de Auerkari, P., [5].

Yoshimura, H. N. et al., [6] estudaram o efeito da porosidade nas propriedades dos materiais cerâmicos, pois a principal rota de processamento destes materiais é a tecnologia do pó, que geralmente resulta em uma fração de poros residual involuntária, em decorrência da limitação do processo de densificação na sinterização ou da otimização tecnológica de custo/benefício, ou proposital, quando se deseja obter materiais porosos para aplicação como suportes catalíticos ou filtros. Apesar dos diversos estudos, há muito ainda a se compreender sobre o efeito da porosidade nas propriedades físicas das cerâmicas. Há diversos estudos experimentais mostrando o efeito da porosidade nos módulos de elasticidade e na resistência à flexão, entretanto há poucos trabalhos relativos à tenacidade à fratura e, principalmente, dureza. Neste trabalho [6], foram verificadas as propriedades de velocidade de som, constantes elásticas (coeficiente de Poisson e módulos de

elasticidade), resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza Vickers de uma alumina de elevada pureza dopada com 500 ppm de MgO sinterizada em diferentes temperaturas.

A Figura 12 apresenta resultados de densidade relativa e tamanho de grão em função da temperatura de sinterização. A densidade aumentou rapidamente entre 1300 e 1500°C, alcançou valor máximo (99,2% da densidade teórica) a 1600°C e diminuiu a 1700°C. O tamanho de grão médio, que foi de 0,32 μm a 1300°C, apresentou início de crescimento a 1400°C, mas aumento significativo foi observado a partir de 1500°C, alcançando 3,9 μm a 1700°C.

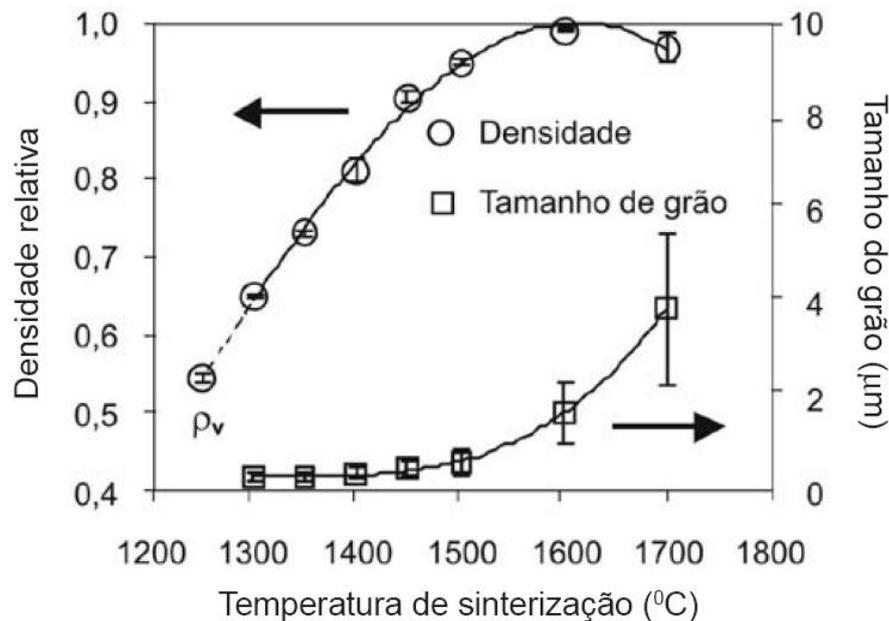


Figura 12. Densidade relativa e tamanho de grão de amostras sinterizadas entre 1300°C e 1700°C. ρ_v é a densidade a verde.

Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].

A evolução microestrutural com o aumento da temperatura ocorreu gradualmente com o aumento da área de contato entre as partículas, diminuição da porosidade e crescimento de grão. Pelo ensaio de densidade, notou-se que os corpos apresentavam poros abertos até a temperatura de 1450°C. A diminuição da densidade na temperatura de 1700°C não está associada com o fenômeno de crescimento anormal de grãos. Uma possível explicação é a ocorrência de

crescimento e coalescimento de poros em altas temperaturas, que leva à diminuição da pressão interna dos gases (pelo aumento do raio do poro) e, como consequência, resulta em expansão do volume dos gases e dos poros, o que causa a diminuição da densidade. Em geral, as propriedades mecânicas diminuíram com o aumento da porosidade na faixa de 0,8% a 35%, sendo que a diminuição foi mais acentuada na dureza. Alumina com porosidade zero atingiu dureza Vickers HV_1 de $19,8 \pm 1,4$ GPa. Os resultados deste trabalho sugerem que a dependência da dureza HV com a porosidade decorre de um processo de dano, que pode ser a formação de microtrincas na região da zona de deformação plástica da indentação, e/ou região adjacente. Quanto maior a porosidade, maior é o espaço para movimentação das partículas, o que deve proporcionar maior deflexão das ligações entre as partículas (pescoços) durante a indentação. Assim, o aumento da porosidade pode favorecer o rompimento dos pescoços, gerando maior número de microtrincas, o que pode causar um efeito de “amolecimento” ou diminuição da rigidez local, na região à frente da indentação. O gráfico da Figura 13 mostra o efeito da porosidade na dureza da alumina.

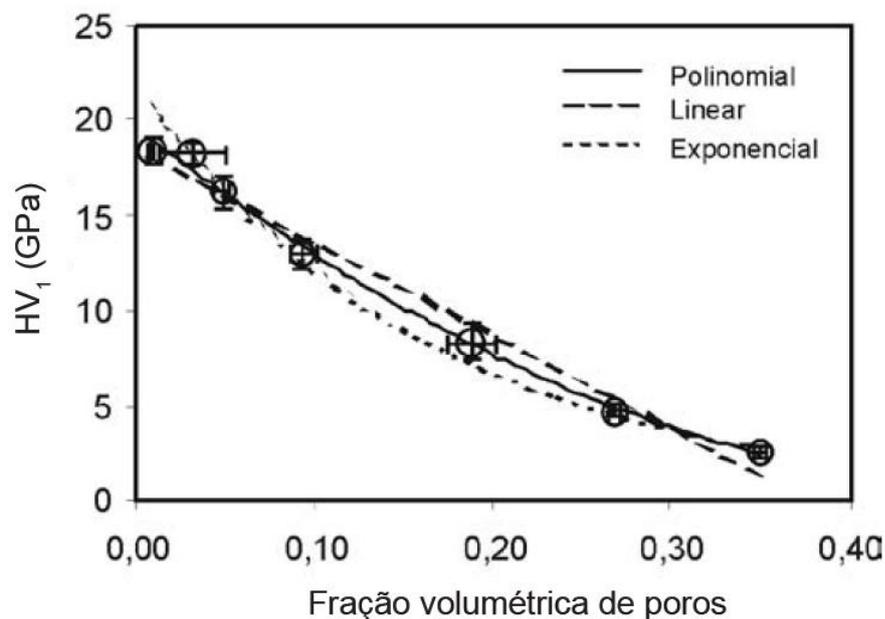


Figura 13. Resultados da dureza Vickers (HV_1) em função da porosidade.

Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].

A Figura 14 apresenta os resultados dos ensaios para determinação da resistência à flexão em quatro pontos em relação à porosidade, seguindo recomendações da norma ASTM C-1161. A resistência à flexão para porosidade zero foi de 397 ± 15 MPa.

Para densidade relativa de 90%, os valores de resistência à flexão chegam próximo de 280 MPa.

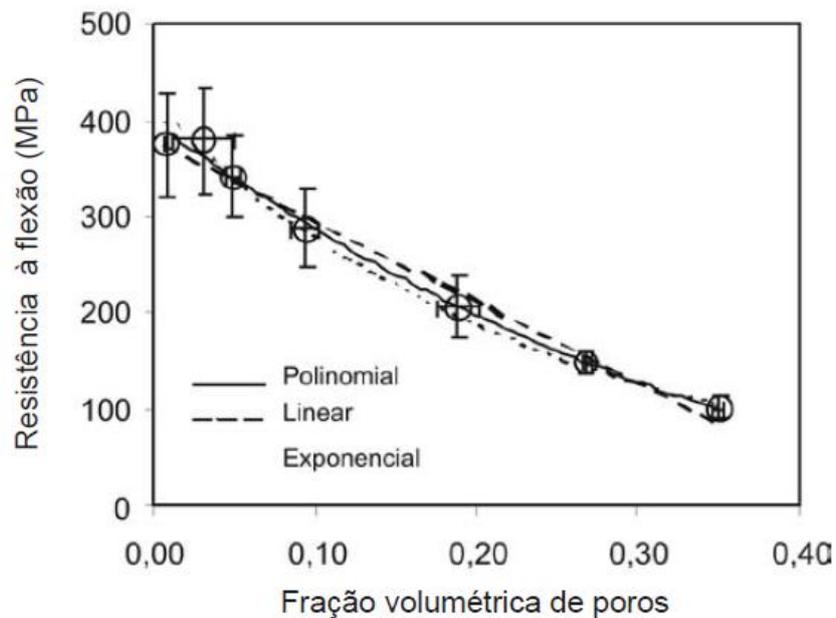


Figura 14. Gráfico da resistência à flexão em quatro pontos em relação à porosidade. Retirado de Yoshimura, H. N. et al., [6].

A Tabela 4 mostra uma comparação entre valores de dureza obtidos da literatura.

Tabela 4. Comparação de valores de dureza obtidos na literatura.

Autores	Al ₂ O ₃	Densidade relativa	Dureza Vickers 1kg
	Pureza	g/cm ³	GPa
Munro, R.G. [3]	5 µm	3,90	15
	≥99,5%	98%	
Auerkari, P. [5]	-	>3,75	14,7 a 19,6
	≥99,5%	94%	
Yoshimura, H. N. et al., [6]	0,32 µm	3,986	19,8±1,4
	Alta pureza	100%	
	500 ppm de MgO	3,40	12,5
Gonzales, E. J. et al., [14]	0,3 µm	90%	14,8
	99,99%		

Camargo, A. C., [9] estudou a influência do processo de conformação por prensagem nas propriedades de peças de alumina tipo APC2011 SG325 da ALCOA, focando no processo de prensagem uniaxial.

O melhor resultado para preparação da massa de alumina para prensagem foi realizada com 60% de polietilenoglicol PEG 200, associado a 40% de álcool polivinílico (PVA), AIRVOL 203, como aditivos da massa usada para estudos do processo de conformação por prensagem, adicionando um total de 3% em massa desses materiais em relação ao óxido de alumínio.

Foram utilizadas para prensagem 50, 100, 150 e 200 MPa de pressão, com a utilização de molde metálico.

Para retirada do ligante, foi feita calcinação a 700°C por 2 horas. Em seguida, sinterização a 1700°C por 2 horas, resultados mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de densidade verde e sinterizado, em relação à pressão.
Adaptado de Camargo, A. C., [9].

Prensagem Uniaxial MPa	Densidade do corpo verde		Densidade do corpo sinterizado	
	g/cm ³	%	g/cm ³	%
50	2,25	56,4	3,78	94,8
100	2,35	58,9	3,79	95,0
150	2,39	59,9	3,81	95,6
200	2,43	60,9	3,79	95,0

Castanho, S. [10] utilizou alumina A1 da ALCOA, purificada e calcinada no IPT/SP, com tamanho médio de partícula de 3 μm . O condicionamento do pó foi feito em três etapas, homogeneização, secagem e desagregação. Os melhores resultados de densidade e fração de agregados menores que 150 μm foram obtidos adicionando-se 60% em peso de água para a homogeneização. O autor utilizou álcool polivinílico (PVA) como ligante 3% em peso, em solução aquosa com 10% em peso de PVA. O aditivo de média viscosidade apresentou a maior escoabilidade. O álcool polivinílico tem como principal função aumentar a resistência mecânica do compactado. A presença de água na mistura mostrou-se realmente importante por promover uma melhor homogeneização da massa contendo aditivos. A mistura foi feita em moinho de bolas com revestimento interno de alto teor de alumina.

Após a preparação da massa foi feita a secagem em estufa com circulação forçada de ar, em camadas de 3 mm, sendo necessário aproximadamente duas horas a 130°C, para maior facilidade de ser desagregado na operação de moagem. A desagregação foi feita em moinho de bolas por 3 horas. A compactação foi uniaxial com matriz cilíndrica $\varnothing 11\text{mm}$, com aplicação de estearato de zinco como lubrificante.

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. Amostras foram submetidas a ensaios térmicos, que mostrou que o aditivo é totalmente eliminado a 500°C durante 90 min.

Na Figura 15, avaliação da influência da pressão de compactação e da concentração de aditivo na densidade das amostras de alumina após sinterização.

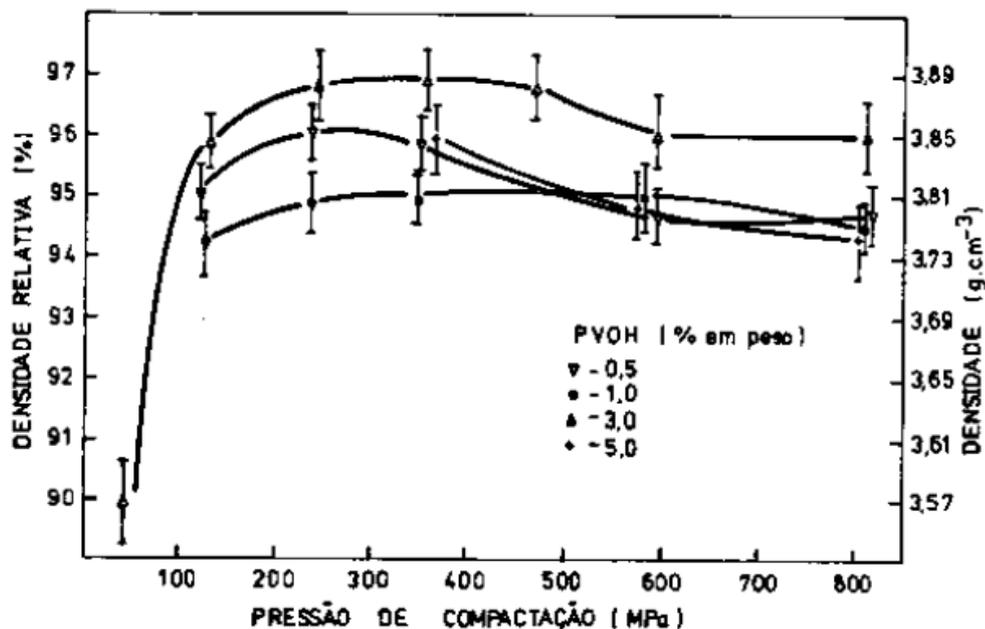


Figura 15. Variação da densidade em função da pressão e concentração do aditivo.

Retirado de Castanho, S. [10].

As amostras apresentaram um comportamento de retração linear de 14 a 16% durante o aquecimento a 10°C/min a temperatura de sinterização de 1500 a 1550°C.

Na Tabela 6, o comportamento das densidades em função da temperatura e tempo de sinterização.

Tabela 6. Densidade em relação à temperatura e tempo de sinterização.

Adaptado de Castanho, S. [10].

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Densidade (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
1500	3	3,77	95,1
	5	3,81	96,8
1550	3	3,83	96,5
1600	1	3,87	97,4
	3	3,85	97,1

A Tabela 7 mostra resultados relacionados à preparação do pó, prensagem, densidade verde, temperatura e tempo de sinterização e a densidade relativa.

Tabela 7. Resultados de prensagem e sinterização da literatura pesquisada.

Autores	Al ₂ O ₃	Preparação	Prensagem uniaxial	Densidade verde relativa g/cm ³	Calcinação	Sinterização	Densidade relativa g/cm ³
Camargo, A. C., [9]	3µm	60% PEG 200 40% PVA 3% da massa	150 MPa	60% 2,39	700°C 2 horas	1700°C 2 horas	95,6%
Castanho, S. [10]	A1 ALCOA 3µm	Moinho Solução aquosa 3% PVA	150 MPa	-	500°C 1,5 horas	1600°C 3 horas	97,1%
Yoshimura, H. N. et al., [6]	Alta pureza 0,32µm	-	200 MPa	54%	-	1400°C 1500°C	82% 95%
Daguano, J. K. M. F. et al. [4]	0,32µm	-	155 MPa	55%	-	1450°C 1550°C 2 horas	84% 93%

Hammond, V. et al., [11] produziram amostras para testes de flexão por prensagem a frio da alumina em pó (99,99% Al_2O_3 , com tamanho de partícula de 1 μm , da Alfa Aesar). Foram prensadas a uma pressão final de 10,5 MPa, com uma solução com 6% de polietileno glicol / metanol misturada com pó de alumina antes da consolidação para aumentar resistência verde. A sinterização foi feita em duas etapas. O primeiro passo foi 30 min a 600°C para remover completamente quaisquer constituintes orgânicos. Depois disso, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 20°C/minuto até à temperatura de sinterização de 1100, 1250 ou 1400°C, seguido por 15 min de permanência à temperatura. Após sinterização, as amostras foram retificadas com rebolo diamantado com granulometria de 220 μm para acabamento da superfície. Os cantos foram ligeiramente chanfrados para minimizar a influência das falhas de borda. Numa comparação dos dados deste estudo e dos relatados por Lam et al. e Nanjangud et al., pode ser visto que há uma boa concordância na resistência à flexão em relação à faixa de densidade investigada, com valores que chegam a 400 MPa para densidade relativa acima de 95%, e 300 MPa para 90%, conforme mostrado na Figura 16.

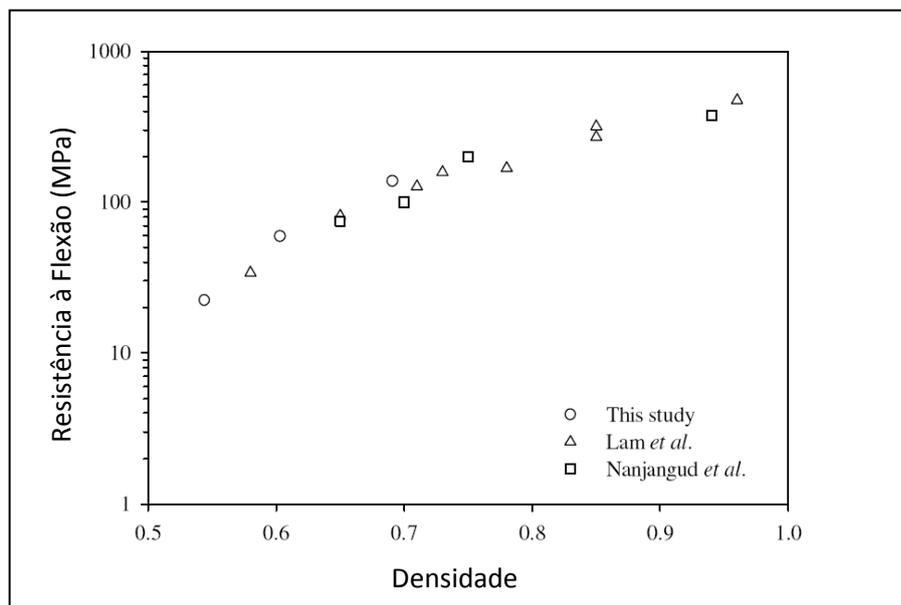


Figura 16. Comparação das resistências à flexão em relação à densidade da alumina. Retirado de Hammond, V. et al., [11].

Tuan, W. H. et al., [12] estudaram os efeitos dos parâmetros de retificação sobre a confiabilidade de cerâmicas de alumina. Para aplicações estruturais, a tolerância dimensional tem de ser bem controlada. Retificação abrasiva é, portanto, frequentemente aplicada para atender as exigências. No entanto, a retificação de alumina é um processo complexo porque a dureza é alta e a tenacidade é baixa.

A resistência após a retificação depende fortemente dos parâmetros de retificação. Os parâmetros mais importantes são a profundidade de corte, a velocidade da mesa e a velocidade periférica do rebolo. Os efeitos dos parâmetros de retificação podem ser combinados num parâmetro único, a máxima profundidade de corte do grão de diamante, g . A definição da máxima profundidade de corte pode ser visto na Figura 17.

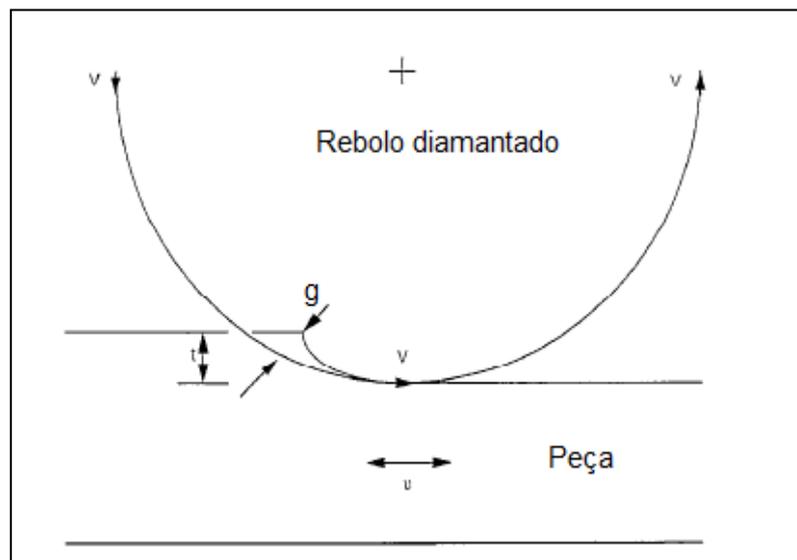


Figura 17. Diagrama esquemático do processo de retificação.

Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12]

Quanto maior o valor de g maior a força de contato aplicada pelo grão de diamante sobre a peça.

O processo de retificação pode gerar falhas superficiais e subsuperficiais. Entretanto, várias falhas existem antes da usinagem. Existem dois tipos de falhas nos componentes. Um tipo de falha está relacionado com as características do pó,

técnicas de conformação e contaminação, denominada falha de processamento, e com frequência encontrada próxima da superfície. O outro tipo de falha é denominado falha de usinagem. A distribuição e tamanho das falhas de processamento podem ser alterados pela retificação. A confiabilidade dos componentes de cerâmica depende do processo de retificação.

Os autores preparam amostras por prensagem uniaxial, utilizando pó de alumina (AL-160SG, 99,5% Al_2O_3 , tamanho médio de partícula 0,5 μm , Showa Aluminum Industries, Tokyo, Japan). A pressão de compressão foi de 140 MPa, e a sinterização foi realizada a 1600°C durante 1 h.

Retificação foi realizada utilizando uma retificadora plana e rebolo diamantado com liga resina, diâmetro 175 mm, e granulometria de 325 μm , e com emulsão de óleo à base de água como fluido refrigerante. A profundidade de corte variou de 5 a 30 μm por passe. A velocidade da mesa variou 0,10 - 0,27 m/s. A velocidade do rebolo variou de 20 a 33 m/s.

As densidades das amostras como sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes. Os contornos de grãos foram revelados por ataque térmico de amostras polidas. As superfícies retificadas foram observadas com MEV. Resistência a flexão foi determinada pelo ensaio de flexão de 4 pontos, com abertura de 10 mm e 30 mm superior e inferior respectivamente. A taxa de carga foi de 0,083 mm/s. A rugosidade superficial foi medida com um rugosímetro.

A média de densidade foi de 3,91 g/cm³, que corresponde a 98,2% da densidade teórica. A média de tamanho de grãos encontrada foi 1,9 μm . O maior grão foi 25 μm .

A rugosidade superficial das amostras retificadas com diferentes parâmetros de retificação é mostrada na Tabela 8. A rugosidade da amostra como sinterizada é também mostrada para comparação.

Tabela 8. Rugosidade, resistência média e módulo de Weibull com diferentes parâmetros de retificação. Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].

Profundidade de corte $\mu\text{m} / \text{passe}$	Velocidade da mesa m/s	Velocidade do rebolo m/s	Rugosidade $R_a / \mu\text{m}$	Resistência média MPa	Módulo de Weibull
0	0,17	27,5	0,68	205	8,2
10	0,17	27,5	0,34	248	10,9
20	0,17	27,5	0,34	255	9,0
30	0,17	27,5	0,36	232	6,9
10	0,27	27,5	0,41	247	8,0
10	0,17	20,0	0,34	246	10,5
10	0,17	33,0	0,31	263	9,8

Obs. Profundidade de corte zero significa superfície como sinterizada.

A rugosidade da amostra como sinterizada é significativamente reduzida pelo processo de retificação.

A média de resistência das amostras como sinterizadas é significativamente aumentada após a retificação. A confiabilidade das amostras como retificadas é então aumentada pelo processo de retificação.

Com a profundidade de corte aumentada, o módulo de Weibull diminuiu, o que indica que a confiabilidade depende fortemente da profundidade de corte.

A rugosidade superficial é mostrada como uma função da profundidade de corte g na Figura 18.

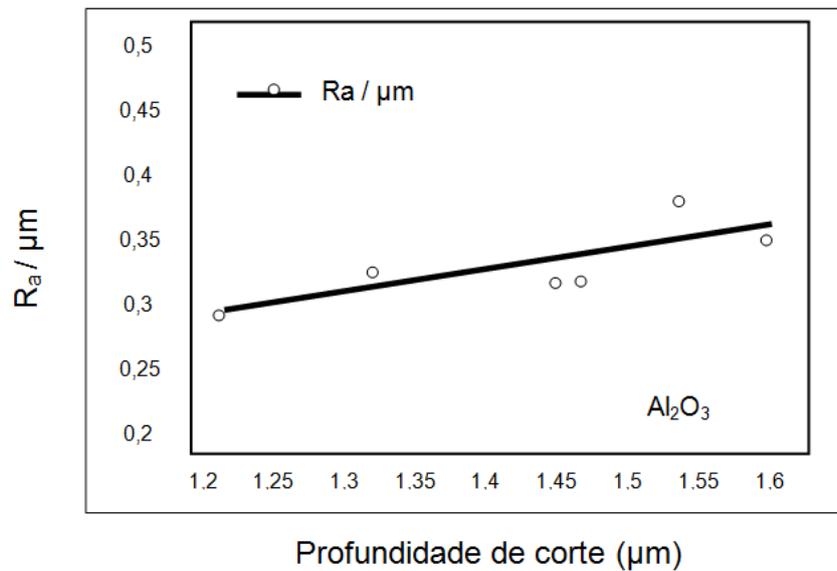


Figura 18. Rugosidade superficial em função da profundidade de corte.

Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].

Com o aumento da profundidade de corte, a força de contato aplicada pelo diamante também aumenta, e mais grãos são arrancados da superfície da amostra, causando o aumento da rugosidade superficial.

A média de resistência é mostrada em função da profundidade de corte na Figura 19. A resistência decresce linearmente.

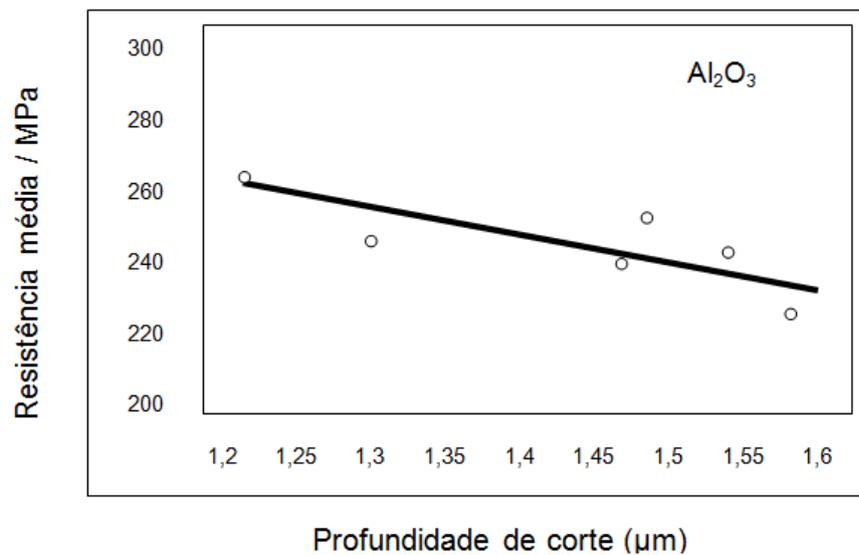


Figura 19. Média de resistência em função da profundidade de corte.

Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].

O módulo de Weibull é mostrado em função da profundidade de corte na Figura 20. A força de contato é aumentada com o aumento da profundidade de corte. Maiores forças de contato podem induzir grandes falhas na região perto da superfície. A resistência e o módulo de Weibull são reduzidos com o aumento da profundidade de corte.

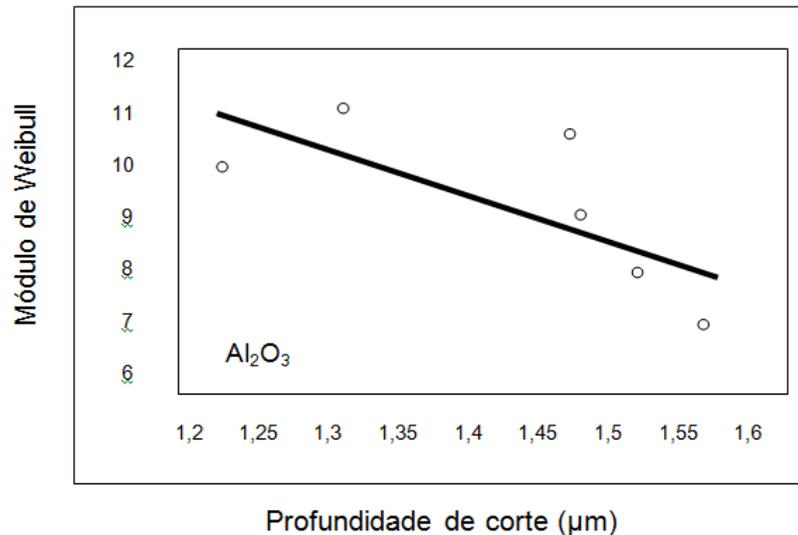


Figura 20. Módulo de Weibull em função da profundidade de corte.

Adaptado de Tuan, W. H. et al., [12].

Os resultados indicam que a qualidade da superfície, resistência e confiabilidade dependem fortemente dos parâmetros de retificação. Com o aumento da profundidade de corte a rugosidade superficial aumenta e resistência e módulo de Weibull decrescem.

Gonzales, E. J. et al., [14], estudaram as propriedades de transporte térmico de materiais policristalinos. Amostras foram preparadas com α - Al_2O_3 comercial de alta pureza (>99,99%) e tamanho médio de partícula de 0,3 μm . Pastilhas com 2,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura, feitas por compactação seca uniaxial a 70 MPa, e subsequente prensagem isostática a frio a 200 MPa. A sinterização foi feita em ar por 5 horas a 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C e 1600°C. Características microestruturais, tais como porosidade, contornos de grão, defeitos lineares (discordâncias) e pontuais dispersos reduzem a condutividade térmica. A influência destas características na condutividade térmica é usualmente maior a

temperaturas baixas e moderadas. A Figura 21 apresenta gráfico da condutividade térmica à temperatura ambiente em relação à porosidade.

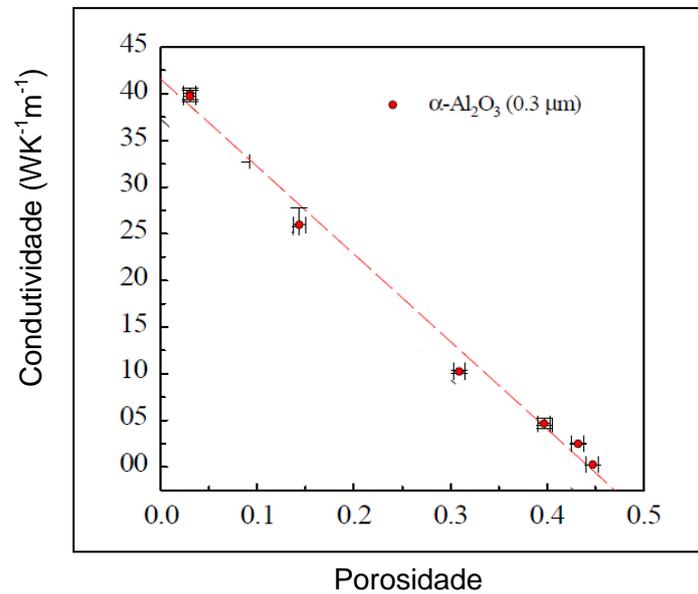


Figura 21. Condutividade térmica à temperatura ambiente em relação à porosidade.

Adaptado de Gonzales, E. J. et al., [14].

A condutividade térmica caracteriza o fluxo de calor em estado estacionário no material. Resultados das avaliações feitas por Munro, R.G., [3] são apresentados no gráfico de condutividade térmica em relação à temperatura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com densidade relativa $\geq 98\%$, mostrado na Figura 22.

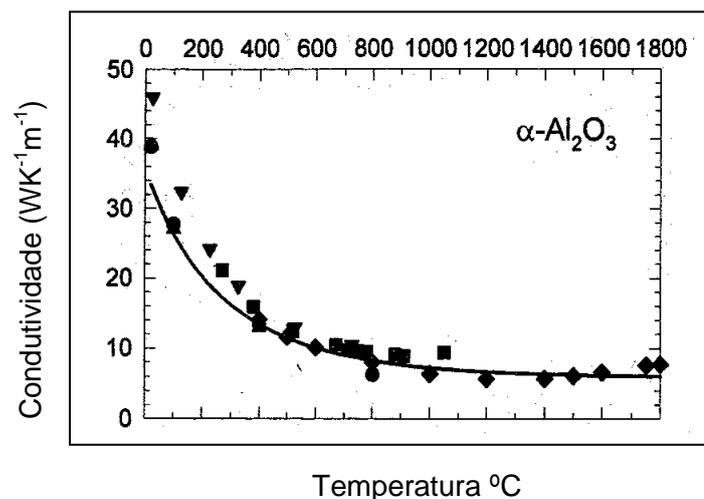


Figura 22. Condutividade térmica em relação à temperatura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com densidade relativa $\geq 98\%$. Retirado de Munro, R.G., [3].

Kaiser, A. et al., [15], apresentou artigo de tecnologia de produção de cerâmicas avançadas. A prensagem hidráulica uniaxial é a tecnologia de conformação mais comum de produtos cerâmicos. No entanto, quando as tecnologias de produção para novos produtos cerâmicos avançados com requisitos de alta qualidade são discutidos, na maioria dos casos, esta tecnologia é considerada como sendo apenas uma segunda escolha. Prensagem de pó em estado seco muitas vezes resulta em microestrutura heterogênea, distribuição de densidade irregular e formação de camadas com densidades diferentes. Estes efeitos são causados principalmente pelo ar aprisionado, devido a sua libertação insuficiente antes e durante a compactação.

Recentes desenvolvimentos em tecnologias de prensagem de cerâmicas avançadas são apresentados e demonstram que a mais elevada qualidade pode ser alcançada com prensa hidráulica uniaxial. As principais vantagens da tecnologia da prensagem hidráulica uniaxial são a possibilidade de prensagem a seco, o baixo teor de ligante, capacidade de alto rendimento e custos de investimento moderados.

Por outro lado, existem alguns fatores de limitação relatados no passado, como apenas geometrias simples são possíveis, dimensões limitadas de prensagem, variações na densidade verde, precisão dimensional limitada, variações de espessura.

No entanto, durante a última década muitos avanços foram feitos na tecnologia de compressão hidráulica que permitem ultrapassar as limitações acima mencionadas e abrir novos campos para produção de cerâmica avançada.

Uma solução comprovada para este problema é a tecnologia de prensagem em vácuo, em que o ar no interior do material é removido para um determinado nível antes da compactação.

3.0 OBJETIVOS

Caracterizar as placas de deslizamento virgens, realizando ensaios das propriedades térmicas, mecânicas e microestruturais, comparando-as com os valores fornecidos pelo fabricante.

Avaliar as placas de deslizamento envelhecidas ao longo de 24 meses em condições reais de uso, para buscar o entendimento do processo de degradação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ consolidada.

Desenvolver peças cerâmicas refratárias, à base de alumina, com as propriedades térmicas e mecânicas e microestruturas adequadas para o emprego em placas de deslizamento.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas neste estudo placas de deslizamento virgens (Degussa) e envelhecidas, cedidas pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil) para o desenvolvimento deste trabalho.

A amostra virgem é apresentada na Figura 23 (peça 3), parte de uma placa de deslizamento cortada durante a montagem de um túnel, de alta temperatura, novo.

As amostras envelhecidas foram retiradas de uma placa de deslizamento após ter operado ao longo de aproximadamente 2 anos, com o forno a temperaturas de até 1750°C. A Figura 23 apresenta também as peças 1 e 2, cortadas de uma placa de deslizamento retirada do forno, envelhecida em condições reais.

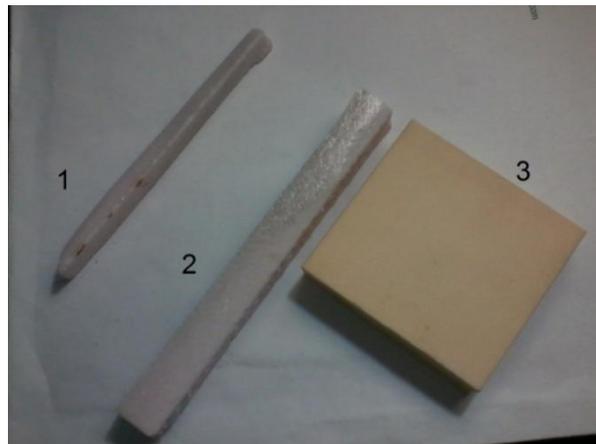
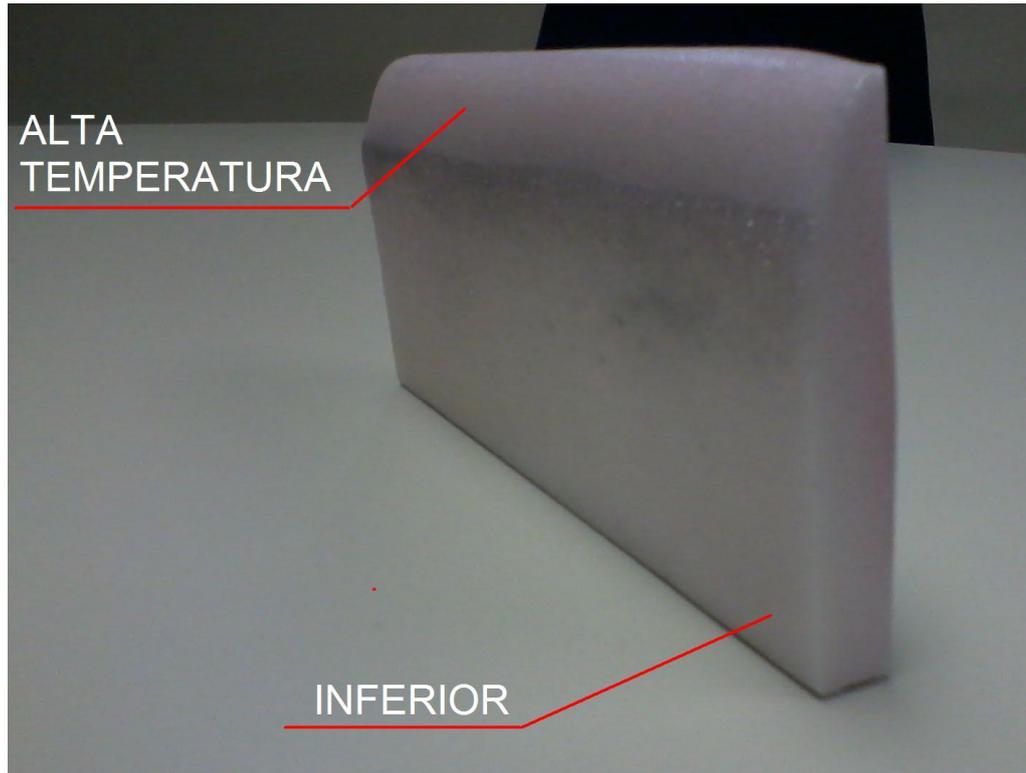


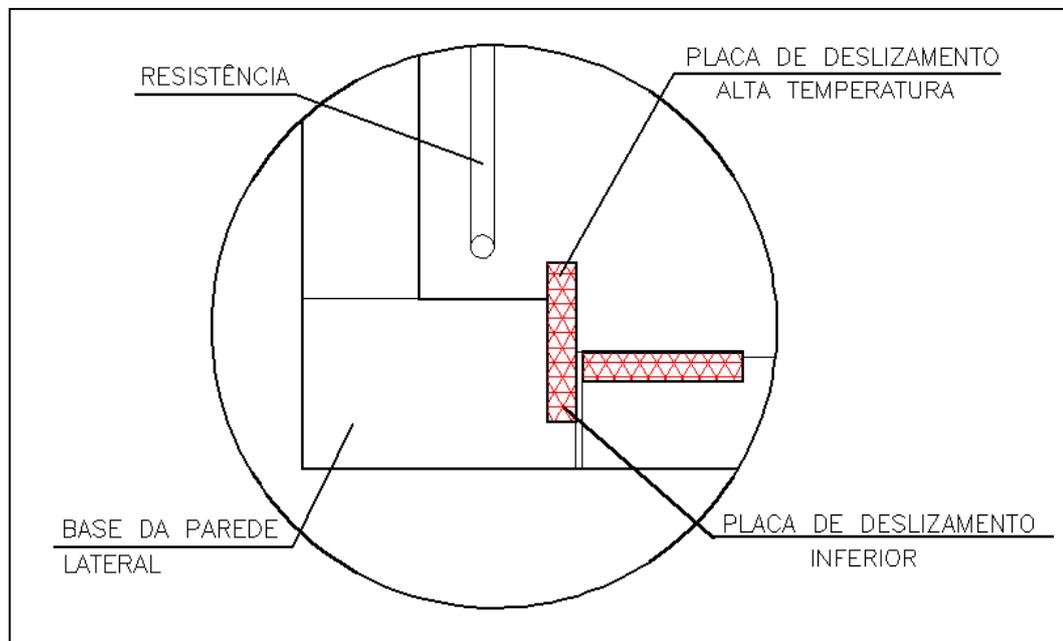
Figura 23. Amostras virgem (peça 3) e envelhecidas (peças 1 e 2).

A Figura 24 (a) ilustra a placa de deslizamento retirada durante parada programada para manutenção, e (b) a posição de trabalho no túnel de alta temperatura.

A peça retirada apresentou elevado desgaste, assim como toda a superfície interna, caracterizando a necessidade de substituição completa do túnel de alta temperatura.



(a)



(b)

Figura 24. Placa de deslizamento envelhecida (a) e posição de trabalho (b).
Adaptado do projeto do fabricante.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMERCIAIS

4.1.1 Densidade Aparente e Densidade Relativa

As densidades das amostras virgem e envelhecidas, de parte da placa de deslizamento que fica próxima à resistência e da parte inferior da mesma peça, foram determinadas pelo método de Arquimedes, com a utilização da balança de medição de densidade SARTORIUS modelo LA-230-S da INB.

Como os corpos são porosos, foram recobertos com uma camada de esmalte para a medição da massa imersa. A densidade do esmalte foi determinada pela Eq. (3) de acordo com Yoshimura, H. N. et al., [6], utilizando um corpo sem poros, de aço inoxidável AISI 316, cuja densidade foi pré-determinada por imersão direta.

$$\rho_c = m_{as} \left(\frac{m_{ac} - m_{ic}}{\rho_f} - \frac{m_{ac} - m_{as}}{\rho_E} \right) \quad \text{Eq. (3)}$$

onde, ρ_c é a densidade do corpo poroso, m_{as} é a massa ao ar sem esmalte, m_{ac} é a massa ao ar com esmalte, m_{ic} é a massa imersa com esmalte, ρ_f é a densidade do fluido e ρ_E a densidade do esmalte.

Pelo método geométrico, foi determinada a densidade de uma placa de deslizamento virgem (Figura 5), com a utilização de paquímetro digital Mitutoyo com resolução de 0,01mm, e balança digital MARTE modelo AS2000 com menor divisão 0,01 g, da INB.

4.1.2 Ensaio de Microdureza

Teste de microdureza foi realizado pelo método Vickers, cujo indentador é uma pirâmide com ângulo de 170,5° entre faces opostas, com carga de 1 kgf. A medição das diagonais da indentação, feita com microscópio ótico, no equipamento Digital

Microhardness Tester da UniFOA. As distâncias entre os pontos de medição foram de no mínimo 1 mm.

4.1.3 Ensaio de Dilatometria

As amostras virgem e envelhecida foram preparadas na cortadeira metalográfica ISOMET 1000 fabricada pela Buëhler da UniFOA, com disco diamantado de 0,5 mm de espessura com líquido refrigerante. As amostras foram fixadas e alinhadas pela face do disco, e ajustado o avanço para tamanho desejado de espessura para corte com rotação de 450 rpm. Amostra de material virgem foi preparada com dimensões de 3 x 4 x 11,4 mm, e de material envelhecido com 3 x 4 x 13,3 mm.

Os ensaios foram realizados no dilatômetro NETZSCH DIL 402 C da PUC-Rio, com a correção devida a dilatação do porta-amostra, na faixa de 30°C a 1400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min ao ar.

O método de dilatometria mede a expansão térmica no comprimento da amostra, durante aquecimento (e resfriamento). Os dados obtidos são plotados como $\Delta L / L_0$ (deformação térmica) em relação à temperatura $T(^{\circ}\text{C})$. A inclinação da curva em relação à temperatura é o coeficiente de expansão térmica ($\alpha = \Delta L / L_0 \Delta T$).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens e realizadas análises microestruturais das amostras virgem e envelhecida, utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV de alta resolução JEOL série JSM-6510L da PUC-Rio. Para a formação das imagens, foram utilizados elétrons secundários e retro espalhado com tensão de aceleração do feixe primário de 20kV. Foram realizadas microanálises químicas por espectroscopia de energia dispersiva para identificação da composição química das fases presentes. As amostras virgem e envelhecidas foram preparadas na cortadeira metalográfica ISOMET 1000 fabricada pela Buëhler, da UniFOA, com disco

diamantado de 0,5 mm de espessura e água como refrigerante. Para embutimento, foi utilizado areia marrom granulada (baquelite) com 13 minutos de aquecimento (180°C) e 12 minutos de resfriamento (40°C). As amostras foram identificadas com pirógrafo. Foi realizado lixamento e polimento na politriz metalográfica com lixas de 180 a 1500 mesh, e polimento com pasta de diamante. Ataque térmico foi realizado a 1400°C por 30 minutos.

4.1.5 Difração de Raios X

Foram obtidos difratogramas das amostras virgem e envelhecida, utilizando difratômetro D8 Discover marca Bruker, da PUC-Rio, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, passo angular de $0,02^\circ$ (2θ) e tempo de aquisição para cada ponto de 2s. Os difratogramas foram ajustados pelo método de Le Bail com o programa Topas 4.2.

4.1.6 Resistência à Flexão

Amostras de material virgem foram cortadas na ISOMET 1000 fabricada pela Buëhler, da UniFOA, com disco de corte diamantado. Foram preparadas 22 unidades com dimensões de 3 X 4 X 45 mm, tamanho do corpo de prova tipo B especificado na norma DIN EN 843-1, que define os métodos para ensaios padrão de resistência à flexão de cerâmicas avançadas à temperatura ambiente. Foi feito acabamento na politriz Buehler AutoMet 250, da UniFOA, com rotação 250 rpm, 1º lixamento com lixa 320 μm , 2º com lixa 45 μm e 3º com lixa 32 μm . Após o lixamento foi feito polimento, com a utilização de pano ULTRA-PAD e pasta de diamante de 6 μm .

A técnica de flexão em 4 pontos foi usada para determinação da resistência à flexão das amostras, utilizando-se a máquina de ensaios marca Instron 5500R, capacidade de 100 kN, da PUC-Rio. A abertura superior e inferior dos apoios foram 20 mm e 40 mm, respectivamente. A taxa de deslocamento do ensaio foi de 0,5 mm/min.

Os dados experimentais de tensão de ruptura à flexão foram tratados estatisticamente por meio da Estatística de Weibull, método usado, entre outras aplicações, para tratamento de dados obtidos para as propriedades de materiais que apresentam grande variação entre os corpos de prova. Um exemplo é seu uso para tratar da resistência mecânica de materiais frágeis, como cerâmicos. A resistência destes materiais é influenciada em grande escala pela distribuição mais ou menos uniforme dos defeitos tridimensionais, tais como trincas e poros, presentes em suas microestruturas. Através da distribuição de Weibull, tanto a probabilidade de falha sob determinada tensão, quanto o módulo de Weibull, que descreve a uniformidade microestrutural do material, podem ser obtidos.

A função de distribuição de Weibull com 2 parâmetros é definida da seguinte forma:

$$P_s = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde P_s é a probabilidade de sobrevivência, σ é a tensão de ruptura, σ_0 é a resistência característica e m o módulo de Weibull.

Os parâmetros da distribuição de Weibull para um determinado conjunto de dados pode ser estimado pelo método de regressão linear. Através do rearranjo da Eq. (1) e da aplicação de logaritmo natural duas vezes, obtém-se a equação linear,

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{P_s} \right) \right) = m \cdot \ln \sigma - m \cdot \ln \sigma_0 \quad \text{Eq. (5)}$$

Uma maneira de estimar a P_s pode ser,

$$P_{s(j)} = 1 - \frac{j}{n+1} \quad \text{Eq.(6)}$$

Onde $P_{s(j)}$ é a posição do corpo de prova de acordo com sua resistência na ordem crescente, e n o número de corpos de prova testados da mesma amostra.

O cálculo da tensão de ruptura para ensaio de flexão em quatro pontos é

$$\sigma = \frac{3F\left(\frac{L-l}{2}\right)}{b.h^2} \quad \text{Eq. (7)}$$

F – força exercida para ruptura

L – distância entre os pontos de apoio

l – distância entre os pontos de aplicação da força

b – largura da base do corpo de prova

h – altura do corpo de prova

Para a aplicação do método de Weibull, as tensões de ruptura dos corpos de prova devem ser ordenadas em ordem crescente, atribuindo-se a cada uma um valor de P_s , de acordo com a equação (3).

Plotando $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{P_s}\right)\right)$ versus $\ln(\sigma_i)$ obteremos o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0).

A probabilidade de sobrevivência (ou falha; $1 - P_s$) plotada versus tensão de ruptura (MPa) é denominado gráfico de Weibull.

Para analisar os resultados, o principal valor é o módulo de Weibull (coeficiente angular – m). Quanto maior o seu valor, menor a dispersão nos valores de resistência e, conseqüentemente, uma distribuição mais homogênea dos defeitos na microestrutura do corpo de prova.

A resistência característica (σ_0) é um parâmetro de referência, assumindo uma probabilidade de sobrevivência (P_s) de 0,368, e o módulo de Weibull (m) um indicativo da homogeneidade microestrutural.

4.1.7 Rugosidade - Acabamento Superficial

Foram feitas medições da rugosidade superficial de uma placa de deslizamento virgem e de uma amostra da placa envelhecida da parte chamada alta temperatura, através do rugosímetro Mitutoyo Surftest SV-3000 da INB. Foi utilizado o sistema da linha média, adotado no Brasil pela norma ABNT NBR 6405-1985. O parâmetro de avaliação foi rugosidade média R_a [μm], que é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro do percurso de medição.

4.2 DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA MONOLÍTICA DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (CT3000SG) da ALMATIS com tamanho médio de partícula de $0,4\mu\text{m}$ e pureza de 99,8% foi utilizado como precursor para desenvolvimento de cerâmica monolítica. A Tabela 9 apresenta a composição química do pó.

Tabela 9. Composição química do pó CT3000SG.

	Típico (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)
Na_2O	0,08		0,10
Fe_2O_3	0,02		0,03
SiO_2	0,03		0,07
CaO	0,02		0,03
MgO	0,07	0,05	0,10

4.2.1 Verificação da sinterabilidade do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Amostras foram preparadas pelo processo de consolidação por prensagem uniaxial, na prensa hidráulica manual marca BOVENAU modelo P10 ST de 10 toneladas da UERJ-FAT, para verificação da sinterabilidade do pó, sem aditivo,

através de ensaio de dilatométrica. Com a utilização de ferramenta de aço de 15 X 40 mm, sob pressão de 70 e 100 MPa, foram produzidas as amostras verdes, e em seguida pré-sinterizadas, devido à fragilidade do compacto verde, no forno INTI modelo FL-1300 da UERJ-FAT, com aquecimento de 2°C/min, patamar de 60 minutos a 1200°C e resfriamento de 5°C/min até temperatura ambiente. As amostras pré-sinterizadas foram cortadas com disco diamantado nas dimensões de 4 X 5 X 13 mm, denominadas 1PS e 2PS, para realização do ensaio de dilatométrica, feito no dilatômetro NETZSCH DIL 402 C da PUC-Rio, até 1500°C, renomeadas 1S e 2S após a sinterização, tendo os resultados apresentados na Tabela 14. Para medição da densidade pelo método de Arquimedes, sendo as amostras porosas, foram recobertas com uma camada de esmalte para a medição da massa imersa, foi utilizado o procedimento de acordo com Yoshimura, H. N. et al., [6], já relatado.

4.2.2 Amostras maciças desenvolvidas para avaliação dos métodos de preparação do pó e da sua influência na consolidação e sinterização

Para aumentar a resistência dos compactos verdes e facilitar o manuseio das amostras, o pó foi preparado com aditivo ligante para auxiliar na compactação. Desta forma, 3% em peso de PVA em solução aquosa (água desmineralizada) com 10% de PVA em peso foram utilizados como aditivo. Por via úmida, foi feita homogeneização do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o ligante, em solução com 60% em peso de óxido em água desmineralizada, seguida de secagem ao ar e desaglomeração em almofariz de vidro e pistilo de alumina.

Pó, com ligante, desaglomerado foi utilizado para produzir as amostras denominadas 2.2 e 2.3, enquanto pó, com ligante, desaglomerado e peneirado com peneira de 100 μm foi utilizado para produzir as amostras 2.1 e 2.4 sob pressões de 70 e 100 MPa. As amostras foram sinterizadas no forno FORTELAB Modelo MEZ-1600/4, da UERJ-FAT, temperatura máxima 1700°C, em bandejas de alumina e atmosfera de ar, com as taxas de aquecimento de 1°C/min até 400°C, 3°C/min até 800°C com patamar de 1 hora para retirada do ligante e 10°C/min até 1500°C com patamar de 15 minutos, seguido de resfriamento a 5°C/min até temperatura ambiente.

A amostra com integridade mecânica superior (a 2.4) foi selecionada para avaliação microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL série JSM-6510L, da PUC-Rio. Para formação das imagens foram utilizados elétrons secundários com tensão de aceleração do feixe primário de 20 kV. A amostra foi lixada, polida e, por final, sofreu ataque térmico a 1450°C por 30 min para revelação dos contornos de grãos. A dureza foi determinada utilizando-se o método de indentação Vickers. Foram realizadas 10 impressões Vickers na superfície da amostra embutida, lixada e polida, usando-se uma carga de 1000 gf do indentador aplicada por 30 s, no equipamento Digital Microhardness Tester da UniFOA. A Figura 25 apresenta as amostras cortadas.



Figura 25. Amostras desenvolvidas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

Foi obtido difratograma da amostra desenvolvida 2.4, utilizando difratômetro D8 Discover da Bruker da PUC-Rio. A radiação usada foi $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,5405$ Ang.), passo angular de $0,02^\circ$ (2θ) e tempo de aquisição para cada ponto de 2 s.

O coeficiente de condutividade térmica da amostra 2.4 foi medido no *Physical Property Measurement System* (PPMS), marca Quantum Design, da Universidade Dalhousie, Canadá. O sistema de transporte térmico mediu a condutividade térmica

pela monitoração da queda de temperatura da amostra, como uma quantidade conhecida de calor que atravessa a amostra. O valor foi determinado no intervalo entre 2,6 e 374 K (primeiramente, a temperatura foi baixada de 286 K a 2,6 K e em seguida elevada até 374 K). As amostras usadas foram preparadas de acordo com a Figura 26, e as dimensões mostradas na Tabela 10. Condutores de ouro foram ligados à amostra usando um adesivo de resina epóxi com carga de prata.

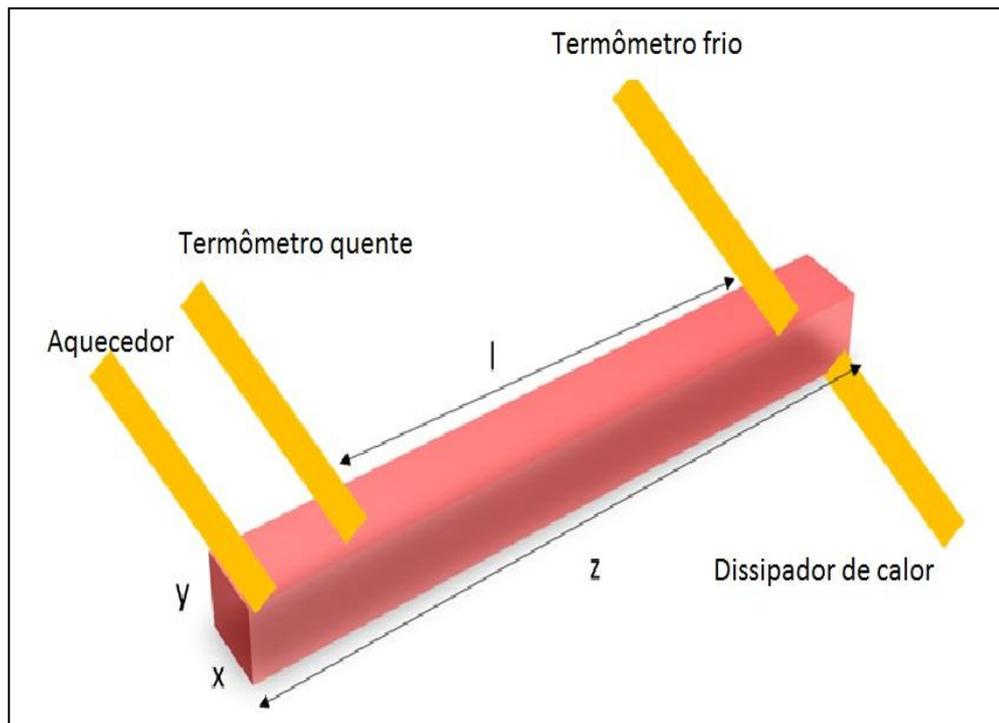


Figura 26. Amostra para ensaio de condutividade térmica.

Tabela 10. Dimensões e área das amostras para condutividade térmica em mm e mm².

	x	Y	z	l	Área superficial
1	0.874	1.125	10.327	5.175	43.253846
2	0.917	1.074	10.285	4.936	42.924586
3	0.918	1.104	10.284	5.003	43.61544
4	0.897	1.05	10.283	5.263	41.925702
5	0.717	1.048	10.326	4.963	37.953612
6	0.761	0.995	10.265	5.051	37.56507
média	0.847333	1.066	10.295	5.065167	41.206376

Onde x , y e z são as dimensões das amostras e l é o comprimento do gradiente térmico usado para calcular a condutividade térmica.

4.2.3 Amostras desenvolvidas para Ensaio de Flexão

Pó com 3% de ligante, desaglomerado e peneirado com peneira de 100 μ m foi utilizado para preparação das amostras em forma de barras retangulares para realização dos ensaios de flexão. Foi utilizado conjunto de ferramentas de aço nas dimensões de 4,7 X 52,4 mm para prensagem uniaxial realizada sob pressão de 100 MPa na prensa hidráulica BOVENAU modelo P10 ST de 10 toneladas, e a sinterização realizada no forno FORTELAB Modelo MEZ-1600/4, da UERJ-FAT, temperatura máxima 1700°C, em bandejas de alumina e atmosfera oxidante, com aquecimento a 1°C/min até 400°C sem patamar, 3°C/min até 800°C com patamar de 1 hora, 10°C/min até 1500°C com patamar de 15 min e o resfriamento a 5°C/min até temperatura ambiente. As dimensões obtidas das 20 barras retangulares, mostradas na Figura 27, após sinterizadas, de 3 x 4 x 45 mm, em acordo com as dimensões do corpo de prova tamanho B da especificação DIN EN 843-1, para determinação da resistência à flexão de cerâmicas técnicas avançadas. As amostras foram polidas na politriz EcoMet 250 de fabricação Buehler da UniFOA, de forma manual, com disco diamantado de 45 μ m e rotação de 250 rpm, tendo os cantos ligeiramente chanfrados para minimizar a influência das falhas de borda.

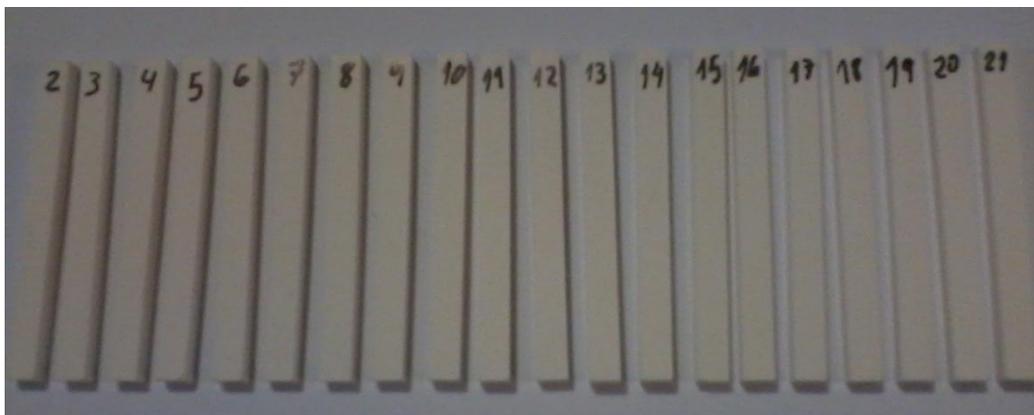


Figura 27. Corpos de prova Tipo B para determinação da resistência à flexão.

As densidades das amostras verdes e como sinterizadas foram feitas pelo método geométrico. Uma das amostras, a de número 12, foi utilizada para confirmação da densidade sinterizada, dividida em duas partes denominadas 12/1 e 12/2, para medição da densidade através do método de Arquimedes, com aplicação de esmalte, devido à presença de porosidade, para possibilitar a medição da massa imersa, de acordo com procedimento de Yoshimura, H. N. et al., [6].

A técnica de flexão em 4 pontos foi usada para determinação da resistência à flexão das amostras, utilizando-se a máquina de ensaios marca Instron 5500R, capacidade de 100 kN, da PUC-Rio. A abertura superior e inferior dos apoios foram 20 mm e 40 mm, respectivamente. A taxa de deslocamento foi de 0,5 mm/min.

Os dados experimentais de tensão de ruptura à flexão foram tratados estatisticamente por meio da Estatística de Weibull. Os parâmetros da distribuição de Weibull, resistência característica (σ_0) e módulo de Weibull (m) foram determinados através do método de regressão linear. Adicionalmente, foi calculada a tensão na qual a probabilidade de sobrevivência alcance 0,999 (99,9%).

5.0 RESULTADOS

5.1 Resultados das Caracterizações dos Materiais Comerciais

5.1.1 Densidade das amostras virgem e envelhecidas

Resultados de densidade de amostras virgem e envelhecidas pelo método Arquimedes são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Densidade das amostras virgem e envelhecidas.

Amostras	m_{as} (g)	m_{ac} (g)	m_{ic} (g)	Densidade g/cm ³	Relativa %
Virgem	6,37	6,6112	4,6406	3,55	89,0
Alta T	6,43	6,7438	4,7164	3,58	89,8
Inferior	6,50	6,7837	4,7383	3,54	88,8

Resultado da densidade obtido pelo método geométrico da placa de deslizamento virgem (Figura 5) com dimensões de 15 X 67,5 X 137,9 mm, com chanfro de 5 X 20 X 67,5 mm, volume de 132,87 cm³ e massa de 470,62 g, foi de 3,54 g/cm³ ou 88,8% de densidade relativa.

5.1.2 Ensaio de Microdureza

A Tabela 12 apresenta os dados de 10 indentações de microdureza Vickers (HV 1000 gf) da superfície retificada da amostra virgem, com valor médio e desvio padrão de 12,9 ± 1,2 GPa.

Tabela 12. Microdureza Vickers da amostra de material virgem.

Identação	1	2	3	4	5
HV	1267,5	1382,8	1073,5	1416,1	1552,4

Identação	6	7	8	9	10
HV	1359,1	1327,5	1359,1	1203,7	1211,4

Dureza	Menor valor	Maior valor	Média
HV1	1073,5	1552,4	1315,3
GPa	10,5	15,2	12,9

O ensaio de microdureza nas amostras envelhecidas não foi conclusivo, devido à impossibilidade de leitura da indentação, relacionada à perda de integridade estrutural das peças envelhecidas.

5.1.3 Ensaio de dilatométrica

Os resultados dos ensaios de dilatométrica da amostra virgem e envelhecida, estão plotados nos gráficos da deformação térmica ($\Delta L/L_0$) em relação à temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Figuras 28 e 29. A Tabela 13 traz os valores do coeficiente de expansão térmica para as temperaturas de 100, 500 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Os resultados foram ajustados com as equações de polinômio de 2 $^{\circ}$ grau para determinação do coeficiente de dilatação térmica na faixa de temperaturas até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

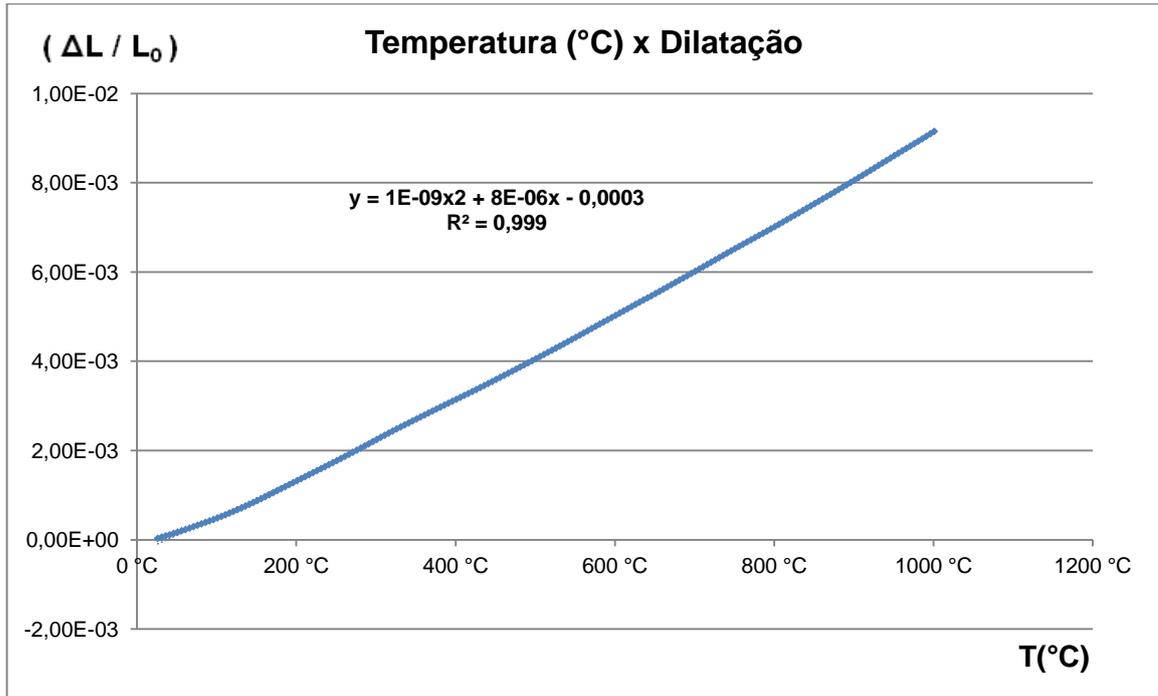


Figura 28. Deformação térmica em relação à temperatura da amostra virgem.

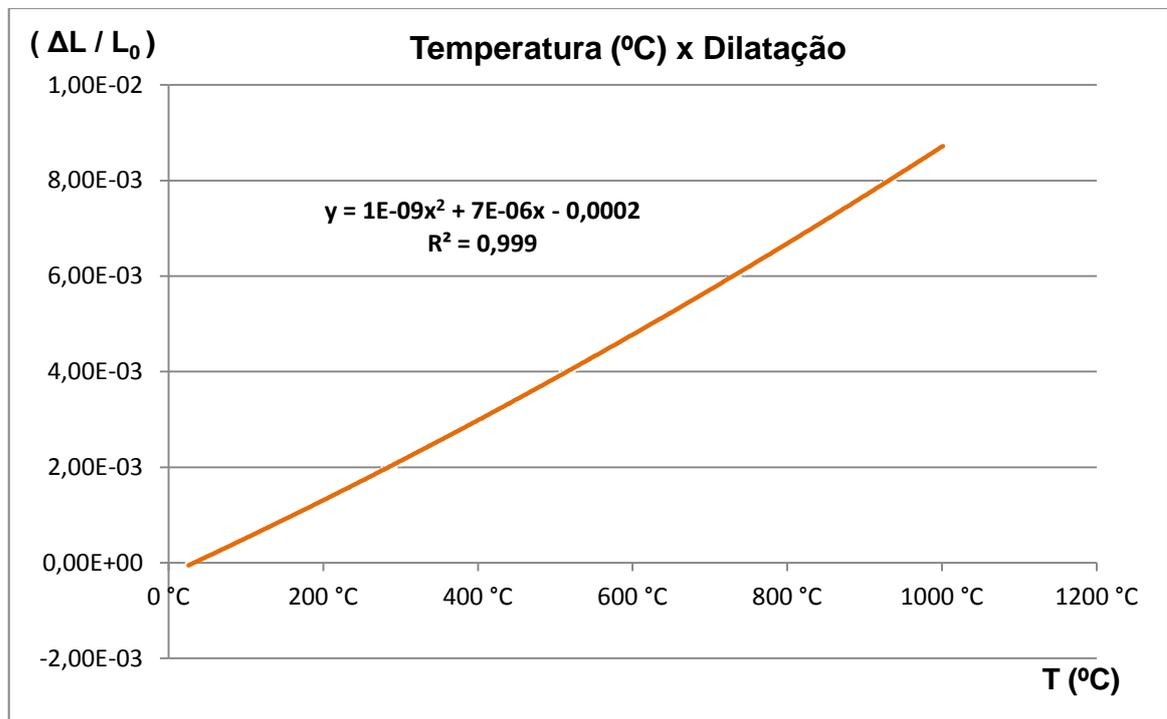


Figura 29. Deformação térmica em relação à temperatura da amostra envelhecida.

Tabela 13. Coeficiente de expansão térmica [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] nas temperaturas 100, 500 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Temperatura	Amostra alumina virgem	Amostra alumina envelhecida
		$y = 1\text{E-}09x^2 + 8\text{E-}06x - 0,0003$ $df/dx=2\text{E-}09x + 8\text{E-}06$
100 $^{\circ}\text{C}$	$8,2 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-6}$
500 $^{\circ}\text{C}$	$9,0 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$
1000 $^{\circ}\text{C}$	$10,0 \times 10^{-6}$	$9,0 \times 10^{-6}$

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia da amostra de Al_2O_3 virgem apresentada na Figura 30 mostra que os grãos são menores que 10 μm .

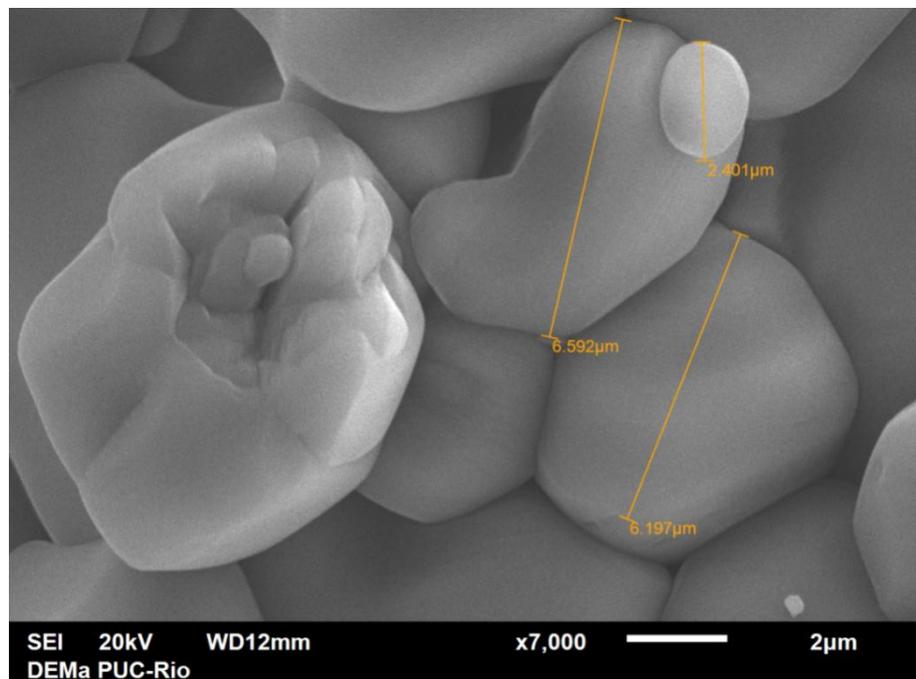
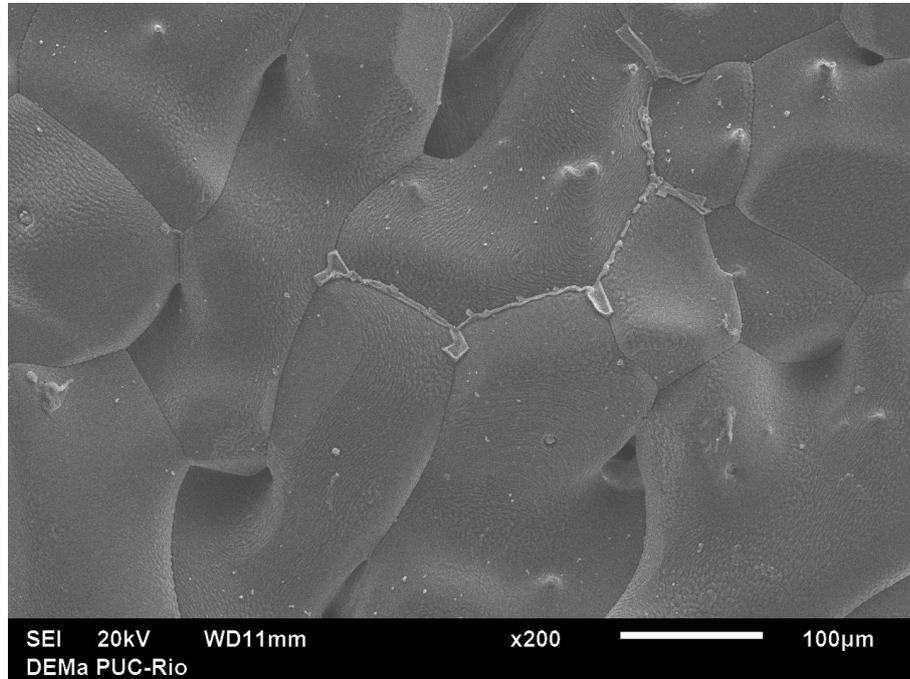
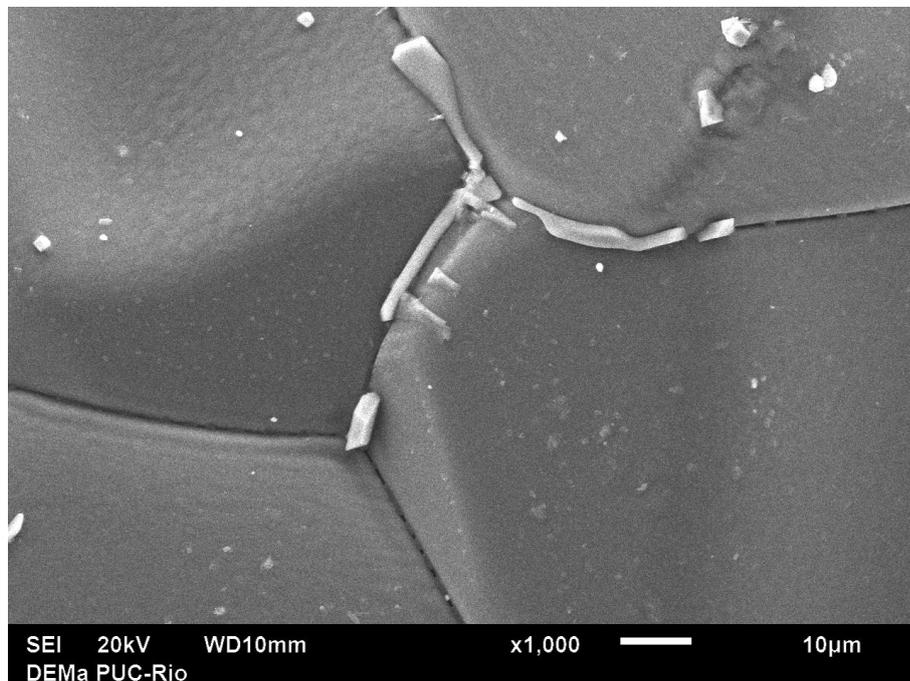


Figura 30. Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 virgem.

As micrografias apresentadas na figura 31 (a) e (b) em escalas distintas, da amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior, ilustram presença de precipitados nos contornos de grão.



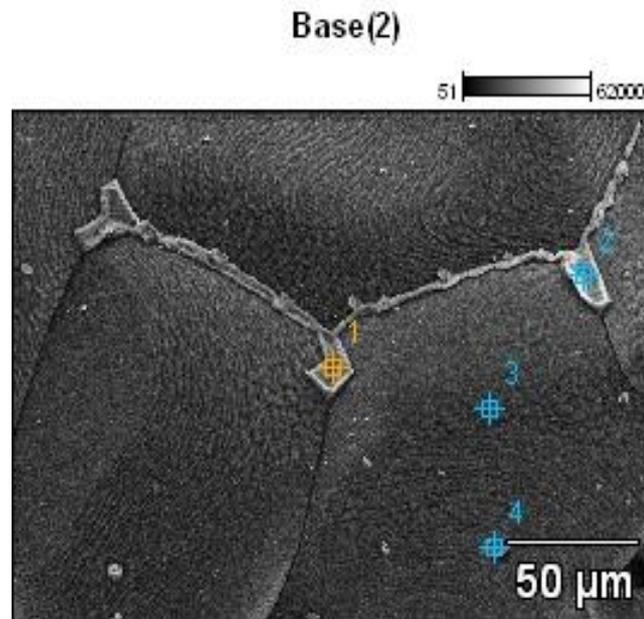
(a)



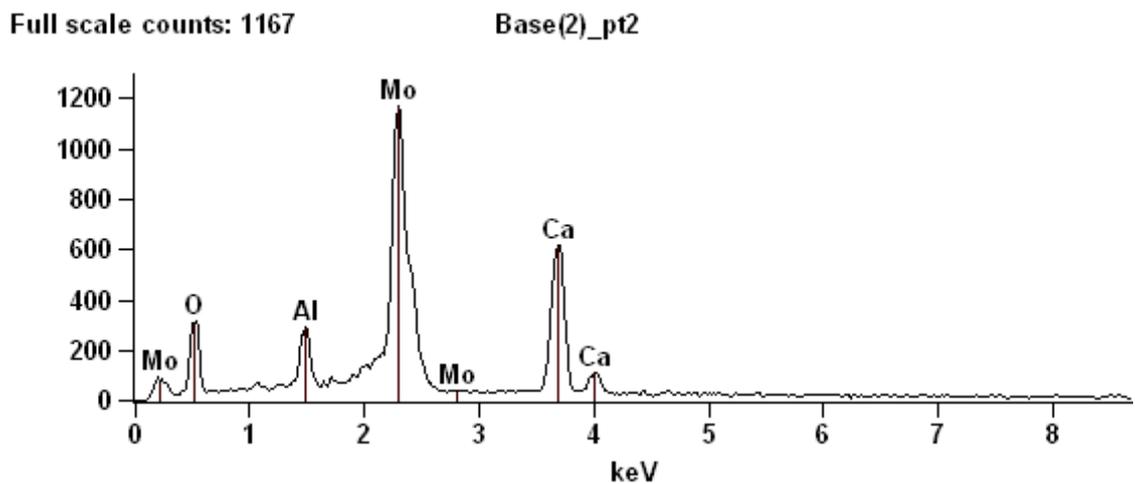
(b)

Figura 31. Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior.

Análise pela espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada na amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior, Figura 32, evidencia que os precipitados nos contornos de grãos são compostos, principalmente, de molibdênio e cálcio.



(a)



(b)

Figura 32. Microanálise por EDS da amostra de Al_2O_3 envelhecida inferior (a) e o espectro de raios X (b).

A micrografia da amostra da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura, Figura 33 mostra que o tamanho de grão nesta parte da placa de deslizamento acima de $100\mu\text{m}$.

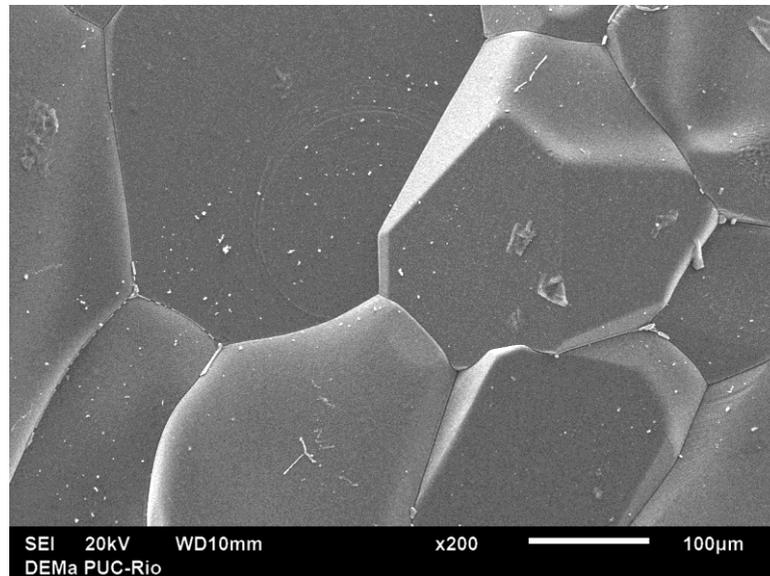


Figura 33. Imagens de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.

A micrografia da amostra da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura, figura 34, mostra uma superfície porosa e o tamanho de grãos até $300\mu\text{m}$. Esta parte da placa de deslizamento trabalha mais exposta à resistência elétrica.

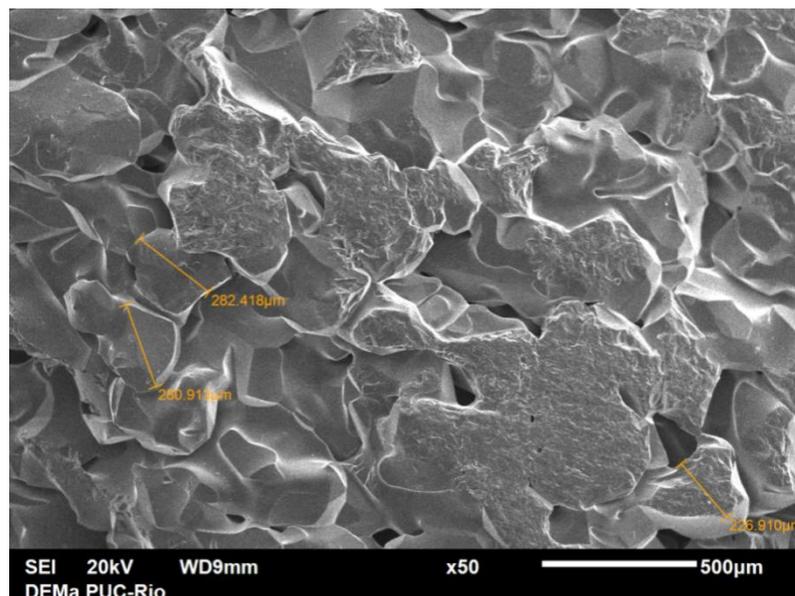


Figura 34. Imagem de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.

A micrografia da figura 35 da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura mostra nitidamente um contorno de grão, revelando o tamanho na faixa de várias centenas de microns.

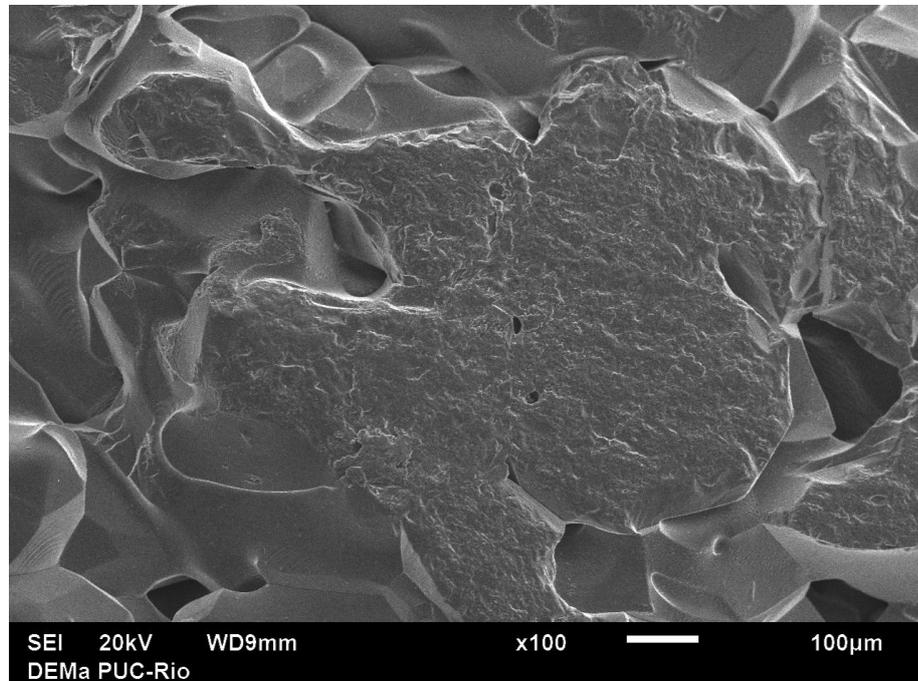
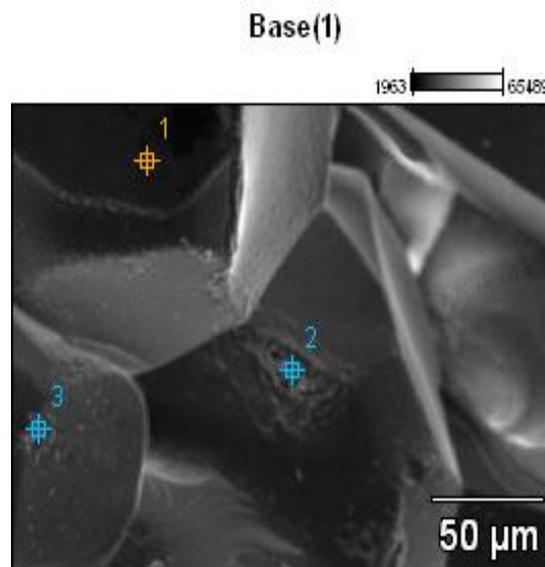


Figura 35. Imagem de MEV da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura.

Análise por energia dispersiva, EDS, realizada na amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura no ponto 2, Figura 36, mostra presença de Mo e Ca, embora menos evidente que na amostra anterior.



(a)

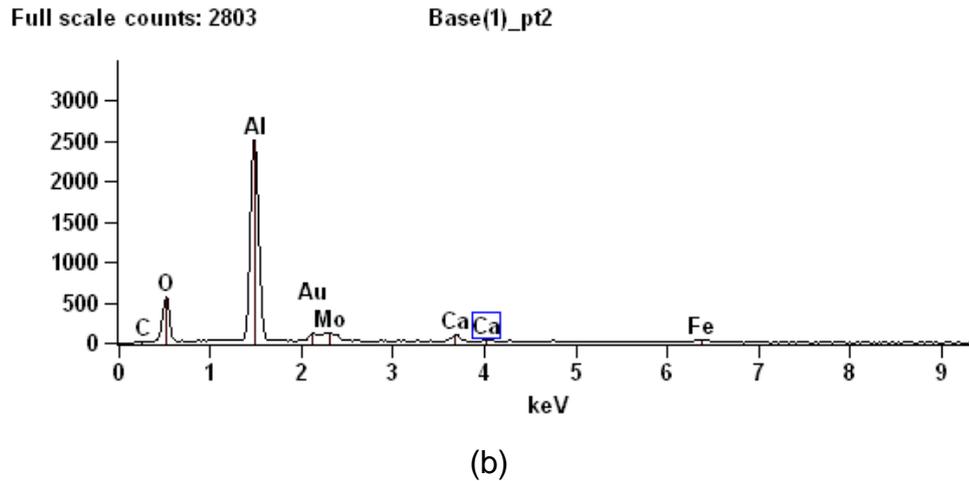
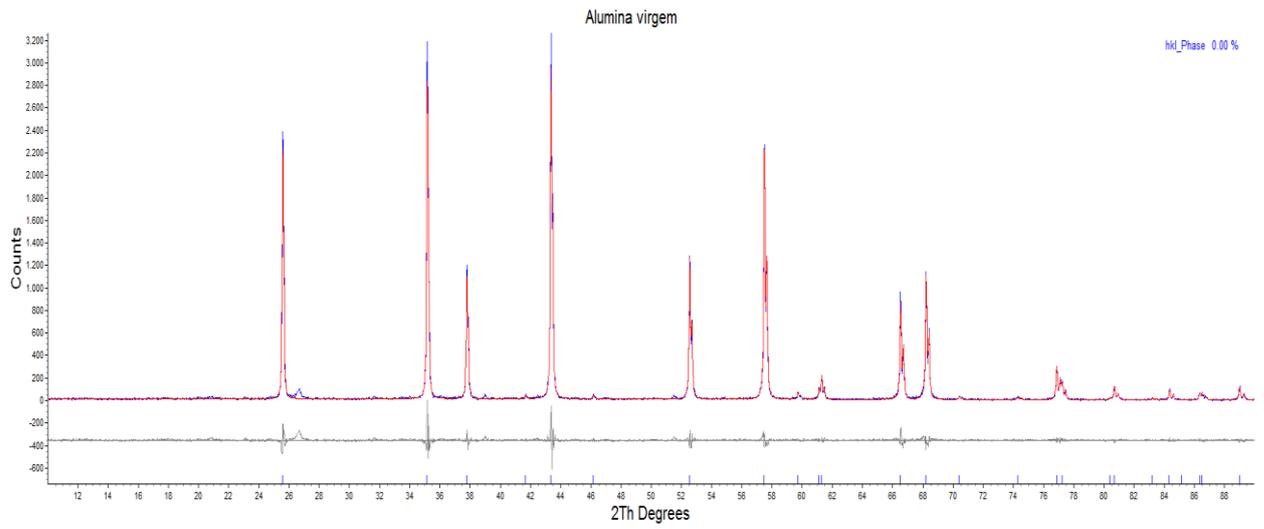


Figura 36. Microanálise por EDS da amostra de Al_2O_3 envelhecida alta temperatura (a) e o espectro de raios-X do ponto 2 (b).

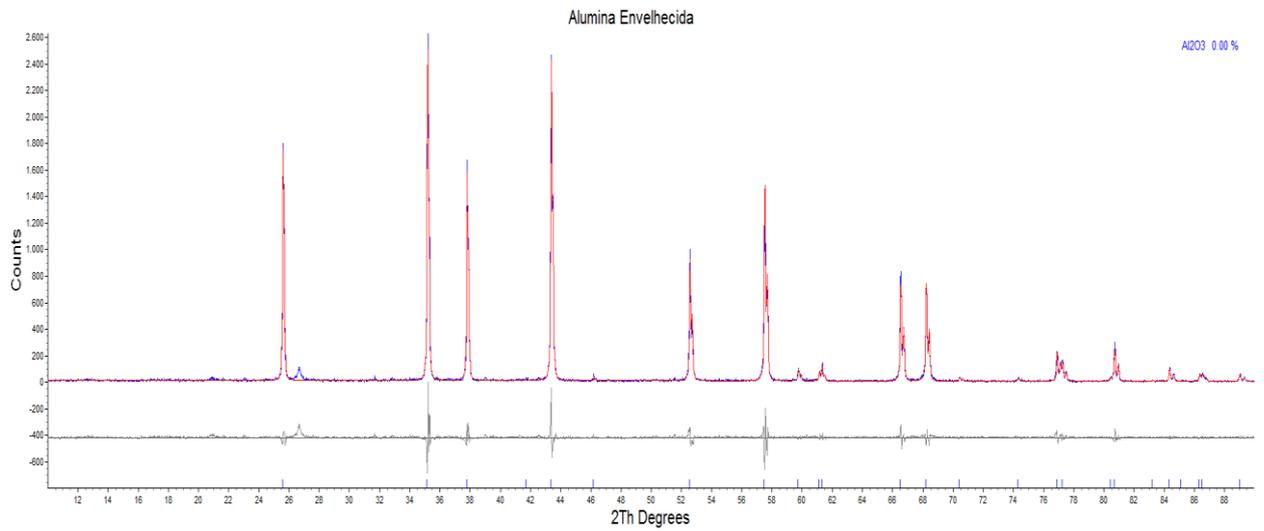
As imagens obtidas do MEV, e microanálise EDS, mostraram a existência de molibdênio e cálcio precipitados nos contornos dos grãos, principalmente, na parte inferior da placa de deslizamento.

5.1.5 Difração de Raios X

Difratogramas das amostras virgem e envelhecida alta temperatura, Figura 37 (a) e (b) se mostraram praticamente monofásicos, com exceção de uma linha de difração a $26,65^\circ$ (2θ). Uma identificação de fase inequívoca com base, em apenas, numa única linha de difração não é recomendada, no entanto, deve ser notado que a fase ortorrômbica Al_2SiO_5 (Powder Diffraction File: 01-088-0891) apresenta sua linha de difração mais intensa justamente neste ângulo. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados em $184,4 \pm 4$ nm e $252,4 \pm 8$ nm para as amostras virgem e envelhecida alta temperatura.



(a)



(b)

Figura 37. Difratoqramas amostras virgem (a) e envelhecida (b)

5.1.6 Resistência à Flexão

O resultado da aplicação do método de Weibull aos dados das tensões dos ensaios de flexão em quatro pontos das 21 amostras do material comercial virgem é mostrado na Figura 38.

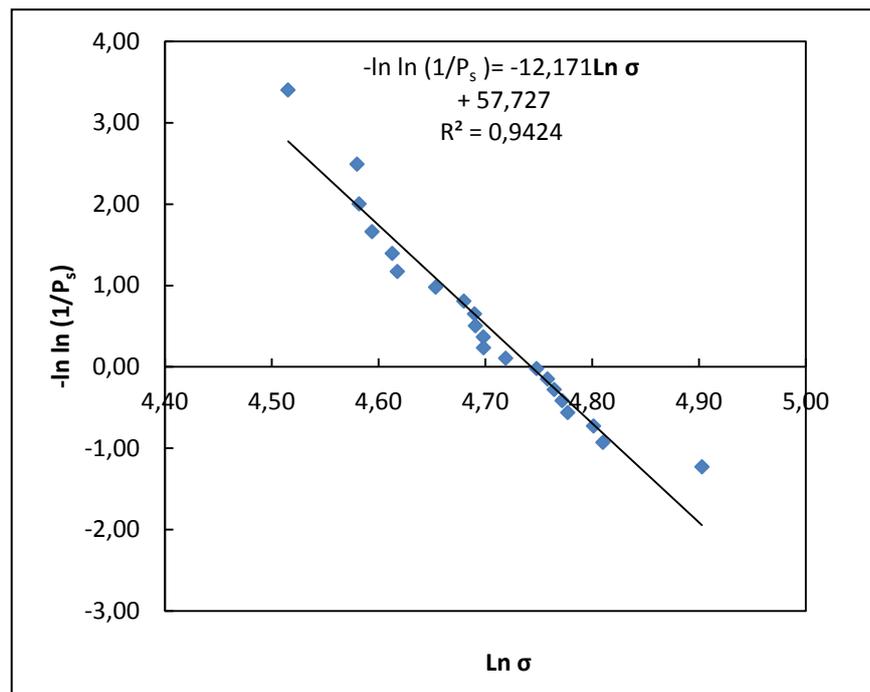


Figura 38. Gráfico dos parâmetros de Weibull da amostra do material comercial virgem.

O módulo de Weibull, coeficiente angular da reta, foi $m = 12,2$.

A Figura 39 mostra o gráfico da curva probabilidade de sobrevivência versus tensão de ruptura, sendo o valor da resistência característica de 114,7 MPa.

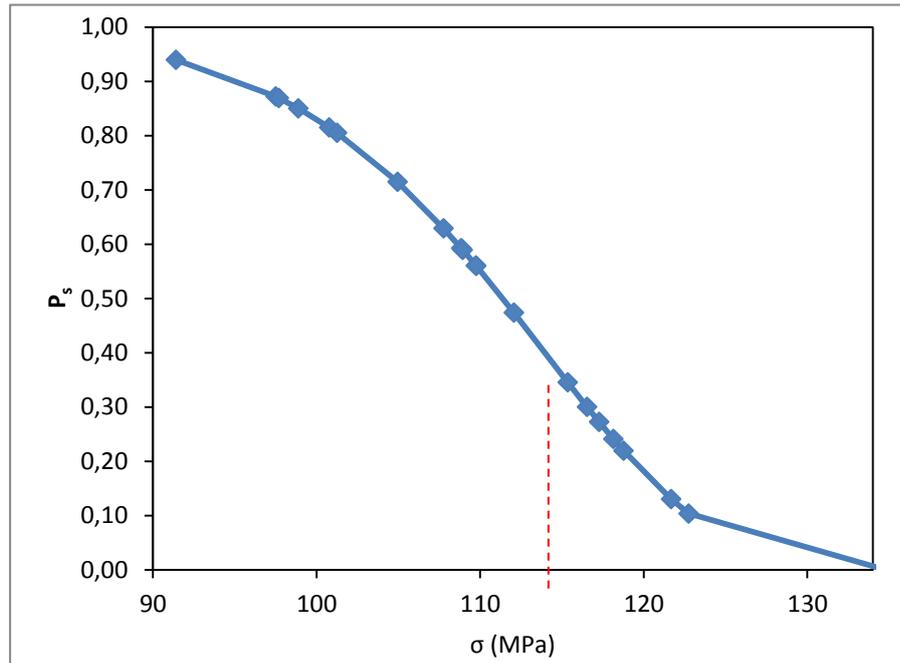


Figura 39. Resistência característica em relação à probabilidade de sobrevivência da amostra virgem.

A tensão na qual a probabilidade de sobrevivência é de 0,999 foi calculada através da Eq. (8) da distribuição de Weibull com 2 parâmetros, obtendo-se o valor de $\sigma = 65$ MPa.

$$P_s = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. (8)}$$

A resistência média, calculada como media aritmética, e desvio padrão foram de $110,22 \pm 10,1$ MPa. Um terceiro tratamento, usando a Eq. (9),

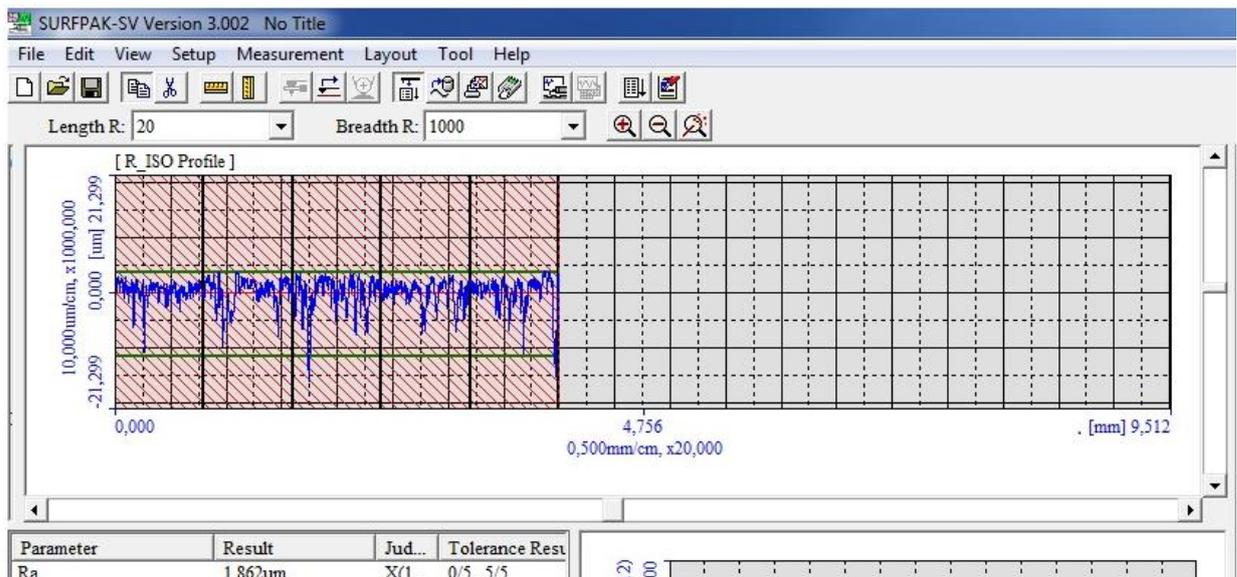
$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \tau \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde $\bar{\sigma}$ é denominado de tensão média de resistência, Γ é um parâmetro que varia entre 0,90 e 1,0 para os materiais cujos m estão entre 5 e 20, tendo sido considerado o valor de 0,95, σ_0 é a resistência característica e m o módulo de Weibull. O valor encontrado foi de 117,9 MPa.

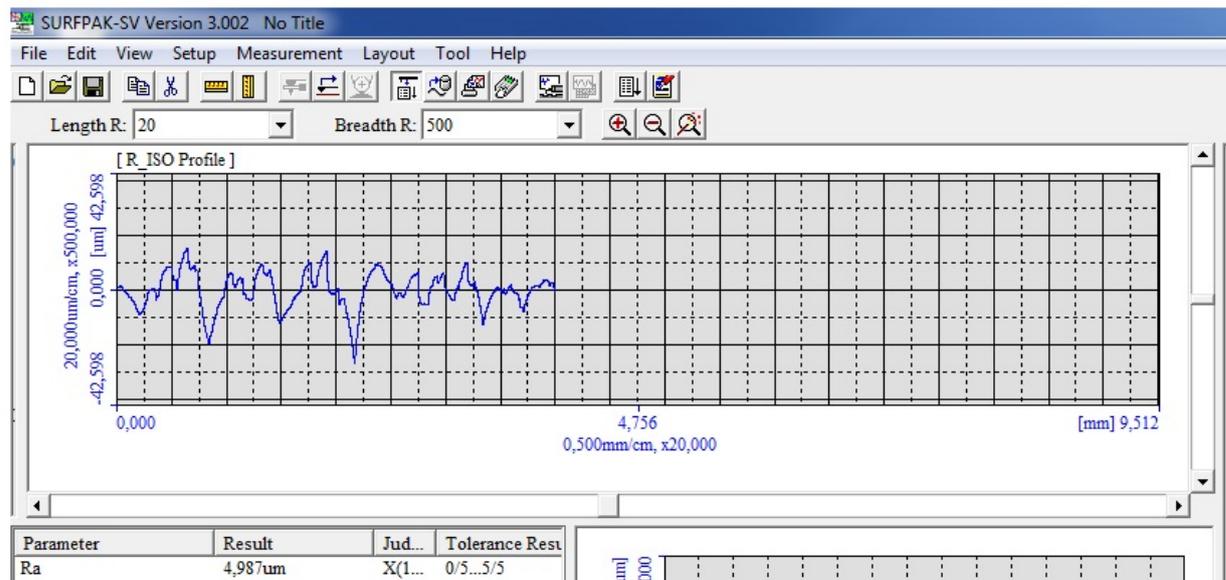
5.1.7 Acabamento Superficial – Rugosidade

Foram feitas medições de rugosidade em uma placa de deslizamento virgem, nos sentidos longitudinal e transversal da face de trabalho, Figura 40 (a), e em uma amostra envelhecida parte chamada de alta temperatura, Figura 40 (b) como apresentado pelos gráficos emitidos pelo software do equipamento.

Os resultados da rugosidade da amostra virgem ficaram próximos de $R_a = 2,00 \mu\text{m}$ no sentido longitudinal e $R_a = 2,40 \mu\text{m}$ no sentido transversal, evidenciando o sentido longitudinal de retificação das placas, e da amostra envelhecida próximo de $R_a = 5,00 \mu\text{m}$.



(a)



(b)

Figura 40. Resultado de medição de rugosidade de uma placa virgem (a) e da amostra envelhecida (b).

5.2 Resultados dos Ensaio das Cerâmicas Desenvolvidas

5.2.1 Amostras desenvolvidas para teste de sinterabilidade

A Tabela 14 apresenta os valores de densidade relativa das amostras no estado verde, pré-sinterizadas com taxa de aquecimento de 2°C/min, temperatura de 1200°C com patamar de 60 min e taxa de resfriamento de 5°C/min, e após sinterização a 1500°C no dilatômetro, Figura 41.

Tabela 14. Densidade relativa das amostras 1PS, 2PS, 1S e 2S.

Amostra	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Densidade relativa (%)	
			Verde	Pré-sinterizada
1PS	70	1200	57,0	62,0
2PS	100	1200	59,0	65,2

Amostra	Temperatura (°C)	Patamar (min.)	Densidade relativa (%)
			Sinterizada
1S	1500	-	87,8
2S	1500	-	91,8

A curva de $\Delta L/L_0$ versus temperatura da amostra 2S (Figura 41) aponta a temperatura de início da contração de 1267°C, adotando o método das tangentes para determinar o início do processo de contração. Em estudo feito por Roosen A. et al., [18] temperatura de início de contração de corpos verdes com densidade relativa de 66,2% produzidos por compactação coloidal foi de 950°C, enquanto as amostras compactadas por prensagem a seco mostraram um início de contração em temperaturas mais altas, coerente com os valores observados na Figura 41.

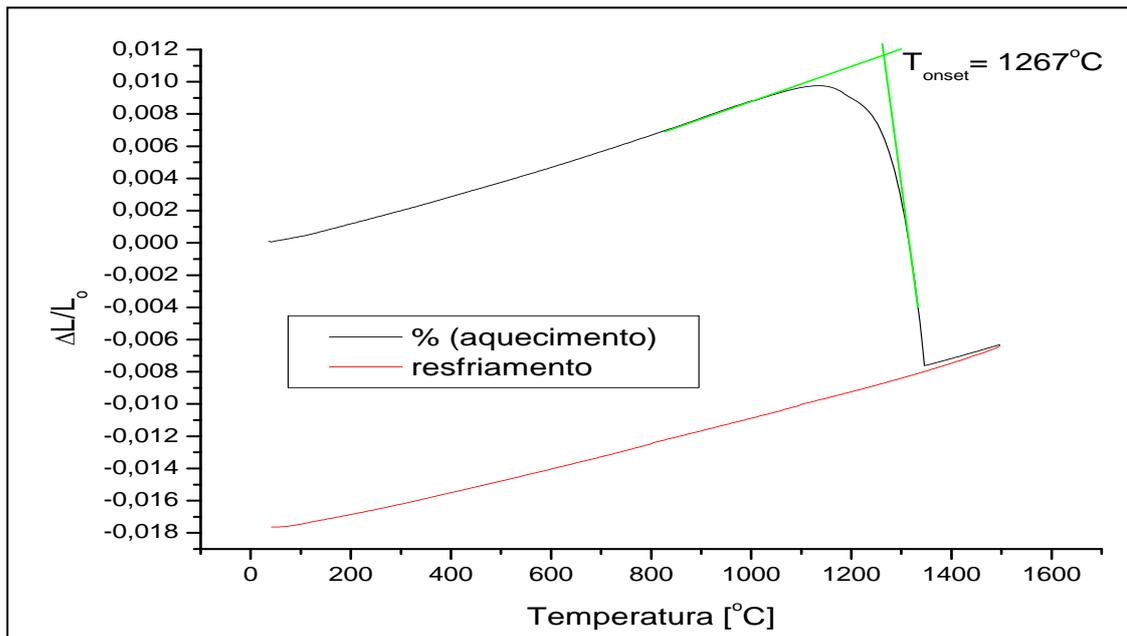


Figura 41. Curva $\Delta L/L_0$ (deformação térmica) versus temperatura até 1500°C no aquecimento e resfriamento, da amostra 2S.

Durante o aquecimento até 1200°C (temperatura de pré-sinterização) no ensaio de dilatométrica (Figura 41), a dilatação térmica acompanhou os valores típicos de alfa alumina. O valor do coeficiente de expansão térmica na faixa entre 25°C e 1200°C, ajustado pela equação linear foi de $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A partir desta temperatura (1267°C) até valor de 1350°C, onde o processo de contração é encerrado, houve densificação do material, que em seguida voltou a dilatar com o mesmo coeficiente de expansão térmica de $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ até o final do ensaio a 1500°C.

5.2.2 Resultados dos ensaios das amostras maciças para avaliação do método da preparação do pó e da sua influência na consolidação e sinterização

A Tabela 15 apresenta os resultados de densidades relativas, verde e sinterizada, obtidas pelos métodos geométrico e de Arquimedes das amostras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4. A provável causa da diferença dos resultados entre os métodos de

medição de densidade é a distorção de forma, inevitável devido à contração na sinterização.

Tabela 15. Densidade relativa das amostras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

Amostra	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pressão (MPa)	Densidade relativa verde (%)	Densidade relativa sinterizada (%)	
				Geométrico	Arquimedes
2.1	Peneirado	70	57,9	83,5	87,5
2.2	Não peneirado	70	57,0	81,0	85,0
2.3	Não peneirado	100	59,4	84,5	89,0
2.4	Peneirado	100	59,4	86,5	91,0

A amostra 2.4, obtida a partir do pó com aglomerados de no máximo 100 μm e prensada com 100 MPa, alcançou 91% de densidade relativa, em acordo com os valores apresentados por Daguano, J. K. M. F. et al., [4] e Yoshimura, H. N. et al., [6] para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ consolidada por prensagem uniaxial e sinterizada a 1500°C.

Esta amostra foi a selecionada para a avaliação microestrutural, de composição de fases, coeficiente de dilatação térmica, resistência mecânica e de dureza, devido a uma integridade mecânica superior em comparação com as amostras não-peneiradas.

Os resultados do ensaio de dilatométrica da amostra 2.4, estão plotados no gráfico da deformação térmica ($\Delta L/L_0$) em relação à temperatura (°C), Figura 42.

Os resultados foram ajustados com a função polinomial do segundo grau para determinação do coeficiente de dilatação térmica na faixa de temperaturas até 800°C.

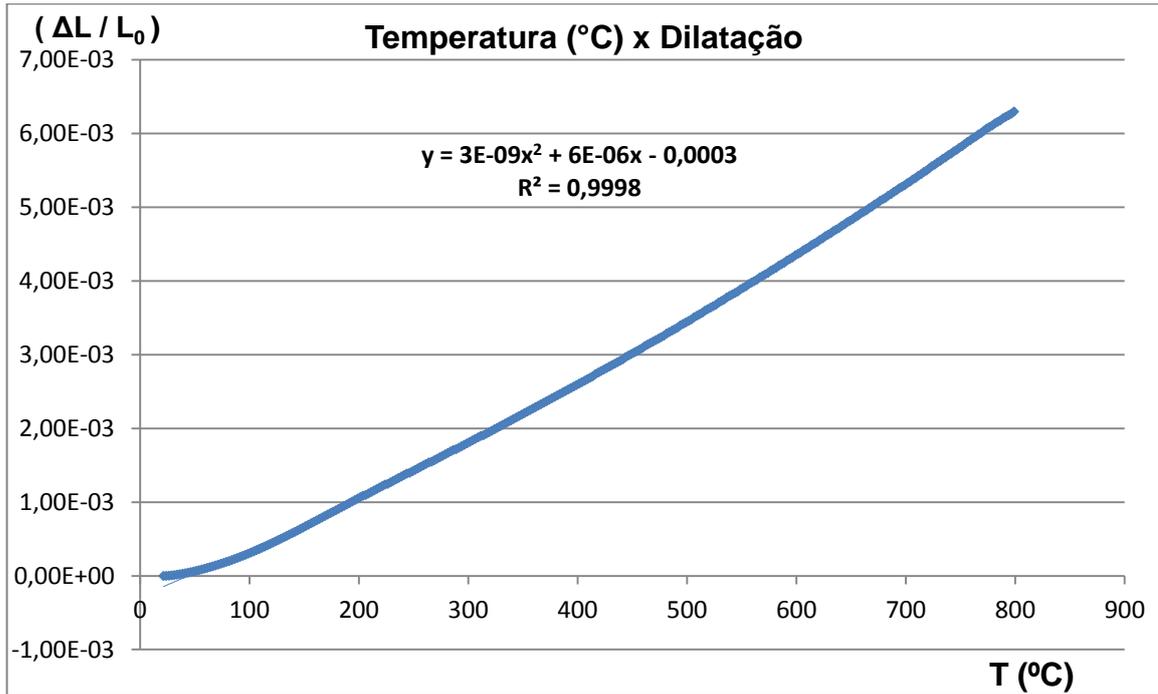
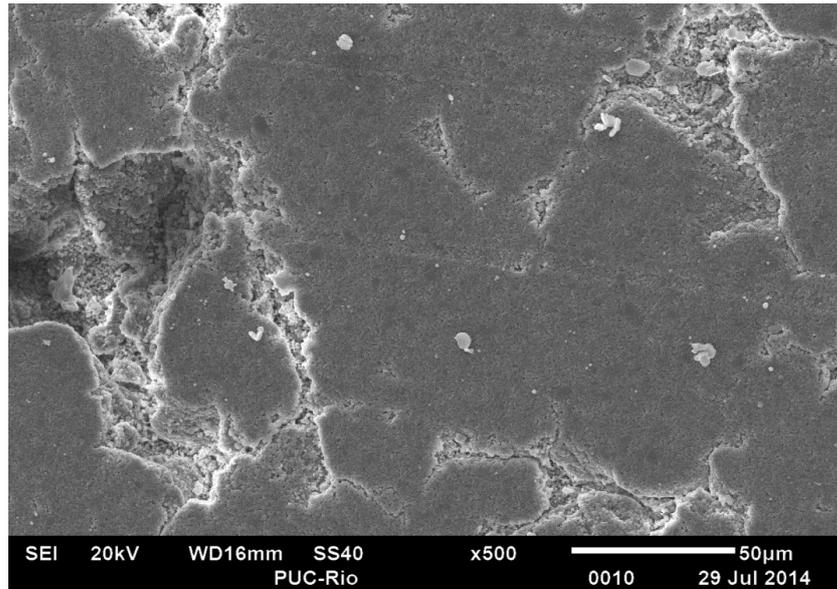


Figura 42. Curva $\Delta L/L_0$ (deformação térmica) em relação à temperatura da amostra 2.4.

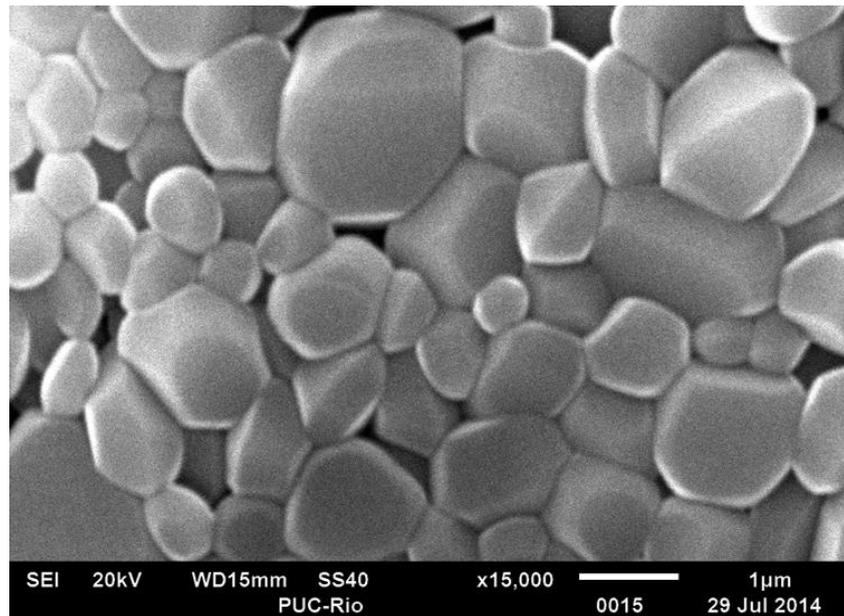
O gráfico apresenta o valor do coeficiente de expansão térmica da amostra 2.4, na faixa entre 25°C e 800°C, ajustado pela função polinomial do segundo grau, de $9,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 500°C.

As imagens obtidas do MEV mostram a presença de poros inter-aglomerados (Figura 43a), um defeito característico do processo adotado neste trabalho para a produção da cerâmica monolítica. Além disso, observa-se porosidade inter-granular e os tamanhos de grão entre 1 e 2 μm (Figura 43b). Experiências realizadas por Ma, J. et al., [13] com pó de partida de tamanho médio de partículas de 0,4 μm sinterizado a 1500°C mostraram tamanhos de grãos de 1 a 2 μm e a densidade das amostras entre 90 e 95%.

As Figuras 43 (a) e (b) ilustram a microestrutura da amostra 2.4 em escalas distintas.



(a)



(b)

Figura 43. Microestrutura da amostra 2.4 ilustrando, (a) poros inter-aglomerados e (b) poros inter-granulares.

A Tabela 16 apresenta os dados de microdureza Vickers da amostra 2.4, alcançando valores entre 12,4 e 15,8 GPa, com o valor médio e desvio padrão de $14,4 \pm 0,3$ GPa. Este resultado é bastante coerente com valores apresentados por Yoshimura, H. N. et al., [6] de 12,5 GPa e Gonzales, E. J. et al., [14] de 14,8 GPa para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 90% de densidade relativa.

Tabela 16. Resultados de microdureza Vickers da amostra 2.4.

Identação	1	2	3	4	5
HV	1616,0	1461,2	1406,2	1592,4	1263,3

Identação	6	7	8	9	10
HV	1503,0	1327,5	1487,1	1530,1	1435,8

Dureza	Menor valor	Maior valor	Média
HV1	1263,3	1616,0	1462,3
GPa	12,4	15,8	14,4

Na Figura 44 é apresentado o difratograma da amostra desenvolvida 2.4, mostrando os mesmos resultados dos difratogramas das amostras virgem e envelhecida, Figura 37 (a) e (b).

O tamanho médio do cristalito foi calculado em 315 ± 6 nm.

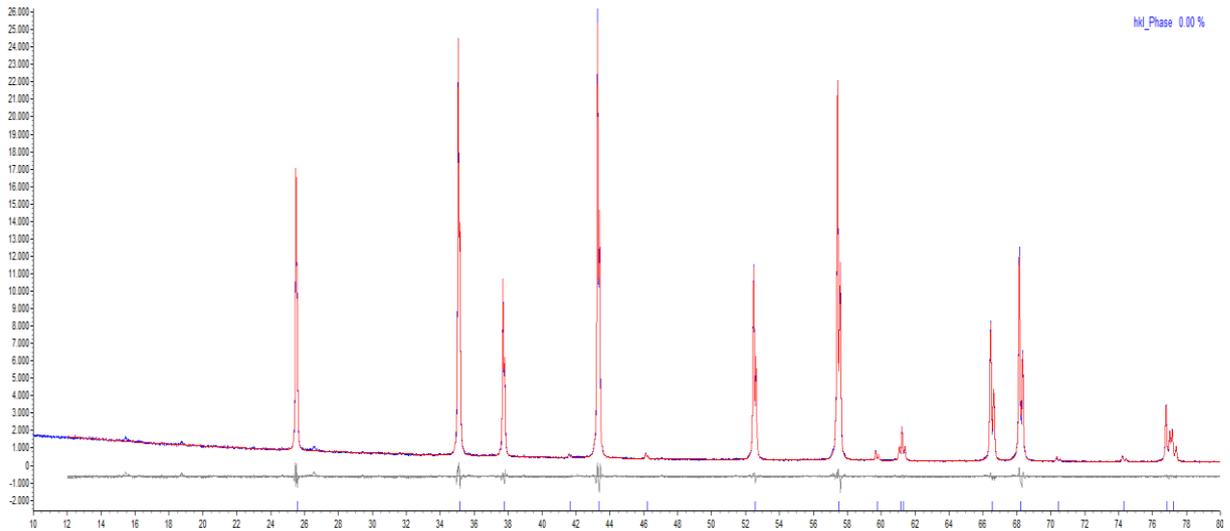


Figura 44. Difratoograma da amostra 2.4.

O resultado da medição da rugosidade superficial do compacto desenvolvido, no estado como sinterizado, ficou próximo de $R_a = 0,60 \mu\text{m}$, mostrado na Figura 45.

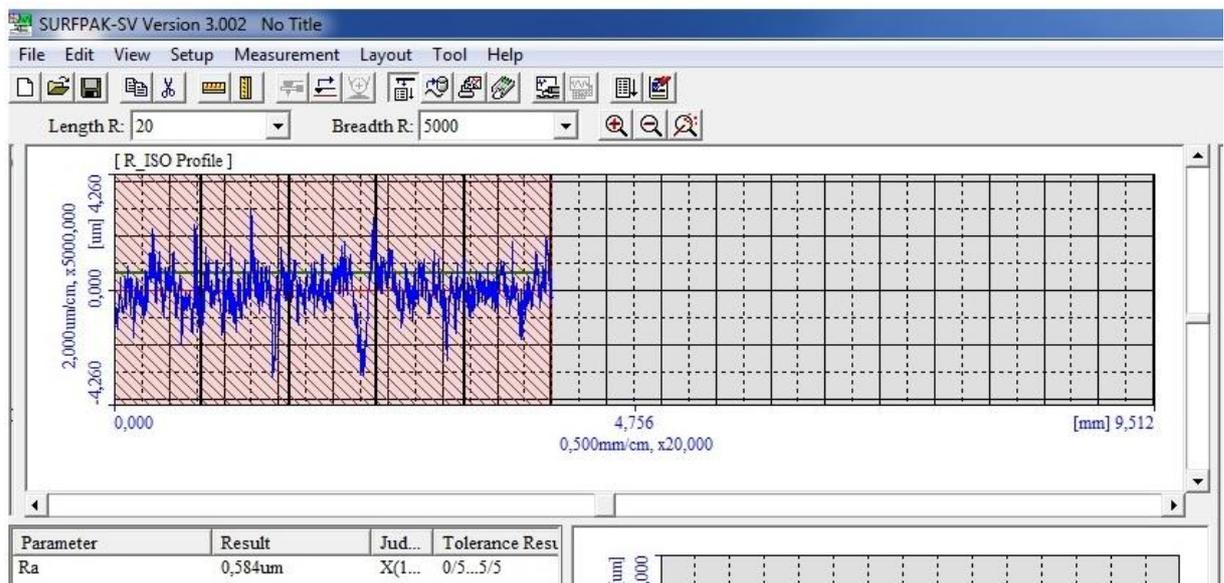


Figura 45. Rugosidade da amostra 2.4 como sinterizada.

O gráfico da condutividade térmica em função da temperatura é apresentado na Figura 46. O valor encontrado da condutividade térmica da amostra 2.4 a temperatura de 298 K foi de $29,6 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$.

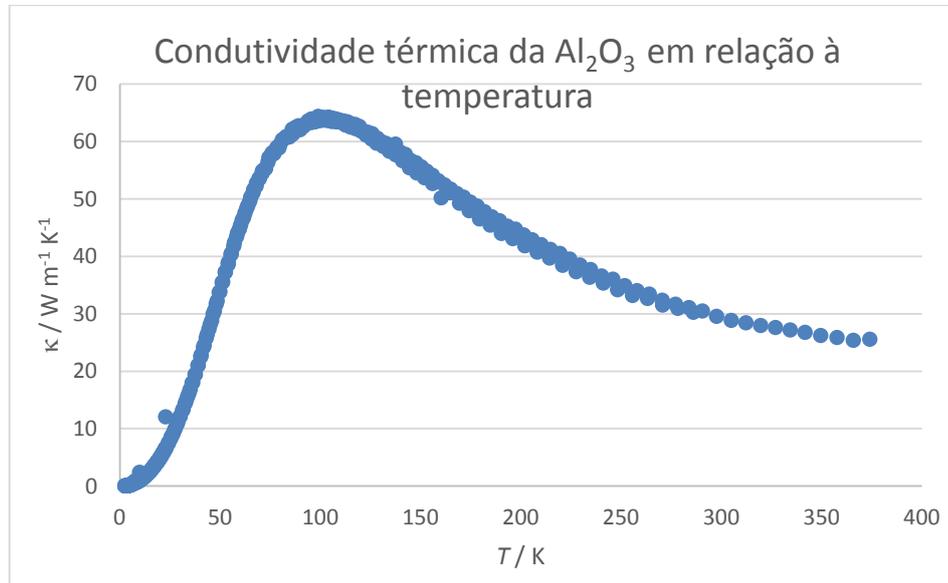


Figura 46. Condutividade térmica em relação à temperatura da amostra 2.4.

5.2.3 Resultados de Densidade, Dureza e Resistência à Flexão da Cerâmica Desenvolvida

Os resultados de densidade verde e sinterizada, pelo método geométrico das 20 amostras desenvolvidas para ensaios de flexão, calculados com os valores das massas (g), e dimensões dos corpos de prova, espessura (h), largura (b) e comprimento (L), estão relatados na Tabela 17 e Tabela 18, respectivamente. A densidade verde média e desvio padrão foram de $2,29 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, ou $57,4\% \pm 0,5\%$, e a densidade sinterizada $3,66 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, ou $91,8\% \pm 0,75\%$.

Tabela 17. Resultados de densidade verde das amostras para flexão.

Densidade verde – Método Geométrico						
Amostra	Massa (g)	Dimensões mm			Densidade verde (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
		h	b	L		
2	1,908	3,30	4,77	52,51	2,31	57,9
3	1,901	3,30			2,30	57,7
4	2,001	3,45			2,32	58,2
5	1,9975	3,56			2,24	56,2
6	1,9974	3,54			2,25	56,4
7	1,9970	3,52			2,27	56,9
8	1,9970	3,46			2,30	57,7
9	1,9981	3,48			2,29	57,4
10	1,9967	3,46			2,30	57,7
11	1,9947	3,47			2,30	57,7
12	1,9944	3,50			2,28	57,2
13	1,9934	3,50			2,27	56,9
14	1,9983	3,52			2,27	56,9
15	1,9947	3,47			2,30	57,7
16	1,9993	3,51			2,27	56,9
17	1,9960	3,52			2,27	56,9
18	1,9942	3,46			2,30	57,7
19	1,9963	3,47			2,30	57,7
20	1,9994	3,50			2,28	57,2
21	1,9987	3,45			2,31	57,9

Tabela 18. Resultados de densidade sinterizada das amostras para flexão.

Densidade sinterizada – Método Geométrico						
Amostra	Massa (g)	Dimensões mm			Densidade sinterizada (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
		h	b	L		
2	1,867	2,81	4,02	44,63	3,705	92,9
3	1,860	2,79	4,01	44,67	3,723	93,4
4	1,960	2,91	4,05	44,69	3,722	93,4
5	1,958	2,98	4,05	44,68	3,631	91,1
6	1,961	2,93	4,06	44,69	3,689	92,5
7	1,958	2,94	4,06	44,72	3,668	92,0
8	1,959	2,94	4,05	44,75	3,678	92,2
9	1,960	2,92	4,06	44,70	3,699	92,8
10	1,960	2,98	4,04	44,73	3,641	91,3
11	1,964	2,98	4,05	44,71	3,640	91,3
12	1,964	3,00	4,06	44,72	3,606	90,4
13	1,958	2,96	4,05	44,74	3,652	91,6
14	1,962	2,99	4,04	44,67	3,637	91,2
15	1,961	2,97	4,05	44,66	3,650	91,5
16	1,965	2,98	4,06	44,72	3,632	91,1
17	1,961	2,94	4,06	44,64	3,681	92,3
18	1,960	2,93	4,06	44,65	3,691	92,6
19	1,961	2,96	4,05	44,69	3,661	91,8
20	1,967	2,97	4,06	44,67	3,652	91,6
21	1,960	2,97	4,06	44,69	3,637	91,2

Foi realizado teste de densidade pelo método de Arquimedes com a amostra 12, cortada em duas peças, 12/1 e 12/2, para comparação com método geométrico e verificação da uniformidade no comprimento da amostra, com resultados apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Densidade sinterizada pelo método de Arquimedes da amostra 12.

	Massa (g)	Massa ao ar com esmalte (g)	Massa imersa (g)	Densidade Arquimedes (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
12/1	1,0409	1,1077	0,7817	3,770	94,6
12/2	0,9086	0,9681	0,6783	3,700	92,8

A Tabela 20 apresenta os dados de microdureza Vickers da amostra 12/2, alcançando valores entre 12,0 e 17,9 GPa, com o valor médio e desvio padrão de $14,9 \pm 0,6$ GPa. Este resultado é bastante coerente com valores apresentados por Yoshimura, H. N. et al., [6] de 12,5 GPa e Gonzales, E. J. et al., [14] de 14,8 GPa para α -Al₂O₃ com 90% de densidade relativa.

Tabela 20. Resultados de microdureza Vickers da amostra 12/2.

Identação	1	2	3	4	5
HV	1598,2	1271,6	1481,8	1796,8	1227,1

Identação	6	7	8	9	10
HV	1373,1	1487,1	1832,3	1616,0	1497,7

Dureza	Menor valor	Maior valor	Média
HV1	1227,1	1832,3	1518,1
GPa	12,0	17,9	14,9

O resultado da aplicação do método de Weibull aos dados das tensões dos ensaios de flexão em 4 pontos das 17 amostras desenvolvidas é mostrado na Figura 47.

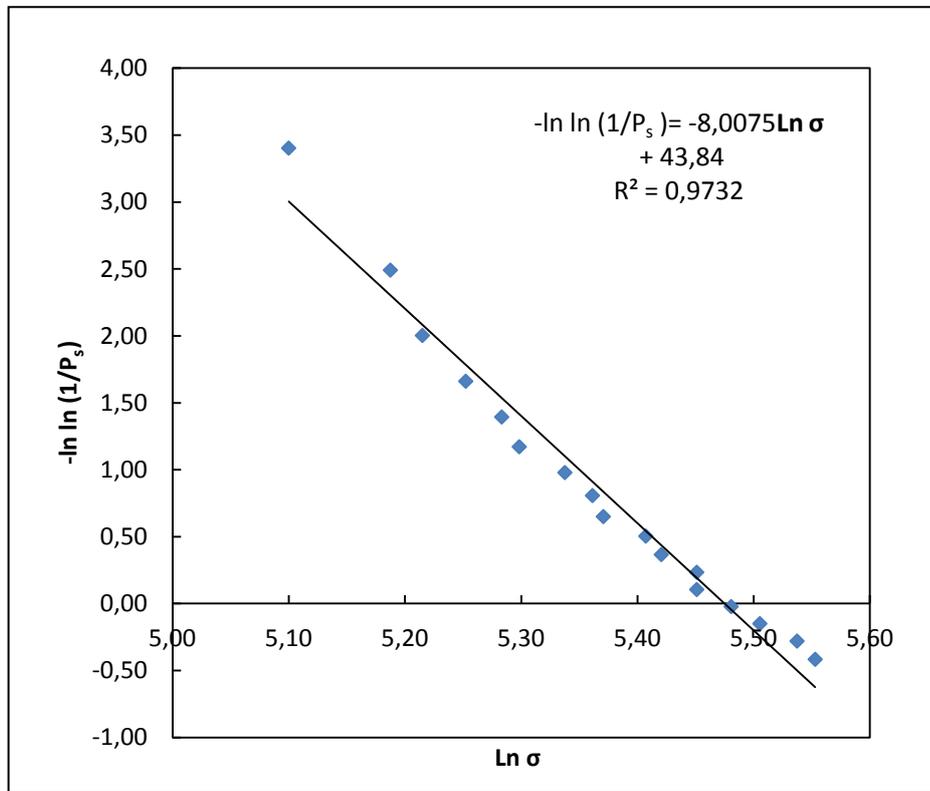


Figura 47. Diagrama de Weibull das amostras desenvolvidas.

O módulo de Weibull, coeficiente angular da reta, foi $m = 8$. Este valor menor que do material comercial, indica maior dispersão dos valores de resistência, e conseqüentemente, uma distribuição mais heterogênea dos defeitos (trincas) nas microestruturas das amostras desenvolvidas.

A Figura 48 mostra o gráfico da curva probabilidade de sobrevivência versus tensão de ruptura, e o valor da resistência característica de 238 MPa.

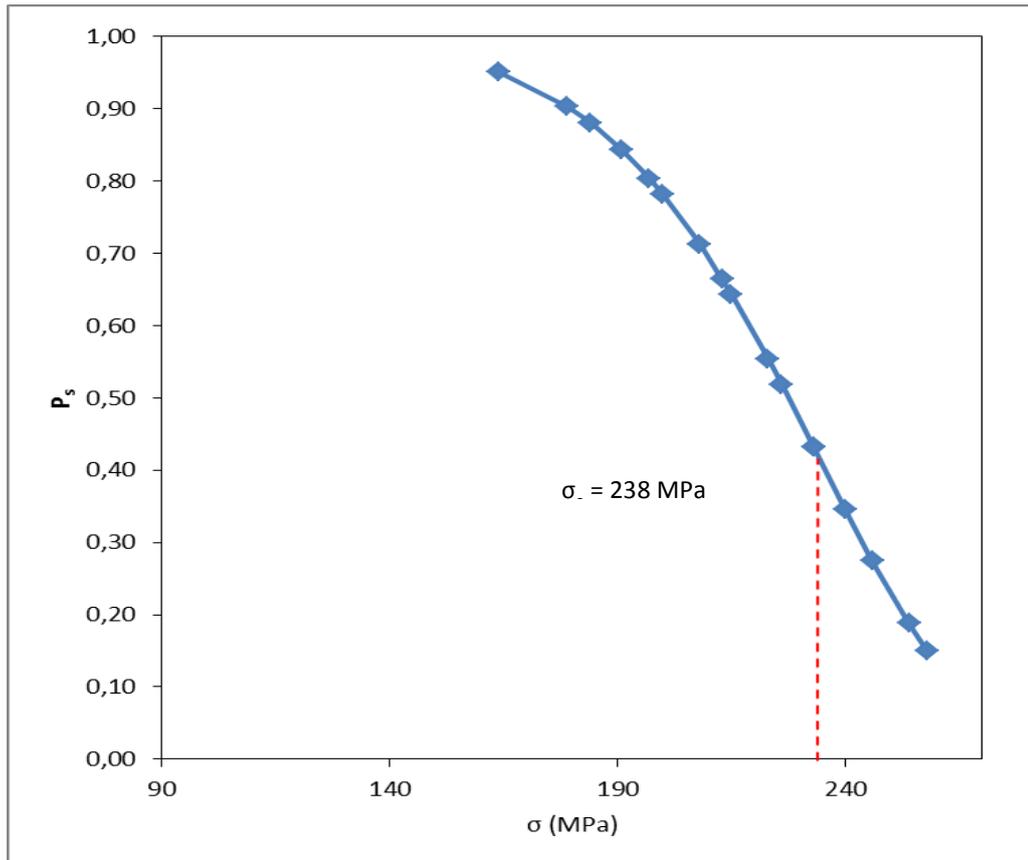


Figura 48. Resistência característica em relação à probabilidade de sobrevivência das amostras desenvolvidas.

A tensão na qual a probabilidade de sobrevivência é de 0,999 foi calculada através da Eq. (8) da distribuição de Weibull com 2 parâmetros, obtendo-se o valor de $\sigma = 100$ MPa.

$$P_s = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. (8)}$$

A resistência média, calculada como media aritmética, e desvio padrão foram de $215,5 \pm 26$ MPa. Um terceiro tratamento, usando o esquema da Eq. (9),

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde $\bar{\sigma}$ é denominado de tensão média de resistência, Γ é um parâmetro que varia entre 0,90 e 1,0 para os materiais cujos m estão entre 5 e 20, tendo sido considerado o valor de 0,95, σ_0 é a resistência característica e m o módulo de Weibull. O valor encontrado foi de 254,4 MPa.

6.0 DISCUSSÕES

A conferência das propriedades térmicas e mecânicas foi realizada, com a caracterização do material virgem e comparação com as propriedades das placas de deslizamento retiradas do catálogo do fabricante, mostradas na Tabela 2, além dos dados das propriedades encontrados na literatura.

Resultados de densidade foram analisados e comparados entre vários autores, que trataram dos assuntos relacionados à preparação do pó, prensagem e sinterização, de forma a obter dados para desenvolvimento de todo o processo para fabricação da placa de deslizamento. As densidades do corpo verde e sinterizado e a preparação do pó de Al_2O_3 foram os principais parâmetros estudados

A densidade especificada pelo fabricante era $>3,4 \text{ g/cm}^3$, ou $>85,3\%$ de densidade relativa. Os resultados de densidade das amostras virgem e envelhecidas pelo método Arquimedes ficaram próximos de 89%, portanto dentro da especificação. A análise das densidades relativas aponta que a variação de densidades entre as amostras virgem e envelhecida são pequenas.

Os resultados das densidades das amostras desenvolvidas para ensaio de sinterabilidade, produzidas com a ferramenta de 15 X 40 mm, com pó sem aditivo, prensadas a 70 e 100 MPa e sinterizadas a 1500°C , sem patamar, foram de 87,8% e 91,8%, respectivamente. A curva de $\Delta L/L_0$ versus temperatura da amostra 2S (Figura 41) aponta a temperatura de início da contração em 1267°C , e encerramento em 1350°C . Os valores dos coeficientes de expansão térmica acompanharam os valores típicos de alfa alumina.

As amostras desenvolvidas com pó preparado com 3% de ligante PVA, prensadas com 70 e 100 MPa, alcançaram densidades relativas medidas pelo método de Arquimedes, de 85,0% e 89,0%, com pó não peneirado, e 87,5% e 91,0% com pó peneirado em peneira de $100 \mu\text{m}$, após sinterização a 1500°C com patamar de 15 minutos. Estes resultados mostram que o peneiramento, limitando os tamanhos dos aglomerados em $100 \mu\text{m}$, melhora o comportamento da consolidação e sinterização, alcançando 91% de densidade relativa da amostra 2.4, e estão em

bom acordo com a literatura pesquisada como mostrado na Tabela 7, que apresenta resultados de densidade em função da preparação do pó, condições de prensagem e sinterização de vários autores.

A densidade relativa média após sinterização das amostras para ensaio de flexão, pelo método geométrico, foi de $91,8\% \pm 0,75\%$. As densidades de cada uma das 20 amostras estão apresentadas na Tabela 18. Para comparação, a amostra 12, com densidade sinterizada pelo método geométrico de $90,4\%$, foi dividida em duas partes para medição da densidade pelo método de Arquimedes. As densidades destas amostras, renomeadas para 12/1 e 12/2, foram de $94,6\%$ e $92,8\%$ respectivamente, sugerindo que o enchimento da matriz de prensagem com pó não foi uniforme.

O fabricante não especifica dureza dos materiais de Al_2O_3 abaixo de $3,70 \text{ g/cm}^3$ de densidade, $92,8\%$ de densidade relativa, portanto não há valor de referência. Para comparação, foram feitas identificações para medição da microdureza Vickers (HV 1000 gf) da superfície retificada da amostra virgem, com densidade relativa de 89% , cujo valor médio foi de $12,9 \pm 1,2 \text{ GPa}$, resultados mostrados na Tabela 12.

Alguns dos valores encontrados na bibliografia estudada, mostrados na Tabela 4, foram de $14,7 \text{ GPa}$ para 94% de densidade relativa e $19,8 \text{ GPa}$ para porosidade zero. Conforme Yoshimura, H. N. et al., [6], o aumento da porosidade reduz as propriedades mecânicas, sendo a dureza a propriedade mais afetada, com $12,5 \text{ GPa}$ para densidade relativa de 90% . Tuan, W. H. et al., [12] estudaram os efeitos dos parâmetros de retificação, processo que pode gerar falhas superficiais e subsuperficiais, e reduzir valores de propriedades mecânicas, entre estas a dureza.

Os resultados de microdureza Vickers da amostra desenvolvida 2.4, mostrados na Tabela 16, apresentou valor médio de $14,4 \pm 0,3 \text{ GPa}$, e da amostra 12/2 valores entre $12,0$ e $17,9 \text{ GPa}$, com valor médio e desvio padrão de $14,9 \pm 0,6 \text{ GPa}$. Estes resultados são bastante coerentes com os valores apresentados por

Yoshimura, H. N. et al., [6] de 12,5 GPa e Gonzales, E. J. et al., [14] de 14,8 GPa para α -Al₂O₃ com 90% de densidade relativa.

O valor especificado pelo fabricante para o coeficiente de expansão térmica linear é de $8,2 \times 10^{-6}/K$ (20 – 1000°C). Os resultados dos ensaios de dilatométrica foram ajustados com as equações de polinômio de 2º grau, da amostra virgem na faixa de temperaturas até 1000°C, com valores entre $8,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 100°C e $10,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 1000°C. A amostra envelhecida mostrou uma dilatação térmica de $7,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 100°C e $9,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 1000°C, e da amostra desenvolvida 2.4 de $9,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 500°C, com o ensaio realizado na faixa entre 25°C e 800°C. Os resultados de expansão térmica apresentados por Munro, R.G., [3] para alumina sinterizada, com densidade relativa $\geq 98\%$ e tamanho de grão nominal de 5 μm , foram de $4,6 \times 10^{-6} \text{ } \text{K}^{-1}$ a $8,6 \times 10^{-6} \text{ } \text{K}^{-1}$ (20 – 1500°C).

Imagens obtidas do MEV permitiram a avaliação do tamanho de grãos das amostras. Uma micrografia típica da amostra de Al₂O₃ virgem mostra que os grãos são menores que 10 μm , da amostra envelhecida inferior grãos acima de 100 μm e a presença de precipitados nos contornos de grãos, enquanto os grãos da amostra de Al₂O₃ envelhecida em alta temperatura apresentam tamanhos de até 300 μm . Da amostra desenvolvida 2.4, as imagens mostram a presença de poros inter-aglomerados (Figura 43a), um defeito característico do processo adotado neste trabalho para a produção da cerâmica monolítica. Além disso, observa-se porosidade inter-granular, e os tamanhos de grão entre 1 e 2 μm .

Experiências realizadas por Ma, J. et al., [13] com pó de partida de tamanho médio de partículas de 0,4 μm sinterizado a 1500°C mostraram tamanhos de grãos de 1 a 2 μm e densidade das amostras entre 90 e 95%.

Microanálises químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da amostra envelhecida inferior mostraram que os precipitados nos contornos dos grãos são compostos, principalmente, de molibdênio e cálcio. A origem do molibdênio são as resistências de aquecimento e bandejas das navetas, enquanto o cálcio do giz utilizado na identificação das navetas deve originar a presença deste elemento. Os resultados das análises indicam que a parte da placa de deslizamento

chamada de alta temperatura, por trabalhar mais próxima da resistência elétrica, sofre degradação mais acentuada, como pode ser visto na Figura 24 (a).

De acordo com manual do fabricante de peças de molibdênio PLANSEE [8], o comportamento químico do molibdênio com pureza mínima de 99,95% é de não oxidar ao ar ou em outra atmosfera contendo oxigênio, até o limite de 400°C. A oxidação começa a partir de 400°C, tornando-se intensa a 600°C, e próximo de 700°C o trióxido de molibdênio começa a sublimar. Mesmo a altas temperaturas não há reação em atmosfera de hidrogênio seco. Porém, em atmosfera umidificada, e acima de 1400°C, ocorre oxidação do molibdênio, e deposição nas regiões frias.

Os resultados dos difratogramas das amostras virgem, envelhecida e desenvolvida 2.4 mostram que são praticamente monofásicas, com exceção de uma linha de difração a $26,65^\circ$ (2θ). Ao aparecer nos difratogramas das amostras virgem, envelhecida e desenvolvida, indica que é algo intrínseco ao processo de preparação dos materiais e que não estaria relacionado ao envelhecimento. Uma identificação de fase inequívoca com base em apenas uma única linha de difração não é recomendada, no entanto, deve ser notado que a fase ortorrômbica Al_2SiO_5 (Powder Diffraction File: 01-088-0891) apresenta sua linha de difração mais intensa justamente neste ângulo. O tamanho médio dos cristalitos da amostra virgem foi calculado em $184,4 \pm 4$ nm, da amostra envelhecida em $252,4 \pm 8$ nm, e da amostra desenvolvida em 315 ± 6 nm, bem menores que dos grãos, conforme esperado, pois são entidades diferentes dentro da estrutura de um material.

A especificação do fabricante estabelece o limite de resistência por flexão de 150 MPa de acordo com a norma DIN EN 843-1. Os dados das tensões dos ensaios de flexão em quatro pontos das 21 amostras do material comercial virgem foram utilizados para aplicação do método de Weibull, resultando em módulo 12,2 e resistência característica de 114,7 MPa. O alto valor de m indica baixa dispersão dos valores de resistência, e conseqüentemente, uma distribuição homogênea dos defeitos tridimensionais (trincas) nas microestruturas dos corpos de prova. Para comparação, foi calculada a resistência média e desvio padrão, $110,22 \pm 10,1$ MPa, e a tensão média de resistência 117,9 MPa. Os resultados de resistência à flexão em quatro pontos apresentados por Munro, R.G., [3], para alumina sinterizada com

densidade relativa $\geq 98\%$, foram 395 MPa para a resistência característica, enquanto o módulo de Weibull foi de 11. Hammond, V. et al., [11] produziram amostras de alumina para testes de flexão por prensagem a frio. Após sinterização, as amostras foram retificadas com rebolo diamantado com granulometria de 220 μm para acabamento da superfície, e os dados foram comparados com os relatados por Lam et al., e Nanjangud et al., tendo boa concordância na resistência à flexão, próximo de 300 MPa para 90% de densidade. Tuan, W. H. et al., [12] estudaram os efeitos dos parâmetros de retificação sobre a confiabilidade de cerâmicas de alumina. A resistência após a retificação depende dos parâmetros de retificação. Resistência a flexão foi determinada pelo ensaio de flexão de 4 pontos, com abertura de 10 mm e 30 mm superior e inferior respectivamente. A resistência média e o módulo de Weibull da amostra como sinterizada foram de 205 MPa e 8,2, respectivamente. As amostras retificadas com profundidades de corte de 10, 20 e 30 μm por passe, tiveram 248, 255 e 232 MPa e módulo de Weibull 10,9, 9,0 e 6,9, respectivamente. Com o aumento da profundidade de corte, a média de resistência e o módulo de Weibull decrescem, e a rugosidade superficial aumenta. A resistência média das amostras como sinterizadas aumenta após a retificação. Durante a sinterização, falhas são formadas perto da superfície, que podem ser removidas ou reduzidas pela retificação abrasiva, aumentando a resistência.

Para a produção das amostras para ensaios de flexão, foi feita a opção pelas mesmas condições de preparação do pó da amostra 2.4, consolidadas com 100 MPa de pressão, e mesma condição de sinterização, que proporcionou densidade relativa de 91%. Com o conjunto de ferramentas específico para prensagem das barras retangulares para ensaios de flexão, de 4,7 X 52,4 mm, foram produzidas 20 amostras com as dimensões de acordo com tipo B da norma DIN EN 843-1.

Os dados das tensões dos ensaios de flexão em quatro pontos de 17 das amostras desenvolvidas, resultaram em módulo de Weibull 8, e resistência característica 238 MPa. Para comparação, foram calculadas a resistência média e desvio padrão, 215 ± 26 MPa, e a tensão média de resistência, 254,4 MPa.

Os resultados da rugosidade da placa virgem ficaram próximos de $R_a = 2,00$ μm no sentido longitudinal e $R_a = 2,40$ μm no sentido transversal, evidenciando o

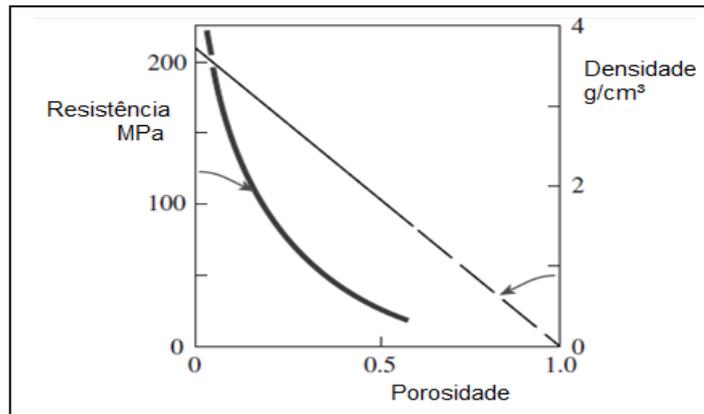
sentido longitudinal de retificação das placas, e da amostra envelhecida da parte denominada alta temperatura ficou próximo de $R_a = 5,00 \mu\text{m}$. A rugosidade superficial da amostra 2.4, no estado como sinterizada, foi próximo de $R_a = 0,60 \mu\text{m}$. Esta rugosidade, menor que os valores da placa virgem, de $R_a = 2,00 \mu\text{m}$ no sentido longitudinal, obtida com a utilização de pó de Al_2O_3 ALMATIS CT3000SG com tamanho médio de partícula de $0,4 \mu\text{m}$ e pureza 99,8%.

O coeficiente de condutividade térmica especificado pelo fabricante é de $27,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 20°C , $5,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1000°C e $4,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1500°C . O valor medido da amostra desenvolvida 2.4 foi de $29,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, valor bastante próximo do especificado. O gráfico da condutividade térmica à temperatura ambiente em relação à porosidade de Gonzales, E. J. et al., [14], mostra a redução da condutividade com o aumento da porosidade, e indica valor de $32 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 90% de densidade relativa. Munro, R.G., [3] apresentou o gráfico de condutividade térmica em relação à temperatura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com densidade relativa $\geq 98\%$, que mostra a redução da condutividade com o aumento da temperatura, e valor de $33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente. As possíveis causas da diferença entre os valores podem ser resultado de diferença de pureza entre os pós utilizados e o formato e orientação dos poros, que podem também causar condutividade térmica anisotrópica.

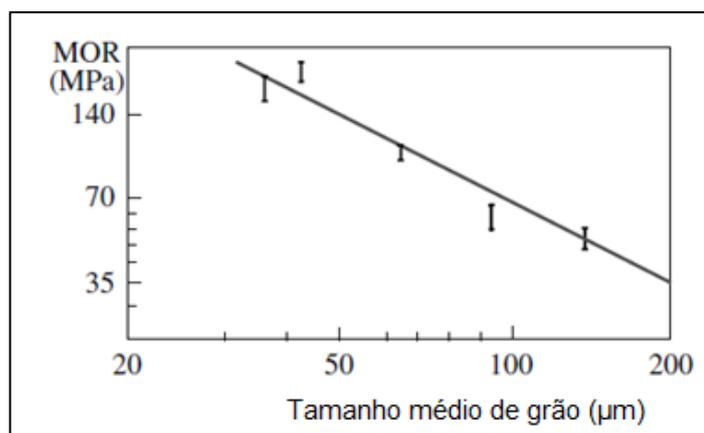
A avaliação dos processos de envelhecimento foi realizada, com as caracterizações da densidade, dilatação térmica, imagens de MEV, espectroscopia por energia dispersiva, EDS, DRX e rugosidade. Não foram realizados ensaios das propriedades mecânicas como de dureza e resistência à flexão das amostras de material envelhecido, devido às mudanças da microestrutura, constatadas nas imagens do MEV e precipitação de impurezas nos contornos de grãos observada através de análise por EDS, causando fragilidade do material e impossibilitando a leitura da indentação para medição de dureza e a preparação dos corpos de prova conforme especificado pela norma DIN EN 843-1 para ensaio de flexão.

Segundo Carter, C. B. et al., [19], as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos dependem fortemente das características da microestrutura. A Figura 49 mostra dois exemplos específicos que ilustram a influência da microestrutura na resistência das cerâmicas. A Figura 49 (a) mostra que a redução da resistência da

alumina porosa é muito mais rápida que a redução da densidade. A razão é que os poros agem como concentradores e amplificadores de tensões. A resistência das cerâmicas não porosas diminui com o aumento do tamanho de grão, como ilustrado pelo caso do BeO, Figura 49 (b). Mais uma vez, o comportamento observado é devido a falhas tridimensionais no material que atuam como concentradores de tensão.



(a)



(b)

Figura 49. Resistência da alumina em relação porosidade (a) e resistência em relação ao tamanho de grão do BeO (b).

A Figura 50 é uma compilação de resultados de resistência à flexão da alumina à temperatura ambiente como uma função do tamanho de grãos. Apesar da dispersão considerável nos dados, é evidente que existem duas regiões distintas. A razão para este comportamento diferente em tamanhos de grão pequenos, é que, em adição às falhas (trincas) preexistentes que causam fratura frágil, existe um

mecanismo de fratura que compete com os deslocamentos das ligações, e nucleação de trincas para posterior falha.

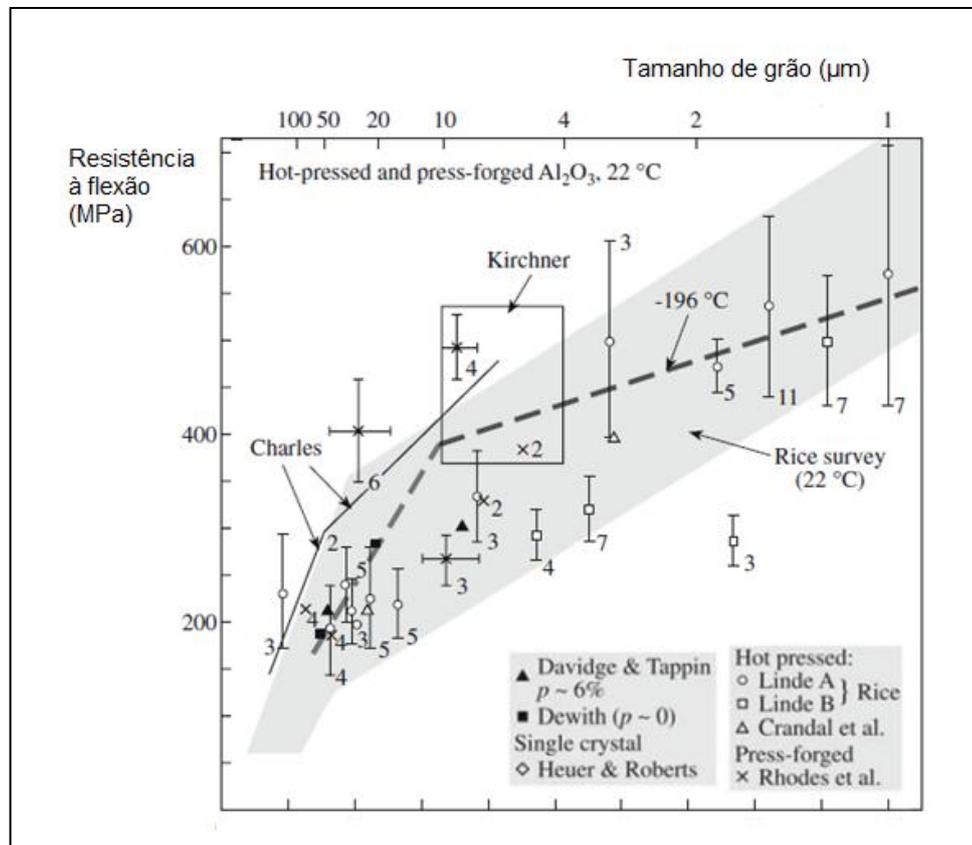


Figura 50. Compilação de dados de resistência à flexão em função do tamanho de grão da alumina.

Bennett, H. E., [20] realizou experimentos que mostraram que pequenas quantidades de SiO_2 presentes em refratários de alumina comercialmente pura, da ordem de apenas 0,2% são suficientes para levar a fragilização pela formação de silicetos. A fragilização pode ocorrer através da difusão do silício e formação de silicetos nos contornos de grãos, a partir da redução do SiO_2 presente em pequenas quantidades na alumina.

A Tabela 21 apresenta comparação entre os resultados obtidos das caracterizações com as informações do catálogo do fabricante.

Tabela 21. Comparação dos resultados das caracterizações das amostras virgem, envelhecida e desenvolvida com as informações do catálogo do fabricante.

	Catálogo fabricante	Amostra virgem	Amostra envelhecida	Amostra desenvolvida
Componente principal	Al ₂ O ₃			
Pureza	>99,5 % peso	-	-	-
Densidade (g/cm ³) e Densidade relativa (%)	> 3,4 85,3	3,55 89,0	3,54 88,8	3,66 91,9
Porosidade aberta	≤ 5% Vol.	-	-	-
Tamanho médio da partícula	40 μm	10 μm	Até 300 μm	2 μm
Limite de resistência trativa por flexão (MPa)	150 (DIN EN 843-1)	114,7 Resistência característica	-	238 Resistência característica
Resistência à compressão por flexão	1000 MPa	-	-	-
Temperatura máx. uso no ar	1950°C	-	-	-
Coefficiente de expansão térmica linear	8,2 x 10 ⁻⁶ /K (20 – 1000°C)	8,2 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (100°C) 10,0 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (1000°C)	7,2 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (100°C) 9,0 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (1000°C)	9,0 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (500°C)
Coefficiente de condutividade térmica	20°C 27,8 Wm ⁻¹ K ⁻¹ 1000°C 5,5 Wm ⁻¹ K ⁻¹ 1500°C 4,5 Wm ⁻¹ K ⁻¹	-	-	T _{amb} 29,6 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Dureza (GPa)	-	12,9 ± 1,2	-	14,4 ± 0,3 (2.4) 14,9 ± 0,6 (12/2)
Módulo de Weibull (m)	-	12,2	-	8
Rugosidade	-	R _a = 2,00μm R _a = 2,40μm	R _a = 5,00μm	R _a = 0,60μm
Resistência média (MPa)	-	110,22 ± 10,1	-	215,5 ± 26
Tensão (MPa) P _s =0,999	-	65	-	100

7.0 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram caracterizadas placas de deslizamento virgem e envelhecida, conferindo suas propriedades térmicas, mecânicas e microestruturais, e os resultados dos ensaios realizados foram comparados com os valores informados no catálogo do fabricante e com resultados da pesquisa bibliográfica. Foi avaliado o processo de degradação da placa com 2 anos de uso, e desenvolvidas peças cerâmicas com propriedades adequadas ao uso como placas de deslizamento.

As densidades das amostras virgem e envelhecida estão em acordo com o valor especificado, e com variação pequena entre elas. As amostras desenvolvidas para ensaio de sinterabilidade, com pó sem aditivo, e as amostras desenvolvidas com a adição de 3% de aditivo ligante PVA tiveram densidades sinterizadas mais altas, porém não muito superiores ao limite mínimo estabelecido pelo fabricante. As amostras desenvolvidas tiveram variação de densidade relativa após sinterização de 3,63 a 3,77 g/cm³, sugerindo que o enchimento da matriz de prensagem com pó não foi uniforme, mas ficaram dentro da faixa especificada

Os ensaios de microdureza realizados para comparação mostram resultados bastante coerentes com valores apresentados pela literatura. O fabricante não especifica dureza dos materiais de Al₂O₃ abaixo de 3,70 g/cm³ de densidade, i.e., abaixo de 92,8% de densidade relativa, portanto não há valor de referência. Para comparação, os resultados das identações de microdureza Vickers na superfície retificada da amostra virgem, da amostra desenvolvida 2.4, e da amostra 12/2, se mostraram bastante coerentes entre eles, e com valores obtidos na literatura, variando em função das densidades das amostras.

Os resultados dos ensaios de dilatométrica das amostras virgem e envelhecida e da amostra desenvolvida 2.4 mostraram valores próximos com a especificação do fabricante e dos valores apresentados na literatura. As amostras desenvolvidas para ensaio de sinterabilidade, com pó sem aditivo, apresentaram resultados de expansão térmica igual ao padrão da alumina. Neste ensaio a densidade alcançou valor acima do mínimo especificado, sendo assim referenciados os parâmetros

utilizados para a produção das amostras monolíticas para verificação do processo de preparação do pó.

As imagens do MEV da amostra virgem mostram que os tamanhos de grãos foram inferiores ao valor especificado pelo fabricante. Pode ser interpretado que o valor informado seja um valor máximo. Os tamanhos de grãos encontrados nas amostras envelhecidas foram até trinta vezes maiores que os valores encontrados na amostra virgem. Imagens da amostra desenvolvida 2.4 mostram tamanhos de grãos entre 1 e 2 μm , com a presença de poros inter-aglomerados, defeito característico do processo adotado neste trabalho. Os defeitos encontrados na microestrutura desta amostra ilustram a importância do controle do tamanho e da distribuição dos poros como indicadores do empacotamento das partículas no compacto verde.

Análise por energia dispersiva, EDS, da amostra envelhecida mostrou a existência de molibdênio e cálcio precipitados no contorno dos grãos, principalmente na parte inferior da placa de deslizamento. A origem do molibdênio são as resistências de aquecimento e bandejas das navetas, e o cálcio do giz utilizado na identificação das navetas.

Os resultados obtidos de resistência à flexão da amostra virgem foram inferiores ao especificado. O possível motivo para isto foram as falhas superficiais introduzidas durante o processo de corte das amostras para ensaio de flexão a partir de uma placa de deslizamento. O alto valor do módulo de Weibull indica baixa dispersão dos valores de resistência, e conseqüentemente, uma distribuição homogênea dos defeitos tridimensionais (poros, trincas) nas microestruturas.

As amostras desenvolvidas para ensaios de resistência à flexão, produzidas com os mesmos parâmetros de preparação do pó, pressão de consolidação e condições de sinterização da amostra 2.4, após a retração da sinterização, ficaram com as dimensões dentro das tolerâncias especificadas pela norma DIN EN 843-1. Os resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos de 17 amostras ficaram acima do especificado. O fato das amostras terem sido prensadas com dimensões tais, proporcionando que após contração da sinterização ficassem dentro das

tolerâncias da norma, evitou a necessidade de lixamento e a introdução de defeitos superficiais. O módulo de Weibull foi menor que das amostras virgens, indicação de maior dispersão dos valores de resistência, e distribuição heterogênea dos defeitos.

Os valores de rugosidade encontrados na placa envelhecida foram bem maiores que da placa virgem. Não existem informações de rugosidade disponíveis nas especificações do fabricante. A rugosidade da amostra desenvolvida 2.4, como sinterizada, menor que da amostra virgem, não justificaria a necessidade das placas passarem pelo processo de retificação. Porém, os valores das tolerâncias dimensionais mostradas no desenho do fabricante Figura 5 (b) exigem a retificação como processo de usinagem, de forma a alcançar a precisão exigida.

A comparação das propriedades especificadas pelo fabricante destas peças com os resultados dos ensaios realizados mostraram que as amostras desenvolvidas ficaram com a microestrutura com tamanho de grãos menores que o informado pelo fabricante, com uma eventual vantagem para as peças desenvolvidas posto que um dos principais processos de envelhecimento é o crescimento de grãos. No entanto, é preciso acompanhar a cinética de crescimento dos dois tipos de amostras (virgem e desenvolvida) para se entender por completo um eventual efeito dos tamanhos médios de grãos sobre o processo de envelhecimento.

Os defeitos tridimensionais, entre estes os apontados nas imagens de MEV da amostra 2.4, Figuras 43 (a) e (b) reduziram o módulo de Weibull, ainda na faixa aceitável para cerâmicas de alumina. Porém a resistência à flexão aumentou de forma significativa, principalmente, devido à redução dos tamanhos médios de grãos e possivelmente devido ao ligeiro aumento da densidade. As propriedades térmicas, expansão e condutividade, ficaram próximas dos valores especificados e encontrados na literatura.

O processamento do pó de alumina empregado, CT3000SG da ALMATIS, embora ainda não completamente aperfeiçoado, como a homogeneização da solução aquosa do pó com o aditivo, e os processos de secagem e desaglomeração, produziu resultados bastante aceitáveis.

Embora prensagem uniaxial seja uma tecnologia antiga, pode ser considerada como uma tecnologia de moldagem ainda atual para a produção de cerâmicas avançadas, devido aos recentes desenvolvimentos e otimizações de processo. Grande avanço foi a introdução de tecnologia de prensagem a vácuo, um dos principais fatores que permite que peças grandes possam ser prensadas com pós sub-micrométricos com baixa concentração de ligantes.

Os ensaios realizados para análises das amostras envelhecidas mostraram que os processos de degradação ocorrem com a permanência na temperatura de trabalho do forno. As propriedades físicas já ficam consideravelmente reduzidas às temperaturas de 1750°C, comparados com os valores à temperatura ambiente, como mostrado na Tabela 3.

A permanência à alta temperatura de trabalho, tendo como consequência grande crescimento de grãos, levou a redução nos valores de propriedades mecânicas, conforme apresentado por Carter, C. B. et al., [19]. A precipitação do Mo e Ca nos contornos de grãos, o aumento da rugosidade superficial, e até uma eventual fragilização pela formação de silicetos nos contornos de grãos a partir da redução da SiO₂, associados à erosão provocada pelo fluxo contínuo do gás utilizado, H₂ umidificado, são outros fatores que contribuíram com a degradação das placas de deslizamento.

A ausência de grandes solicitações mecânicas pode ser uma justificativa para que a densidade e as propriedades mecânicas não sejam as mais altas possíveis. A solicitação de compressão, exercida por cada naveta de pastilhas de UO₂, com peso médio de 16 Kg, sobre as placas de deslizamento, é de aproximadamente 6 KPa, portanto, insignificante. Outros fatores importantes que justificariam a opção pelas propriedades mecânicas medianas são i) a necessidade de haver porosidade, que reduz a condutividade térmica melhorando o isolamento, reduzindo também ao mesmo tempo a quantidade de calor necessária à elevação da temperatura do forno, e ii) ainda o acabamento superficial, reduzindo a dificuldade de retificação para as peças com propriedades mecânicas medianas.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zeng, W. et al., Sintering Kinetics of α -Al₂O₃ Powder. *Ceramics International*, Vol. 25, p. 723-726, 1999.
- [2] J.G. Li, X.D. Sun, Y.R. Wang, W.X. Dong, H.Q. Ru, S.M. Hao, *Acta Metallurgica Sinica*, 34 (2) (1998) 195-199.
- [3] Munro, R. G., Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] 1919-28 (1997).
- [4] Daguano, J. K. M. F. et al., Efeito da Pressão de Compactação na Sinterização de Cerâmicas Dentárias à Base de α -Al₂O₃. Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena, USP-EEL/DEMAR.
- [5] Auerkari, Pertti. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. Espoo 1996, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1792. 26p.
- [6] Yoshimura, H. N. et al., Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT. *Cerâmica* 51 (2005) 239-251.
- [7] DEGUSSA, A-41289: Operating Instructions. GB Duferrit und Industrieofenbau. HANAU, 1983.
- [8] PLANSEE, 530 DEF.05.00: Material Properties and Applications. Reutte, Áustria, 2000.
- [9] Camargo, Antonio Carlos de - Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática. São Paulo 1993. Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

- [10] Castanho, Sonia Regina Homem de Mello - Contribuição ao estudo da influência de impurezas e distribuição do tamanho de partículas na sinterização e microestrutura da alumina. São Paulo 1990. Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).
- [11] Hammond, V. et al., Elevated temperature mechanical properties of partially sintered alumina. *Composites Science and Technology* 64 (2004) 1551-1563.
- [12] Tuan, W. H. et al., Effect of grinding parameters on the reliability of alumina. Institute of Materials Science and Engineering. *Materials Chemistry and Physics* 52, 41-45, 1998.
- [13] Ma, J. et al., Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2197-2208.
- [14] Gonzales, E. J. et al., Effects of Microstructure Evolution on the Thermal Conductivity of α -Al₂O₃ Prepared from Nanosize γ -Al₂O₃ Powder. *J. Mater. Res.* 15 (2000) 744–750.
- [15] Kaiser, A. et al., Uniaxial Hydraulic Pressing as Shaping Technology for Advanced Ceramic Products of Larger Size. *Interceram*, v. 60, p. 230-234, 2011.
- [16] Meena Seema N., Effects of Particle Size Distribution on the Properties of Alumina Refractories. Thesis (Bachelor of Technology in Ceramic Engineering) National Institute of Technology, India, 2011.
- [17] Briscoe B. J. et al., Compaction behavior of agglomerated alumina powders. Imperial College of Science Technology and Medicine. London. *Powder Technology* 90 (1997) 195-203.

- [18] Roosen A. et al., Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders. Massachusetts Institute of Technology. J. Am. Ceram. Soc. 71 [11] 970-77 (1988).
- [19] Carter, C. B. and Norton, M.G., 2007, Ceramic Materials: Science & Engineering (Springer, NY).
- [20] Bennett H. E., The Contamination of Platinum Metal Thermocouples Causes of Failure in Hydrogen Atmospheres. Platinum Metals Rev., 1961, 5, (4), 132-133.