

15

ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO DA MISTURA DE  
PÓS CERÂMICOS DIATOMITA-TITÂNIA

ELCIO CORREIA DE SOUZA TAVARES

ORIENTADOR: Dr. UÍLAME UMBELINO GOMES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Física pelo programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NATAL, RN

1993

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro do CNPq e FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL  
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO  
FINAL DA TESE DE MESTRADO DEFENDIDA POR  
ELCIO CORREIA DE SOUZA TAVARES E  
APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA"

BANCA EXAMINADORA:

  
ORIENTADOR :

PROF. DR. UÍLAME UMBELINO GOMES  
PRESIDENTE (DFTE - UFRN)

EXAMINADOR EXTERNO :

PROF. DR. FERNANDO ANTONIO SARTORI

EXAMINADOR INTERNO :

PROF. DR. JOSÉ ALZAMIR PEREIRA DA COSTA

SUPLENTE :

PROF. DR. MÁRIO PEREIRA DA SILVA

NATAL - RN, 13 DE SETEMBRO DE 1993

DEDICATÓRIA

Esta tese é dedicada aos meus pais,

ESPEDITO TAVARES

E

NEOZIRA CORREIA DE SOUZA TAVARES,

À minha família e à

ZULEIKA

### AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Uílame Umbelino Gomes, por sua orientação e esforço na realização deste trabalho;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física e ao DFTE pelo apoio dado e ao CNPq pelo suporte financeiro;
- Ao CEMAR da Fundação de Tecnologia Industrial em Lorena-SP, à Escola SENAI Mário Amato em São Bernardo do Campo-SP, ao DEMa da UFSCar em São Carlos-SP, ao LabMat da UFSC, aos Departamento de Química, Engenharia Mecânica e Engenharia Civil da UFRN, e à Petrobrás, pelo fornecimento das condições técnicas que tornaram possível este trabalho;
- Aos professores e colegas da Pós-Graduação;
- A todos os professores, alunos e funcionários do DFTE.

## RESUMO

Este trabalho é parte do esforço para consolidação de uma rotina de pesquisa em tecnologia do pó no Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O trabalho objetiva o estudo e desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de matérias primas abundantes na região. Neste sentido foram estudadas misturas cerâmicas de pós de diatomita-titânia visando a obtenção de um novo material cerâmico a partir do processamento pela tecnologia do pó.

O trabalho experimental envolveu a caracterização de pós cerâmicos obtidos da mistura de dióxido de titânio (titânia) com diatomita. Os pós assim obtidos são compactados e é feito um estudo relacionando a variação de massa, a contração linear, a energia de ativação e o mecanismo de sinterização predominante em função da temperatura e do tempo de sinterização, além da análise microestrutural.

Os dados obtidos fornecem subsídios para a otimização dos parâmetros de sinterização do material.

### ABSTRACT

This work is part of an effort of consolidation of a daily search for powder technology at the Department of Physics of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte. This work objective the study and development of new ceramic materials from raw materials abundant at the region. For this, were studied ceramic mixtures of powders from diatomite-titania to aiming at a new ceramic material from powder technology.

The experimental work involved a characterization of ceramic powders from a diatomite-titania mixture. The powders obtained were pressed and then parameters like variation of mass, linear shrinkage, activation energy and the mechanism of sintering are studied in function of the time and temperature of sintering, beyond microstructural analysis.

The obtained results allow us estimate the optimizing of sintering conditions of this material.

## ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO FUNDAMENTAL	11
II.1 - Introdução	11
II.2 - Técnicas de produção de pós cerâmicos	13
II.3 - Caracterização dos pós	19
II.4 - Condicionamento e mistura do pó	27
II.5 - Compactação	28
II.6 - Sinterização	36
III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	63
III.1 - Materiais utilizados	63
III.2 - Configuração experimental	66
III.3 - Caracterização dos sinterizados	68
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
IV.1 - Caracterização dos pós	70
IV.2 - Mistura e homogeneização	72
IV.3 - Compactação	81
IV.4 - Análise de sinterização	86
V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	115
V.1 - Introdução	115
V.2 - Observações referentes aos pós utilizados	115
V.3 - Comportamento dos pós durante a compactação	115
V.4 - Observações sobre a sinterização	116
V.5 - Sugestões	118
VI - REFERÊNCIAS	119

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Define-se cerâmica como a arte e a ciência de fabricação e utilização de materiais que têm como componente essencial, e são constituídos na sua maior parte, de artigos sólidos inorgânicos, não-metálicos, processados ou consolidados a altas temperaturas, podendo ser divididos em duas categorias principais: convencionais e avançados / 1 /. Outras definições existem / 2 - 5 /, mas esta (de Kingery-Bowen-Uhlmann) é a adotada pela Associação Brasileira de Cerâmica.

As cerâmicas convencionais são aquelas produzidas simplesmente pela calcinação a altas temperaturas de suas matérias-primas, processadas por métodos convencionais e utilizadas em aplicações não-tecnológicas, como por exemplo: louças, tijolos, telhas, vidros, refratários, cimentos, etc. / 6 /. Estas têm sido utilizadas pela humanidade desde tempos muito remotos, na forma de utensílios de cozinha e vasos / 6 /.

As cerâmicas avançadas, que podem receber outros nomes, como cerâmica fina, cerâmica técnica, cerâmica de alta tecnologia ou cerâmica de alta performance, são mais recentes (fins do século XIX e começo do XX / 7 /), recebendo grande volume de investimento nos últimos anos, e distinguem-se das cerâmicas convencionais pela sua fabricação e utilização, que são feitas com uma tecnologia mais apurada. Define-se cerâmica avançada como pós de alta pureza, com partículas menores que 1 micron, obtidas e/ou conformadas sob condições especiais e que possuem propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e magnéticas únicas ou notáveis / 8 /. Os materiais mais utilizados em cerâmicas avançadas são os óxidos, os carbetos e os nitretos / 8 /.

A tabela 1.1 mostra as diferenças principais entre os dois tipos de cerâmicas / 6 /.

Uma das principais características das cerâmicas avançadas

é a conversão de sua matéria-prima, geralmente um sintético de alta pureza, em produtos de alto valor econômico / 9 /. O responsável por este aumento de valor é o desenvolvimento de novos métodos de obtenção, consolidação e principalmente caracterização destes pós

Os meios de obtenção dos pós são basicamente químicos, e sua conformação e consolidação são em geral realizadas por prensagem ou colagem. Apesar de serem custosos e necessitarem de alta tecnologia, os processos de produção e conformação dos pós são os responsáveis pelas propriedades, às vezes únicas, das cerâmicas, que têm aplicações nos mais variados setores da economia e da indústria. Estes métodos serão vistos em detalhes mais adiante.

Embora a tecnologia do pó seja utilizada a milhares de anos, a história da cerâmica avançada é relativamente recente e novas aplicações para ela estão surgindo a cada instante, além da sua grande aplicação como novos materiais.

A procura por materiais com propriedades melhores do que os atuais, como maior resistência mecânica e ao desgaste, e melhores propriedades elétricas e magnéticas tem levado os cientistas a criar novos materiais cerâmicos, que possuem como vantagens alto ponto de fusão, alta resistência ao desgaste, inércia química, entre outras.

A classificação das cerâmicas é feita segundo suas funções, sendo mostrada na tabela 1.2 / 5, 6 /, mas podemos dividi-las em duas categorias:

- A) Cerâmicas óxidas;
- B) Cerâmicas não-óxidas.

As cerâmicas óxidas são uma parcela dos óxidos que, por possuírem propriedades específicas, são largamente utilizados em vários setores da indústria. Na maioria das vezes, são baseados em apenas um elemento metálico, tendo em geral suas propriedades melhoradas com o aumento do grau de pureza. Como

exemplo, temos a alumina, que responde por aproximadamente 55% do total de material consumido, titanato de bário (8%), zirconato e titanato de chumbo (8%), ferritas (7%) e titânia com 5% / 8 /.

As cerâmicas não-óxidas têm como principal característica a ligação química, que é essencialmente covalente. Esta proporciona-lhes propriedades tais como: boa resistência mecânica em altas temperaturas, excelente resistência ao desgaste, baixas constantes dielétricas, etc. As principais cerâmicas não-óxidas são: carbeto de tungstênio, responsável por 46% do consumo total, seguido de grafite (19%), carbeto de tântalo (10%), carbeto de titânio (7,5%) e nitreto de silício (6,77%) / 8 /.

As aplicações dos materiais cerâmicos são as mais variadas, mas destacam-se a sua utilização na indústria eletroeletrônica, com capacitores cerâmicos e cerâmicas supercondutoras, indústria automobilística, mecânica, medicina, etc.

A eletrônica é sem dúvida a área de maior importância de utilização de cerâmicas avançadas, em uma ampla faixa de utilização que vai dos estágios iniciais de processamento de circuitos integrados e semicondutores a dielétricos e isolantes. Esta utilização pode ser passiva, onde o material não desempenha uma função preponderante, como por exemplo cápsulas e substratos cerâmicos, ou ativa, em que o componente tem papel fundamental em um dispositivo, como os capacitores, sensores de gases e temperatura, transdutores, etc. Uma vista mais abrangente do mercado de cerâmicas avançadas é dada na figura 1.1 / 10 /. O mercado brasileiro está na tabela 1.3 / 9 /. Um estudo mais recente / 10 / mostra que em 1988 este mercado era da ordem de 250 milhões de dólares. Embora o mercado mundial em 1985 fosse de apenas 5,2 bilhões de dólares, em 1988 de 12 bilhões de dólares e para 1995 a projeção seja de

25 bilhões de dólares, cerâmicas possuem um alto "índice de alavancagem" (em torno de 11 x 1 nos EUA / 9, 10 /), isto é, pode-se multiplicar seu valor inicial por 11 em virtude do seu efeito beneficiador na economia.

Cada vez mais estão surgindo novos materiais para novos usos e/ou com propriedades superiores aos já conhecidos, como por exemplo: nitreto de alumínio e carbeto de silício, utilizados em substratos eletrônicos e que dissipam calor com muito mais eficiência do que a tradicional alumina, ou os novos supercondutores cerâmicos à base de óxidos de ítrio, bário e cobre, com propriedades supercondutoras a temperaturas mais elevadas que as alcançadas pelos supercondutores metálicos, possibilitando sua aplicação em casos que não seriam possíveis com estes últimos.

Materiais de titânia-sílica estão sendo usados em várias aplicações, como filtros reativos para separação / 11 - 14 /, adsorvente de produtos químicos / 15, 16 /, sensores de gases / 17, 18 / e suportes de catalisadores biológicos tais como enzimas ou micróbios / 17 /. A titânia tem entre suas funções atividades fotocatalíticas e de sensora de gases / 19 /. Cerâmicas porosas baseadas em titânia são promissoras em várias tecnologias devido a seus méritos / 20 - 24 /. A diatomita é uma argila com alto teor de sílica e abundante no Rio Grande do Norte, tendo-se alguns dados sobre seu mercado na tabela 1.4 / 25 / e titânia ( $TiO_2$ ), é um óxido cerâmico de alta constante dielétrica.

Este trabalho é parte do programa de desenvolvimento de novas cerâmicas eletrônicas, aproveitando matéria-prima de qualidade e baixo custo consorciada com outro óxido cerâmico de alta pureza. A idéia de misturar matéria-prima cerâmica (argilas) com o óxido de titânio puro já foi anteriormente desenvolvida / 17, 20, 26 / com o intuito de obter-se uma cerâmica eletrônica de baixo custo.

O objetivo básico deste trabalho de tese é estudar e levantar os parâmetros característicos e possíveis reações durante a sinterização desta mistura cerâmica. Por outro lado, este trabalho visa também dar suporte ao estudo para verificar a adequação deste material para a fabricação de capacitores cerâmicos. Para isto, são levantadas as características de ambos os pós, bem como suas misturas, e seu comportamento durante o processo de sinterização. É feito também um estudo de propriedades físicas e mecânicas em função do tempo e da temperatura de sinterização.

Os assuntos abordados por este trabalho são apresentados na seguinte sequência: o capítulo 2 traz uma revisão fundamental da tecnologia do pó, o capítulo 3, o procedimento experimental; no capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões e no capítulo 5 as conclusões deste trabalho e sugestões para futuros estudos.

Tabela 1.1 - Distinções entre cerâmicas tradicionais e avançadas

Tipo de cerâmica Característica	AVANÇADAS	TRADICIONAIS
Matérias-primas	Sintéticas	Naturais
Distribuição de partículas	Estreita, diâmetro menor que 10 $\mu$ m	Larga, diâmetro entre 0,5 e 1000 $\mu$ m
Conformação	Isostática	Convencional
Sinterização	Pouca ou nenhuma fase vítrea	Considerável quan- tidade de líquido
Microestrutura	Escala de micros- copia eletrônica	Escala de microsco- pia óptica
Resistência mecânica	10 - 1000	1
Preço relativo	100 - 10.000	1

TABELA 1.2 - Classificação de cerâmicas avançadas

A) Funções elétricas:

- Isolantes elétricos (alumina, carbeto de silício, óxido de berílio): Substratos e cápsulas de circuitos integrados.
- Piezoelétricos (zirconato e titanato de chumbo, niobato de lítio): Osciladores, filtros faiscadores.
- Ferroelétricos (titanato de bário e de estrôncio): Capacitores cerâmicos
- Semicondutores (Titanato de bário, óxido de zinco): Varistores, aquecedores, sensores.
- Condutores elétricos (zircônia, cromato de lantânio, carbeto de silício): Elementos de aquecimento
- Indutividade (titanato de bário, titanato de estrôncio): Microcondensadores de circuitos integrados.
- Condutores iônicos (zircônia, alumina-beta): Eletrólito sólido, sensores.
- Radiação eletrônica (bromato de lantânio): Catodos para canhões eletrônicos.

Tabela 1.2 - Continuação

**B) Funções térmicas:**

- Resistência ao calor (alumina, carbeto de silício, nitreto de silício): Eletrodos, materiais para lingotamento contínuo.
- Isolamento térmico (alumina, zircônia, diatomita): Isolamento de fornos de alta temperatura.
- Transferência de calor (óxido de boro, nitreto de alumínio, alumina): Radiador de calor, partes eletrônicas.

**C) Funções mecânicas:**

- Resistência à alta temperatura (carbeto e nitreto de silício): Turbinas à gás, motores Diesel.
- Resistência à abrasão (alumina, carbeto de boro, diamante): Selos mecânicos, brocas.
- Propriedades de corte (carbeto de titânio, de tungstênio e de boro): Ferramentas de corte.
- Lubrificação (nitrato de boro, dissulfeto de molibdênio): Lubrificantes sólidos.

**D) Funções magnéticas**

- Magnetismo (óxido de ferro-manganes): cabeças magnéticas.

**E) Funções óticas**

- Transmissão de luz (alumina, óxido de ítrio, óxido de magnésio): Lâmpadas a vapor de sódio, lentes de alta temperatura.
- Indução de luz (óxido de silício): Fibra ótica, fotosensor.
- Deflexão de luz (ácido de titânio/zircônio): Dispositivos de memória de luz.
- Fluorescência (vidros de neodmio/ítrio): Laser.
- Fotosensitividade (vidros de haletos de prata): Materiais de memória de imagem, óculos de sol.

Tabela 1.3 - Mercado brasileiro de produtos finais selecionados que utilizam cerâmicas avançadas

Área	Função/segmento	1989		1994		Estima- tiva de cresci- mento (% a.a.)
		US\$ 10 <sup>6</sup>	%	US\$ 10 <sup>6</sup>	%	
Cerâmicas eletro-eletrônicas	Isolantes	67,6	27,2	90,5	14,5	6,0
	Ferroelétricos	28,0	11,2	58,8	9,4	16,0
	Semicondutores	17,0	6,8	63,1	10,1	30,0
	Piezoelétricos	N.D.	-	N.D.	-	N.D.
Cerâmicas magnéticas	Ferritas duras	7,5	3,0	10,0	1,6	6,0
	Ferritas moles	15,0	6,0	26,4	4,2	12,0
Cerâmicas ópticas	Fibras Ópticas	25,0	10,0	89,3	14,3	29,0
	Tubos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> translúcida	8,5	3,4	19,4	3,1	18,0
	Outros*	10,0	4,0	14,7	2,3	8,0
Cerâmicas mecânicas	Superabrasivos**	27,3	11,0	67,9	10,8	20,0
	Estruturais	20,0	8,0	22,1	3,5	2,0
Cerâmicas nucleares	Elementos Combustíveis	3,5	1,4	15,8	2,5	35,0
Outros componentes de cerâmicas avançadas	Catalisadores Automotivos	-	-	110,0	17,6	-
	Outros***	20,0	8,0	38,0	6,1	14,0
Total (cerâmicas avançadas)		249,4	100	626	100	14,2
<p>* Componentes para óptica avançada (equip. laser, etc.)</p> <p>** Não foi considerado o mercado de nitretos de silício e sialons</p> <p>*** Valores estimados (catalisadores para ind. química, sensores, vitrocerâmica, etc.)</p>						

TABELA 1.4 - Estatísticas do Brasil referentes ao período entre 1988 e 1989

Anos	1988	1989
Eventos		
Produção Beneficiada (t)	13.145	15.618
Importação (t)	1.419	7.536
Exportação (t)	----	145
Consumo Aparente	14.544	23.009
Preço médio Brasil (Beneficiada - US\$)	314	535
Preço médio EUA (US\$)	358	360

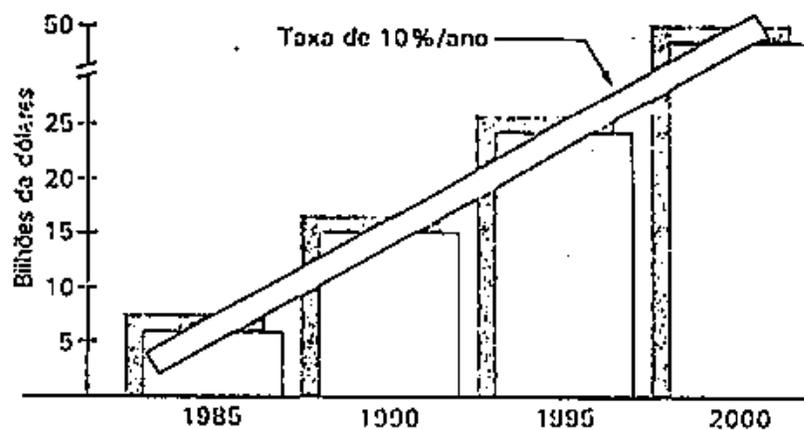


Figura 1.1 - Mercado mundial de cerâmicas avançadas.

## CAPÍTULO II - REVISÃO FUNDAMENTAL

### II.1 Introdução

A tecnologia do pó é uma técnica muito antiga, tendo sido encontrados vestígios dela datando de cerca de 6000 anos atrás / 27, 28 /. Isto não deve ser surpreendente, visto que as temperaturas alcançadas por este processo são mais baixas que a temperatura de fusão do material empregado, que em certos casos era demasiado alta para ser alcançada com a tecnologia da época.

Assim, os primeiros objetos produzidos com metal trabalhado eram feitos por processos simples de tecnologia do pó. Somente no século XIX, contudo, surgiram as primeiras notícias "oficiais" de utilização do processo de tecnologia do pó para a fabricação de peças a partir de metais que não podiam ser fundidos com a tecnologia da época. Wollaston, em 1829 / 29 /, relatou um processo para fabricação de platina compacta a partir de um pó esponjoso deste material, no que é considerado o trabalho precursor da moderna tecnologia do pó. Outros trabalhos, como o de Townsend, obtendo amálgamas metálicas a partir de uma mistura de pós de ouro, prata e estanho com mercúrio, e o de Spring e Hallock, comprimindo limalhas de chumbo, bismuto e estanho / 30 / seguiram-se, sendo, entretanto, o de Coolidge / 27 / considerado o mais importante desta época. Coolidge desenvolveu, em 1910, um filamento de tungstênio para utilização em lâmpadas incandescentes a pedido de Edison. A própria fabricação de tungstênio dúctil levou a novos desenvolvimentos.

Inicialmente, buscou-se apenas a fabricação de peças de materiais comuns, como ferro e cobre, a um custo mais baixo, mas com o tempo ampliou-se a sua utilização em materiais mais raros e difíceis de se trabalhar, como os metais refratários (nióbio, tungstênio, molibdênio, zircônio, titânio), e atualmente a fabricação de novos materiais, como as cerâmicas,

está em franco desenvolvimento.

Tecnologia do pó, em resumo, é o processo de fabricação de produtos a partir do pó de seus materiais constituintes sem que ocorra a fusão de pelo menos seu constituinte principal. Devido às suas características, a tecnologia do pó é o único processo de fabricação de certos produtos, mas em geral ela compete com os processos convencionais.

Entre as vantagens da tecnologia do pó, podemos citar:

# Único meio de produção de certas peças, como:

- Peças de porosidade controlada (mancais auto-lubrificantes);
- Materiais de alta dureza (metal duro);
- Associação de materiais metálicos e não-metálicos (cermet - associação cerâmica-metal);
- Cerâmicas refratárias;

# Produção de peças em sua forma final, eliminando ou reduzindo etapas como usinagem, reduzindo assim os custos;

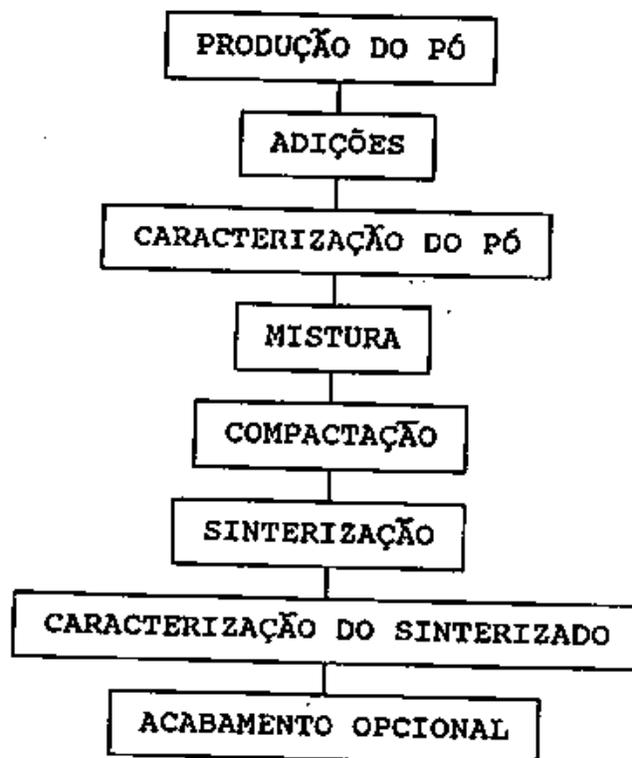
# Economia de energia, já que se trabalha com temperaturas abaixo do ponto de fusão (exceto no caso de sinterização com fase líquida).

As desvantagens principais da tecnologia do pó são:

# Devido ao alto custo das ferramentas e máquinas, é necessária uma alta taxa de produção;

# A forma e o tamanho das peças são limitadas pela capacidade das prensas e pelas matrizes de compactação, que dão forma às peças, embora algumas destas limitações estejam sendo superadas pelo emprego de compactações mais eficientes (compactação isostática, compactação isostática a quente, etc.).

As principais etapas da tecnologia do pó são mostradas no fluxograma a seguir:



## II.2 Técnicas de produção de pós cerâmicos

As técnicas de produção de pós cerâmicos podem ser classificadas de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação / 31 /.

A preparação de pós por via úmida é a que tem sido mais utilizada, pois oferece vantagens de facilidade de processamento e um controle rígido da composição. Destacam-se nesta categoria as técnicas de evaporação, precipitação e o processo sol-gel.

As técnicas que envolvem reações no estado gasoso, embora mais recentes, também tem merecido grande atenção, principalmente quando o interesse é a obtenção de carbetos e nitretos. O custo da maioria dessas técnicas é elevado, mas

tem-se a vantagem de obter-se pós finos e desaglomerados.

Dentre as reações no estado sólido, a redução carbotérmica tem sido utilizada para a fabricação de carbetos e boretos. Neste caso, o produto geralmente necessita de etapas de desagregação e moagem.

#### A) *Técnicas de obtenção de pós por via úmida*

##### A.1 Precipitação

A precipitação é uma técnica convencional para preparação de pós cerâmicos, que tem sido utilizada tanto em escala de laboratório como em escala industrial / 31 /. Embora conceitualmente simples, parâmetros como pH de precipitação, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processamento cerâmico. Atualmente, a maior aplicação industrial dessa técnica tem sido na fabricação de alumina pelo processo Bayer.

A precipitação de um sistema multicomponente, a qual é geralmente denominada de co-precipitação, tem sido amplamente utilizada para obtenção de óxidos mistos, pois permite a preparação de um pó reativo e com alto grau de homogeneidade química. Como exemplo de utilização desta técnica, temos o processo de obtenção de zircônia estabilizada por co-precipitação a partir de soluções de oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio com hidróxido de amônio.

A síntese de pós a partir de alcóxidos, o qual também é considerada um caso de co-precipitação, tem sido adotada recentemente, pois possibilita uma nucleação controlada, podendo portanto serem obtidos aglomerados de pequeno tamanho com partículas esféricas. Basicamente, este processo consiste na obtenção de um precipitado gelatinoso pela hidrólise de soluções mistas de organometálicos.

Após a etapa de precipitação propriamente dita, os precipitados devem ser filtrados e lavados para posteriormente serem secados e calcinados. Entretanto, sabe-se que estas etapas de tratamento térmico também influenciam as características dos aglomerados, pois durante a secagem, as forças capilares podem causar uma retração significativa do precipitado, principalmente quando este é gelatinoso, resultando na formação de aglomerados fortes. Desta forma, para minimizar este efeito, os precipitados devem ser submetidos a tratamentos específicos, entre os quais destacam-se: lavagens com líquidos orgânicos, processo de congelamento-secagem e tratamento hidrotérmico.

A lavagem dos precipitados com líquidos orgânicos é um método eficiente para se evitar a formação de aglomerados fortes, pois solventes orgânicos apresentam uma menor tensão superficial que a água, reduzindo as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem.

Uma drástica redução das forças capilares também pode ser conseguida quando se utiliza o processo de congelamento-secagem. Neste caso, as partículas do gel são fixadas, por congelamento, em suas posições, e, devido à ausência de fase líquida, seu movimento é evitado. O "sólido congelado" é então submetido a secagem à vácuo, de maneira que todo o gelo seja sublimado obtendo-se um pó seco com aglomerados de alta porosidade interna e baixa resistência mecânica.

O tratamento hidrotérmico consiste no processamento em pressões da ordem de 100 MPa e temperaturas de 200 a 250°C. A utilização desse procedimento tem como principal vantagem a obtenção de um material cristalino em temperaturas relativamente baixas, sem que seja necessária uma etapa de calcinação. Outro aspecto importante é que esse processo também permite a obtenção de uma distribuição granulométrica estreita com partículas desaglomeradas.

Quando uma etapa de calcinação é necessária para que ocorra a cristalização do material, devem ser controlados parâmetros como tempo e temperatura de calcinação, pois estas variáveis também podem ter influência na resistência mecânica dos aglomerados, no tamanho de partícula e na atividade do pó.

#### A.2) Evaporação de soluções

A técnica de obtenção de pós por evaporação de soluções não é adequada na maioria das vezes para um sistema multicomponente, pois o produto será heterogêneo devido à diferença de solubilidade dos componentes. Além disso, o pó obtido não apresenta características adequadas ao processamento cerâmico. Contudo, existem alguns processos não-convencionais de evaporação de soluções, onde soluções sólidas homogêneas podem ser obtidas. Como exemplo, temos os processos de evaporação em spray-drying e leito fluidizado.

#### A.3 Processo sol-gel

A principal característica do pó obtido pelo processo sol-gel é a sua forma perfeitamente esférica. Quando essas microesferas são calcinadas, as partículas resultantes apresentam uma estreita faixa de distribuição granulométrica e poros de pequeno tamanho. Esta técnica tem sido utilizada na preparação dos óxidos de urânio, titânio e zircônio / 31 /, PLZT / 32 / e é mais barata que outros métodos em alguns casos / 4 /.

O processo sol-gel utiliza técnicas de precipitação do "sol" e secagem líquido-líquido para formação do "gel". Um procedimento simplificado consiste na precipitação de um hidróxido de tal forma que sejam obtidas pequenas partículas. O precipitado é lavado e posteriormente disperso na forma de

"sol". Dependendo do precipitado, a dispersão é espontânea ou deve ser provocada, em temperatura elevada, com algum ácido. Após a obtenção do "sol", na concentração adequada, realiza-se a gelatinização, gotejando-se esta suspensão no solvente desidratante. O gel obtido é então filtrado, secado e calcinado. Um estudo completo deste assunto pode ser encontrado na referência / 33 /.

#### A.4 Técnica crioquímica ou "Freeze drying"

Esta técnica é versátil e seu uso em larga escala parece ser promissora em termos econômicos / 34 / . Basicamente, é um processo no qual durante a decomposição de um sal, gotas de solução do sal, contendo íons do metal desejado são rapidamente congeladas. Este processo de congelamento produz esferas com aproximadamente 0,1 a 0,5 mm de diâmetro. Para obter o óxido final, as esferas são secadas por uma combinação de vácuo e aquecimento lento, de modo que todo o gelo é sublimado e a esfera não derrete. As esferas porosas resultantes são um sulfato anídrico ou outro sal similar e técnicas de calcinação convencionais são usadas para remover o sulfato e aumentar o tamanho da partícula óxida até o desejado.

#### B) Técnicas de obtenção do pó por reações de fase gasosa

A maior parte das técnicas que envolvem reações no estado gasoso são geralmente promovidas por uma fonte de calor que pode ser um forno convencional, um plasma (arco de corrente contínua ou acoplado indutivamente rádio-frequência) ou um laser / 35 /.

A síntese de pós por plasma geralmente ocorre numa única etapa de um processo, que pode ser contínuo e que permite a utilização de uma grande variedade de reagentes. A reação ocorre no estado gasoso em altas temperaturas geradas pelo

plasma. Em seguida, após um rápido resfriamento dos gases, são produzidos pós ultrafinos e ultrapuros, embora aglomerados. As principais desvantagens deste processo são o alto consumo de energia, custo de operação elevado e a falta de reprodutibilidade devido ao difícil controle do processo.

Algumas das dificuldades encontradas na síntese por plasma não são encontradas quando se utiliza a síntese por laser, ou seja, esta última permite um melhor controle do processo e a obtenção de partículas finas e desaglomeradas. Entretanto, este método tem a desvantagem do alto custo do equipamento.

Os processos de obtenção de pós no estado gasoso podem ser classificados em quatro categorias:

- Reações de vaporização-condensação;
- Reações de decomposição térmica;
- Reações gás-gás;
- Reações sólido-gás.

No caso das reações de vaporização-condensação, é necessária a utilização de técnicas não-convencionais de aquecimento, citadas anteriormente, devido às altas temperaturas envolvidas no processo. Como exemplo de aplicação deste processo temos a obtenção de carbeto de tântalo (TaC) pela vaporização de partículas grosseiras deste mesmo material em um plasma acoplado indutivamente por rádio-frequência.

A decomposição térmica consiste na preparação de um pó a partir de uma única fase gasosa, obtida pelo tratamento térmico de certos compostos. Podemos citar neste caso, a obtenção de carbetos de silício pela decomposição do  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ .

A obtenção de pós via reações gás-gás tem sido utilizada em um grande número de casos / 36 /. Diferenciando-se do processo de vaporização-condensação, não é necessário volatilizar o material refratário, pois materiais mais voláteis, como cloretos, são utilizados. Nesta categoria, a

área de maior interesse é a produção de carbetos e nitretos. A fonte de energia mais usada também tem sido a técnica de plasma. Como exemplo temos:

- Reação de tetracloreto de silício e amônia para obtenção de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).
- Vaporização do óxido de boro e reação com amônia para obtenção de nitreto de boro (BN).
- Reação de hexacloreto de tungstênio com metano e hidrogênio para obtenção de carbeto de tungstênio (WC).

Quanto às reações sólido-gás, podemos dizer que existem poucos exemplos de utilização destes processos, para preparação de pós. Isso ocorre porque é difícil a obtenção de partículas discretas neste tipo de reação. Um exemplo simples é a oxidação de metais para formação de óxidos / 37 /, onde a partir do metal, adiciona-se um ácido concentrado, agitando-se e aquecendo. Para evitar a formação de hidróxidos devido à camada de óxidos na superfície do metal, lava-se-o com uma solução de um ácido em uma concentração menor. Em seguida, deve-se decantar, filtrar lavar e secar em estufa. A co-precipitação é feita logo após e finaliza-se com a calcinação do pó.

### II.3 Caracterização do pó

As características do pó, como já foi dito anteriormente, influenciam a sinterização e, conseqüentemente, as propriedades físicas e mecânicas finais, portanto é necessário conhecer estas características para que se compreenda os processos de sinterização e se controle a qualidade do produto final.

As principais características de um pó e suas técnicas de determinação estão expostas a seguir:

- Forma, tamanho e distribuição de tamanho das partículas;
- Microestrutura;
- Porosidade e densidade;
- Compressibilidade e escoabilidade;
- Área superficial específica e rugosidade superficial;
- Pureza, composição química e reatividade superficial.

Entre estes parâmetros, os mais importantes são sem dúvida os de tamanho, distribuição de tamanho e forma da partícula, devido ao fato da sinterização ser fortemente influenciada pela geometria das partículas.

Entre outras características menos importantes do pó pode-se citar a sua dureza, o seu estado de aglomeração e a sua toxidez.

Khan / 38 / tentou formular e adotar um sistema padrão universal de caracterização do pó, um índice do pó, em que as principais características do pó seriam identificadas por um código alfa-numérico padronizado, mas este sistema não está ainda em uso corrente.

Existem muitas técnicas de caracterização de pó, desde as mais simples às mais sofisticadas. As características do pó, bem como seus efeitos na sinterização e as técnicas utilizadas para sua determinação são apresentadas a seguir:

- Composição química e pureza do pó:

O controle rigoroso da composição química e da pureza do pó é uma necessidade, pois a constituição do pó é um dos fatores mais importantes na sinterização, e qualquer desvio na composição especificada pelo processo pode alterar as propriedades do produto final, levando a resultados indesejáveis.

Em geral, faz-se a análise química para determinação da composição e da pureza do pó / 39 /, além da espectroscopia de raios-x.

A difração de raios-x fornece uma análise do pó rápida e segura, permitindo descobrir características do material que não são possíveis pela análise química, como estrutura cristalina (por exemplo saber se uma amostra de  $TiO_2$  é composta de anatásio ou rutilo), além de ser não-destrutiva.

Este método surgiu em 1916, criado por Debye e Scherrer na Alemanha, para estudos de materiais, fornecendo além da composição química e estrutura cristalina, informações como parâmetros de rede, determinação de fases, etc. / 40, 41 /.

Basicamente, o que ocorre neste método é a difração de um feixe de raios-x monocromático por pequenos cristais ou um pó fino. O feixe monocromático é obtido por meio de um filtro. Ao passar pela amostra, o feixe é espalhado pelos cristais que estão distribuídos aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Alguns cristais, contudo, estarão orientados de tal maneira que seus planos irão refletir o feixe incidente. Assim, cada conjunto de planos poderá refletir o feixe, desde que seja satisfeita a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (2.1)$$

onde:

$n$  é um número inteiro (1, 2, 3, ...);

$d$  é a distância interplanar;

$\theta$  é o ângulo de incidência do feixe.

Consideremos agora um plano com reflexão  $hkl$  particular e seu feixe difratado (figura 2.1a). Se este plano gira de forma que o ângulo  $\theta$  permanece constante, o feixe refletido formará um cone (figura 2.1b). Cada conjunto de planos que pertence a diferentes separações de planos da rede formará um cone diferente. Um detetor especial registra e processa este conjunto de cones formados e fornece os dados referentes ao material ao qual pertence este conjunto.

- Dureza:

A dureza do material que constitui o pó tem grande importância na compactação, principalmente em processos industriais. Materiais muito duros têm dificuldades de serem compactados, necessitando grandes pressões de compactação para resultarem corpos verdes com resistência mecânica suficiente para suportarem o manuseio. Outro problema é o grande desgaste das matrizes de compactação, provocado pelo atrito das partículas com suas paredes. Isto provoca um aumento nos custos desta etapa devido à constante substituição das matrizes e do tempo necessário para esta troca, o que provoca uma paralisação da linha de produção.

#### - Forma das partículas

Juntamente com o tamanho, a forma da partícula é a característica mais importante do pó, pela influência que exerce sobre todas as demais, como densidade aparente, densidade verde, velocidade de escoamento, compressibilidade e superfície específica.

Embora as partículas esféricas sejam mais favoráveis para compactação, as partículas de forma irregular, que dificultam a compactação, sinterizam melhor devido ao fato de haver um maior número de pontos de contatos entre elas.

Há vários métodos matemáticos de descrição da forma das partículas, porém quase todas são pouco esclarecedoras ou precisas, de modo que o melhor método tem sido a microscopia ótica ou eletrônica / 42 -45 /. Outra técnica que vem apresentando bons resultados é a cromatografia / 46, 47 /.

#### - Tamanho e distribuição de tamanho das partículas

Os pós apresentam partículas de diferentes tamanhos, podendo às vezes formar aglomerados, que afetam a escoabilidade e a uniformidade da densidade verde do compacto. Entre as variações observadas / 48 / estão o decréscimo da superfície

específica e da resistência do compacto com o aumento do tamanho de partícula do pó, enquanto que a densidade verde cresce concomitantemente.

Contudo, o tamanho de partícula pode variar com a técnica utilizada para medi-la, se a partícula for irregular. Uma das técnicas mais utilizadas para medir partículas é o peneiramento, no qual o tamanho da partícula é aquele que passa através da malha calibrada. Entretanto, o peneiramento fornece apenas um intervalo de tamanho no qual a partícula está, que varia entre as aberturas das malhas das peneiras na qual a partícula ficou retida e aquela acima.

Outra técnica muito utilizada é a sedigrafia, que através da lei de Stokes mede o tamanho das partículas através da velocidade terminal de sedimentação destas em um fluido. A equação de Stokes é / 49, 50 /:

$$v = \frac{g d^2 (\rho - \rho_f)}{18 \eta} \quad (2.2)$$

onde  $v$  é a velocidade de sedimentação;

$g$  a gravidade local;

$\eta$  a viscosidade do fluido;

$\rho$  e  $\rho_f$ , as densidades da partícula e do fluido;

$d$  o diâmetro da partícula.

Esta equação é deduzida para partículas esféricas e, na realidade, a partícula real recebe a dimensão característica  $\delta$ , chamada diâmetro equivalente de sedimentação, associada à sua velocidade terminal pela lei de Stokes.

Pode-se utilizar ainda o contador Coulter, onde partículas suspensas em um eletrólito passam por um pequeno orifício, havendo um eletrodo do outro lado. As mudanças na resistência que ocorrem quando as partículas passam pelo orifício geram pulsos de voltagem, cujas amplitudes são proporcionais ao volume das partículas. Os pulsos são amplificados, medidos e contados, e dos dados obtidos a distribuição de tamanho da fase

suspensa pode ser determinada / 51 /.

Outros métodos de determinação de tamanho de partícula são: a microscopia ótica de reflexão e transmissão, a microscopia eletrônica de varredura, o raio-x e o espalhamento de luz.

#### - Densidade aparente e densidade batida

A densidade aparente de um pó é determinada pela pesagem da massa do pó solto que preenche um volume pré-determinado. Essa característica do pó é importante por determinar a profundidade da matriz de compactação e o comprimento do curso da prensa necessário para compactar e densificar o pó solto / 27, 52 /.

A densidade aparente varia não só de pó para pó, mas também para um mesmo pó, dependendo da forma e tamanho das suas partículas. A densidade aparente aumenta quando:

- Aumenta-se o tamanho das partículas;
- Distribui-se mais adequadamente as partículas menores entre as maiores;
- Aumenta-se a esfericidade das partículas.

A densidade batida é semelhante à aparente, exceto que o pó sofre uma acomodação no molde, devido à vibração que é exercida sobre este. Neste caso, a densidade batida depende da velocidade e da amplitude da vibração.

#### - Área superficial específica

A área superficial específica, ou superfície específica de um pó é extremamente importante na sinterização, pois a força motora desta é justamente aquela. Assim, quanto maior a área superficial maior será a força motora, agilizando o processo. Além disso, a superfície é um caminho preferencial de difusão de matéria, o que também influencia a sinterização.

Pode-se medir a área superficial específica de um

determinado pó por microscopia ótica ou eletrônica, porosimetria de mercúrio e adsorção de gases, sendo que a última é a mais utilizada.

O método de BET / 40, 49, 53, 54 / cuja montagem experimental é vista na figura 2.2, consiste na adsorção de gases cujas moléculas formam uma camada monomolecular na superfície do pó. Geralmente o gás é uma mistura de 10% de nitrogênio e 90% de hélio, que passa através da amostra, sendo então adsorvido. Aquecendo-se então a amostra, ocorre a dessorção, processo inverso à adsorção, e observa-se as alterações com um registrador. As quantidades adsorvidas ou dessorvidas são proporcionais à área dos picos registrados. Calcula-se então a área superficial específica pela equação:

$$A.E. = \frac{C A_d}{m A_c} \quad (2.3)$$

onde :

$A_d$  : área de dessorção;

$A_c$  : área da calibração feita no aparelho;

C : constante para cada condição específica do material;

m : massa da amostra

#### - Termoanálise

Termoanálise, ou análise térmica, é o nome que se dá ao conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas e químicas das substâncias e matérias que sofrem alterações em função da temperatura / 55 /.

Entre as suas principais aplicações estão:

- Confecção de diagramas de fase;
- Estudos de estabilidade térmica;
- Determinação da pureza de um material;
- Determinação do ponto de ebulição;
- Análise da cinética de reação.

Os principais métodos de termoanálise são:

A) Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA - Thermal Gravimetric Analysis) fornece a medida quantitativa de qualquer variação de peso associada a uma mudança de temperatura (figuras 2.3 a e b), sendo a curva termogravimétrica intrínseca para um determinado material. Estas curvas, entretanto, podem ser alteradas por fatores como a velocidade de aquecimento do forno, atmosfera, quantidade da amostra e tamanho da partícula, entre outros. Na figura 2.4, vemos o efeito da velocidade de aquecimento na detecção de compostos intermediários:

B) Análise termodiferencial

A análise termodiferencial (DTA - Differential Thermal Analysis) nos dá a diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência (geralmente alumina) enquanto ambas são aquecidas ou resfriadas a uma razão constante.

Um esquema experimental de um aparelho de DTA é mostrado na figura 2.5 / 56 / e uma curva típica na figura 2.6 / 55 /.

Entre os fatores que afetam as curvas de DTA, temos:

- Velocidade de aquecimento do forno;
- Natureza do suporte da amostra;
- Tamanho das partículas;
- Natureza da amostra de referência;
- Atmosfera do forno.

A DTA permite acompanhar as transformações que sofrem os materiais durante a sinterização, detectando transformações energéticas, como por exemplo as do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$ . Nos óxidos, a DTA permite observar as reações gás-sólido.

## II.4 CONDICIONAMENTO E MISTURA DO PÓ

Em algumas ocasiões, a destinação do pó exige deste características precisas e bem definidas que não são obtidas apenas no processamento normal do pó. Em outros casos, acontece de o pó perder algumas características que possuía anteriormente devido ao armazenamento inadequado ou à mistura de pós de diferentes características, durante seu manuseio. Em vista disso, o pó é submetido, então, a operações adicionais até que adquira (ou readquira) as propriedades requeridas.

São várias as propriedades do pó usualmente mais exigidas, e as técnicas para estabelecê-las:

- Distribuição de tamanho de partículas especificada, que pode ser conseguida por moagem do pó ou pelo processo coldstream;
- Forma típica das partículas, como por exemplo, partículas de superfície arredondada, destinadas ao polimento de superfícies. Isto pode ser conseguido pelo processo de tamboreamento das partículas do pó;
- Ajuste e homogeneidade da composição;
- Adição de lubrificantes ou ligantes;
- Ajuste de umidade.

O spray dry é uma técnica de condicionamento de pós cerâmicos que provoca, simultaneamente, uniformização do tamanho das partículas, esferoidização de suas formas e secagem do pó. Estas propriedades, por sua vez, influem na escoabilidade e compressibilidade do pó.

Chama-se mistura a operação em que se produz um material diferente a partir dos pós de dois ou mais constituintes. Para isto, coloca-se os pós em um misturador, o qual gira por um determinado tempo, que é otimizado pela experiência. Entre os fatores de influência da mistura está a forma do misturador, que pode ser de duplo cone, em forma de V ou Y, etc. A figura

2.7 mostra alguns destes tipos. Outro fator importante na mistura é a velocidade de rotação do misturador, que não pode ser muito elevada, para não prender as partículas às paredes deste, por força centrífuga, nem muito baixa, para que não haja escorregamento das partículas. A mistura é perfeita quando não há aglomerado de um mesmo tipo de óxido para a liga / 57 /. A velocidade de rotação do misturador depende apenas do diâmetro interno dele. A rotação crítica ( $R_c$ ) para a qual ocorre o maior número de revoluções sem que as partículas se desprendam da parede é dada por / 58 /:

$$R_c = 42,32/\sqrt{D_i} \quad (\text{rpm}) \quad (2.4)$$

onde  $D_i$  é o diâmetro interno do misturador.

Mas para que a mistura seja eficiente, a velocidade de rotação  $R$  deve ser menor que  $R_c$ . Assim:

$$R = K/\sqrt{D_i} \quad (2.5)$$

onde  $K < 42,32$ .

Ainda segundo / 58 /, o valor de  $K$  para o qual ocorre o maior deslocamento da partícula é 32.

Um artifício simples para se melhorar a eficiência da mistura é a colocação de chicanas ou aletas no interior do misturador.

## II.5 COMPACTAÇÃO

Define-se compactação como o processo no qual o pó é submetido a uma pressão que leva à sua consolidação / 59 /. Este pó consolidado é chamado de corpo verde.

Além de dar a forma e o tamanho aproximados do produto final, a compactação fornece uma certa resistência mecânica ao

corpo verde, sendo às vezes necessário para isso o auxílio de líquidos como PVA (polivinil-alcohol), chamados de ligantes, que devem ser volatilizados antes da sinterização.

O desenho da matriz, as características (como tamanho, forma, etc.) do pó, a pressão de compactação, o tempo durante o qual esta pressão é aplicada e a velocidade de ejeção são os principais fatores que influenciam a compactação.

Existem várias técnicas de compactação, entre as quais:

#### a) Compactação uniaxial

Este processo consiste em colocar a quantidade de pó desejada dentro de um molde, chamado de matriz de compactação, e aplicar uma determinada pressão sobre ela, através de um pistão, conforme mostra a figura 2.8.

Este processo é o mais amplamente aplicado na compactação do pó, devido à sua rapidez, simplicidade e possibilidade de obtenção de peças com formas complexas e variadas. Podemos dividir este processo em quatro etapas; na primeira, enche-se a matriz com a quantidade de pó pré-determinada; na segunda, ocorre a compactação através do pistão, que não deve ser muito rápida, para não provocar defeitos no corpo verde; na terceira etapa, o pistão deve manter o pó comprimido durante um determinado tempo para que as tensões se acomodem; e a última etapa consiste na ejeção do corpo verde. Um dos pistões é retirado e o outro empurra a peça para fora, devagar, para que o atrito entre o corpo verde e as paredes da matriz não quebrem a peça.

Entretanto, apesar de ser amplamente usada, esta técnica produz corpos não-homogêneos / 27, 57 /. Para evitar isto utiliza-se pressões elevadas, pré-compactação ou baixa relação entre altura e largura ou diâmetro do compactado.

#### b) Compactação isostática

Esta técnica pode ser dividida em duas: compactação

isostática a frio (CIP - Cold Isostatic Pressing) e compactação isostática a quente (HIP - Hot Isostatis Pressing).

Na compactação isostática a frio, o pó é colocado em um molde feito de material flexível, o qual se deforma durante a aplicação de pressão, voltando à sua forma original quando a pressão cessa. A densidade normalmente fica entre 60 a 85% da teórica / 27, 57, 59 - 62 /. Existem dois tipos de compactação isostática a frio: com molde fixo e com molde livre. No primeiro, o pó é compactado com pressão transmitida através de um molde preso ao vaso de pressão. No segundo caso, o pó é colocado em um molde livre e este é hermeticamente fechado e colocado em uma câmara cheia de um líquido, geralmente água ou óleo. Esta câmara é fechada e um pistão pressiona o líquido, que por sua vez pressiona o molde em todas as direções.

Os materiais que são utilizados como molde são: borracha natural, neoprene, uretano e silicone.

As vantagens deste método sobre outras formas de compactação são / 63 /:

- Maior uniformidade na densidade;
- Peças com relação comprimento sobre diâmetro elevada;
- Obtenção de peças com formas que não podem ser obtidas na compactação uniaxial, com ângulos reentrantes e rebaixos;
- Produção de peças com seções mais finas;
- Equipamentos mais baratos.

Por outro lado, neste processo temos controle dimensional menor, superfícies mais grosseiras, produção menor e maior desgaste das matrizes.

A compactação isostática a quente é semelhante à compactação isostática a frio, mas desta vez utiliza-se gás no lugar do líquido, na câmara de compressão. A pressão exercida no molde é acompanhada de temperaturas elevadas, o que provoca sinterização da peça / 27, 57, 64 - 66 /. Assim, pode-se aplicar pressões bem mais baixas do que nos métodos anteriores.

O equipamento para esta técnica consiste de:

- 1) Sistema de pressurização;
- 2) Vaso de pressão (ou autoclave);
- 3) O aquecedor (ou forno);
- 4) Controladores de temperatura e pressão.

Devido às características da compactação isostática a quente, é exigido do molde que tenha / 65 /:

- i) Boas propriedades lubrificantes;
- ii) Grande resistência a altas temperaturas e
- iii) Inércia química.

Basicamente, a compactação isostática a quente consiste na aplicação de pressões e temperaturas simultaneamente sobre o pó colocado em um molde flexível. Antes da aplicação de pressão, o molde é fechado hermeticamente e é feito vácuo na câmara na qual ele é colocado. A seguir, o molde é posto na autoclave e se aplica a pressão e a temperatura simultaneamente. Devido a esta combinação de pressão e temperatura, o pó é compactado a um valor que depende principalmente da densidade de empacotamento do pó e da pressão e temperatura aplicados. O gás mais empregado nesta operação é o argônio, embora o nitrogênio e misturas de gases possam ser utilizadas.

Em materiais cerâmicos, as temperaturas neste processo podem chegar a 2000°C / 67 /. Pressões e temperaturas para materiais cerâmicos que chegam a uma completa densificação são relacionadas abaixo / 68 /:

- Alumina: 1350°C — 100 MPa
- Boreto de zircônio: 1350°C — 100 MPa
- Carbeto de titânio: 1450°C — 200 MPa

Na produção de carbeto de tungstênio, 100% de densificação pode ser obtida por este processo. Além disso, as vantagens na produção de peças de carbeto de tungstênio por este processo são as seguintes / 69 /:

- Resistência mecânica e propriedades de fadiga melhoradas;

- Distribuição de densidade de componentes grandes uniforme;
- Alta integridade superficial e vida útil prolongada.

Um processo quase idêntico a este é a compactação isostática precedida de sinterização no mesmo forno que fica dentro da autoclave: o corpo verde é colocado dentro do forno e sinterizado. Em seguida aplica-se a compactação isostática a quente, que pode ser de alta (100 MPa) ou baixa (10 MPa) pressão. No caso do metal duro / 69 /, a sinterização real é realizada a 1500°C e a compactação isostática a quente a 1400°C.

### c) Compactação sem aplicação de pressão

#### - Moldagem do pó solto:

Nesta técnica, deposita-se o pó livremente em um molde da forma requisitada e este é levado à sinterização. Com esta técnica obtém-se corpos bastante porosos, e que em geral, têm uma variação dimensional muito grande. Os principais fatores que influenciam o produto final são a densidade aparente do pó e os fatores que influenciam sobre esta.

#### - Compactação por vibração:

Esta técnica assemelha-se bastante à anterior, diferindo apenas no fato de que é aplicada uma vibração ao molde, o que faz com que o pó se acomode, gerando um pequeno aumento da densidade, que depende da frequência e amplitude da vibração. Com este aumento de densidade, os corpos produzidos por esta técnica são menos porosos e têm menor variação dimensional que os produzidos pela anterior.

#### - Colagem de Barbotinas (slip casting)

Este método consiste, basicamente, na sedimentação forçada

do pó, em solução, (chamada de barbotina) / 70, 71 / nas paredes de um molde. Peças de formatos complexos com preços relativamente baixos / 72 - 74 / são vantagens deste método.

A rotina de preparação de peças é a seguinte:

- a) Preparação de uma solução estável líquido-pó, denominada barbotina;
- b) Derramar a barbotina na matriz. O molde é constituído de material poroso, geralmente gesso, para absorver o líquido da solução. Assim, vai se depositando continuamente uma camada de pó na superfície da matriz;
- c) Ao se atingir a espessura desejada para a peça, derrama-se o que sobra da barbotina, e leva-se o molde para secagem. Depois de seco, o compacto pode ser retirado do molde e tem resistência mecânica suficiente para o manuseio;
- d) Procede-se à sinterização da peça.

A grande dificuldade do processo de colagem é conseguir obter uma barbotina que tenha as propriedades desejadas, entre elas boa drenagem, chegar à espessura desejada em tempos curtos e ser quimicamente estável / 70, 71, 75, 76 /.

Este método, devido à baixa pressão de compactação (baixa densidade verde), produz corpos sinterizados com alta porosidade, o que ocasiona variação dimensional elevada na sinterização e até mesmo durante a secagem no molde, sendo utilizado principalmente em pós cerâmicos.

#### - Principais propriedades e defeitos do corpo verde

As principais propriedades requeridas de um corpo verde são: (1) que ele reproduza fielmente as formas da matriz; (2) que tenha resistência mecânica suficiente para seu manuseio; (3) que tenha a densidade verde especificada em seu projeto; e (4) que esta densidade verde seja uniformemente distribuída por todo o compacto. A ausência de uma destas propriedades é fruto de um defeito no corpo verde.

A dissipação da força de compactação, decorrente principalmente do atrito entre as partículas e entre estas e as paredes da matriz, é causa de muitos destes defeitos. Em particular, na técnica de prensagem uni-axial, existe ainda o atrito entre a parede da matriz e os pistões de compactação. Como forma de minimizar a dissipação dessa energia, é comum o uso de lubrificantes, sólidos e/ou líquidos, específicos para cada tipo de atrito.

A não uniformidade da densidade verde do compacto é consequência direta da atenuação da força de prensagem. O atrito provoca sua dissipação e as partículas mais interiores sentem cada vez menos o seu efeito. O resultado é, em geral, que as regiões mais distantes da superfície que recebem diretamente a pressão têm menores densidades que aquelas próximas das fontes de força. É por esta razão que corpos compactados isostaticamente são mais homogêneos que os compactados uni-axialmente, e, entre esses, a compactação com dupla ação dos pistões produz melhor qualidade.

A forma da matriz pode, também, ser impedimento a uma perfeita compactação. Algumas geometrias aumentam o atrito partícula-superfície da matriz e impedem a propagação da força de prensagem por toda a extensão do pó.

É importante que o corpo compactado apresente uniformidade de sua densidade verde. Um dos efeitos da sinterização é a contração dimensional, que é mais pronunciada em regiões de menores densidades verdes. Corpos que apresentem grandes variações de densidade verde podem ter sua forma descaracterizada. As figuras 2.9 a, b e c ilustram esquematicamente os efeitos de contração em corpos compactados uni-axialmente por ação única e dupla dos pistões.

#### Comportamento dos pós durante a compactação

Durante a compactação, o pó disperso é consolidado em uma forma definida, a porosidade é melhorada (diminuída) e ocorre aumento do número de contatos interpartículas aumenta / 77 /.

A compactação pode ser dividida nos seguintes estágios:

i) No início do processo, as pressões são baixas ( $< 100$  psi). As partículas se movem, procurando preencher os espaços vazios existentes, até que atinjam a acomodação das forças que atuam sobre elas. O movimento do punção varia entre  $1/4$  e  $1/2$  do deslocamento total.

ii) No segundo estágio, a pressão exercida sobre o pó atua nos pontos de contato interpartículas, provocando a quebra destas regiões de contato. Estes fragmentos de partículas preenchem os espaços vazios e as partículas quebradas deslizam umas sobre as outras, rearranjando-se novamente.

Curvas típicas de compactação são dadas na figura 2.10 / 77 /. A análise destas curvas pode levar a informações muito úteis na compactação de pós, como por exemplo a pressão indicada para que um determinado pó depois de sinterizado seja poroso ou denso / 78 /.

O aumento da densidade do compacto com o aumento da pressão aplicada é devido principalmente à eliminação dos poros maiores no rearranjo das partículas. A eliminação de poros de diâmetro similar ou maior que as partículas é de grande importância na obtenção de densidades otimizadas na sinterização de fase sólida / 79, 80 /.

Pode ocorrer que, após uma certa pressão, as partículas passem a se deformar plasticamente, ocasionando uma nova inclinação da curva de compactação, mas geralmente isto não ocorre em pós cerâmicos.

O levantamento de curvas experimentais de pressão aplicada ao pó versus a densidade do compacto formado fornece uma série

de informações úteis sobre o comportamento deste pó / 78, 81 - 83 /. Em especial, Cooper e Eaton / 83 / demonstraram que o acompanhamento do deslocamento do pistão na matriz durante a compactação e a sua relação com a pressão aplicada permitem inferir os parâmetros de compactação do pó.

As curvas de pressão x densidade fornecem para pós cerâmicos pontos que podem ser unidos por dois segmentos de reta distintos, cada um destes segmentos correspondendo a uma região de pressão, que, por sua vez, corresponde a um diferente mecanismo de compactação (figura 2.10) / 78 /. O ponto onde a curva muda sua inclinação é chamado ponto de inflexão e identificado como o ponto onde deixa de ocorrer escorregamento e rearranjo das partículas ou agregados e passa a ocorrer fratura dos mesmos / 78 /. Este ponto é muito útil porque a partir dele o sinterizado passa a ser mais denso, enquanto que antes dele, o sinterizado é poroso.

## II.6 SINTERIZAÇÃO

### II.6.1 - Introdução

Sinterização é o processo no qual pós compactados mecanicamente são consolidados em corpos policristalinos usualmente densos, por meio de aquecimento a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material envolvendo transporte de matéria em escala atômica / 84 /.

A sinterização é o processo mais importante da tecnologia do pó. É durante a sinterização que o compactado adquire as propriedades físicas e mecânicas finais.

Além de ser a mais importante, a sinterização é também a etapa mais complexa da Tecnologia do Pó, não tendo ainda um tratamento teórico que a descreva com precisão total o que ocorre com as partículas durante o processo. O que se tem são modelos que permitem apenas uma visão bastante simplificada do processo. Uma visão mais detalhada de alguns modelos de

sinterização são dados nas referências / 84, 85 /.

A sinterização pode ser via fase sólida, por fase líquida ou ativada. No primeiro caso, ocorre transporte de matéria por vários mecanismos de difusão atômica / 85 - 89 / (tabela 2.1). A representação esquemática destes mecanismos pode ser vista na figura 2.11 / 88 /. Geralmente se divide estes mecanismos em dois grupos: aqueles que produzem contração (mecanismos 4, 5 e 6) e aqueles que não o fazem (mecanismos 1, 2 e 3), porque não aproximam os centros das partículas.

### II.6.2 - Cinética de sinterização

A força motriz termodinâmica para a densificação é a redução de energia livre superficial do pó compactado. Ocorre uma diminuição da área superficial e abaixamento da energia livre de superfície pela eliminação das interfaces sólido-vapor. Estas interfaces desaparecem e surgem ao mesmo tempo novas interfaces sólido-sólido de menor energia, levando a uma redução da energia livre total do sistema. A taxa de sinterização diminui ao longo do processo, já que sua força motriz (excesso de energia superficial) é reduzida gradativamente.

A energia livre superficial resulta de ligações químicas insaturadas, na superfície do material. A magnitude desta energia é bem pequena, de aproximadamente  $1 \text{ cal/cm}^3$ . As energias de superfície são as mesmas para cerâmicas e metais, estando na faixa de  $1000 \text{ erg/cm}^2$ .

Se imaginarmos uma gota de um líquido qualquer, o interior desta gota, devido à energia superficial, está submetido a uma pressão  $P$  de / 35 /:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2 \pi R \gamma}{\pi R^2} \rightarrow P = \frac{2 \gamma}{R} \quad (2.6)$$

Onde:

F: Força que atua sobre a gota;  
A: Área superficial da gota;  
R: Raio de curvatura da gota e  
 $\gamma$ : Tensão superficial do líquido.

Para uma partícula de  $1 \mu\text{m}$ , com  $\gamma = 10^3 \text{ erg/cm}^2$ , esta pressão interna é de cerca de 40 atm. Se no lugar da gota tivermos agora um poro, esta tensão será suportada pelo material que circunda os poros (figura 2.12). O efeito será equivalente a uma pressão hidrostática externa, que levará à contração dos poros por um dos mecanismos de transporte que possa agir.  $\gamma$  agora será a tensão superficial da interface sólido-vapor.

Outra característica importante do processo de sinterização é a energia de ativação deste processo. A energia de ativação é a energia necessária para que um átomo vença a barreira existente entre um sítio e outro da rede quando ele se move. A difusão atômica em um material é dada por / 2, 41 /:

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (2.7)$$

onde  $D_0$  é uma constante intrínseca do material e  $Q$  a energia de ativação do processo de difusão. Podemos associar também esta energia de ativação com o tempo e a temperatura de sinterização pela seguinte equação / 90 /:

$$\frac{1}{t_s} = c \exp (-Q/RT_s) \quad (2.8)$$

Onde  $t_s$  é o tempo e  $T_s$  a temperatura de sinterização respectivamente e  $c$  é uma constante associada às características do material.

Sinterizando uma amostra de um determinado material a um tempo  $t_1$  e a uma temperatura  $T_1$  e em seguida outra amostra a um tempo  $t_2$  e temperatura  $T_2$ , podemos eliminar a constante  $c$  e determinar a energia de ativação para este material, a partir da equação 2.8, obtendo:

$$Q = \frac{-R * \ln \left( \frac{t_1}{t_2} \right)}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (2.9)$$

A contração linear ( $\Delta L/L_0$ ) que ocorre devido à sinterização em um agregado de partículas pode ser expresso em função do parâmetro de aproximação de centros  $h$  e do raio das partículas  $a$  por / 52 /:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{a} = \frac{r^2}{4a^2} \quad (2.10)$$

onde  $r$  é o raio do pescoço. Esta equação é válida para  $r/a < 0,5$  / 91 /.

Para relacionar a contração linear com o tempo de sinterização podemos utilizar a equação abaixo / 2, 90 /:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = c t^k \quad (2.11)$$

onde  $c$  é uma constante associada à temperatura e outros fatores relativos ao material,  $t$  o tempo de sinterização e  $k$  uma constante relativa ao mecanismo de sinterização. Os valores de  $k$  para vários mecanismos de sinterização são dados na tabela 2.5.

A contração linear é um dos recursos mais úteis e mais freqüentemente usados na determinação do grau de sinterização de uma amostra. Outro parâmetro útil na avaliação da sinterização é a redução de área superficial específica ( $\Delta S/S_0$ ). Supondo que esta redução seja devida apenas ao crescimento do pescoço, temos a seguinte equação / 91, 92 /:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = Nc \frac{\Delta L}{L_0} = Nc \frac{r^2}{4a^2} \quad (2.12)$$

onde

$S_0$ : Área superficial específica inicial;

$S$ : Área superficial específica final;

$N_c$ : Número de contatos interpartículas.

Para identificação do mecanismo de transporte de matéria predominante do processo de sinterização, podemos utilizar a taxa de crescimento do pescoço, que é dada pela equação geral / 52 / :

$$\frac{r^n}{a^m} = C(T) * t \quad (2.13)$$

onde  $n$  e  $m$  são constantes que dependem do mecanismo de sinterização e  $C(T)$  também é uma constante, mas que depende da temperatura e de outros parâmetros associados ao material e ao mecanismo de difusão. Na tabela 2.2 são dados os valores de  $n$ ,  $m$ ,  $C(T)$  e  $\gamma$  referentes aos principais mecanismos de sinterização.

As deduções das equações referentes a cada mecanismo podem ser encontradas nas referências / 93 - 95 /.

Deve-se notar, entretanto, que a equação 2.13 é limitada à análise das partículas individuais do pó. A generalização dessa equação para a escala macroscópica de maneira que se possa avaliar a redução de área superficial específica do sinterizado, deve combinar as equações 2.12 e 2.13, de maneira que resulta agora / 93, 94, 96 /:

$$\left( \frac{\Delta S}{S_0} \right)^\gamma = K t \quad (2.14)$$

onde:

$\frac{\Delta S}{S_0}$ : Redução da área superficial específica normalizada;

$K$ : Constante relacionada às propriedades do pó e à temperatura;

t: Tempo da isoterma de sinterização;

$\gamma$ : Constante relacionada ao mecanismo de sinterização.

Como anteriormente, a equação 2.14 só é válida para  $\frac{\Delta S}{S_0} < 0,5$ .

Do gráfico obtido com o logaritmo de  $\frac{\Delta S}{S_0}$  versus o tempo obtém-se o valor de  $\gamma$  como sendo o inverso do coeficiente angular.

### II.6.3 - Estágios da sinterização

Durante a sinterização ocorrem várias alterações no material, entre as quais:

- Mudança na forma e tamanho dos grãos e dos poros (geralmente diminuição destes);
- Contração volumétrica causada pela diminuição dos poros ou, mais raramente, expansão devido à expansão de gases aprisionados no interior dos mesmos;
- Reações químicas entre os constituintes do material, etc.

Coble / 84 / propôs a divisão da sinterização em três estágios:

i) *Estágio inicial*, onde ocorre formação de contatos devidos à compactação e crescimento de pescoço interpartículas, mas sem crescimento de grão, pois isto implicaria num aumento de área superficial (energia), com uma contração de uns poucos por cento;

ii) *Estágio intermediário*, onde ocorre algum crescimento de grão. A fase porosa é um canal contínuo, e todos os poros são interceptados por contornos de grão. Ocorre um aumento dos cristalitos e do livre caminho médio de difusão resultante de um afastamento entre fontes e sumidouros de lacunas. Este estágio se encerra com o fechamento dos poros, que aprisionam o

gás da atmosfera de sinterização, provocando um aumento da densidade para até 95% da teórica;

iii) *Estágio final*, onde restam apenas alguns poucos poros isolados e cuja força motriz é baixa, condição necessária para a continuação do processo de difusão.

#### II.6.4 - Sinterização por fase líquida

A sinterização por fase líquida ocorre em sistemas nos quais a fase sólida tem uma certa solubilidade no líquido a temperaturas próximas à de sinterização, promovendo uma densificação rápida e efetiva do material. Os requisitos para que esta densificação ocorra são:

- Quantidade apreciável de fase líquida;
- Solubilidade apreciável do sólido no líquido;
- Molhamento do sólido pelo líquido.

A força motora para densificação é derivada da pressão de capilaridade da fase líquida entre as partículas pequenas. A sinterização por fase líquida pode ser dividida em três etapas:

i) Solubilidade e rearranjo, onde inicialmente ocorre interdifusão dos elementos durante o aquecimento, formando ligações entre as partículas. Em seguida aparece a fase líquida, provocando grande densificação do material devido ao rearranjo das partículas, sujeitas à pressão exercida pelas forças de capilaridade. Nesta fase surgem numerosos pontos de contato interpartículas. O rearranjo das partículas ocorre em dois estágios: primeiro o rearranjo das partículas originais, logo após a formação do líquido, devido às forças de capilaridade, e em seguida formação de aglomerados das partículas ainda não molhadas. Pode ocorrer que o líquido penetre pelos contornos de grão das partículas (se estas forem policristalinas) e desintegre-as. Estas partículas menores ocuparão então os espaços entre as partículas originais.

Nesta primeira etapa da sinterização por fase líquida, deve-se evitar a formação de poros (devido à fusão de partículas com ponto de fusão menor) com a utilização de partículas pequenas. Neste estágio ocorre a maior densificação.

#### ii) Solução-reprecipitação

Neste estágio ainda há densificação e contração da estrutura, porém bem mais lentamente que no anterior. Esta densificação ocorre pela acomodação da forma das partículas e suavização dos contornos entre elas.

O principal mecanismo desta etapa é a solução-reprecipitação, que consiste na dissolução de partículas do sólido pela fase líquida, difusão através desta e posterior reprecipitação em outra parte do sólido. As partículas menores e as regiões de aspecto irregular têm maior área superficial específica, logo têm mais material dissolvido que as regiões com baixa superfície específica. Devido a isto, surgem gradientes de concentração do elemento sólido no líquido, ocasionando o desaparecimento completo das partículas pequenas e aumentando, em média, as partículas maiores.

#### iii) Crescimento de grão

Neste estágio ocorrem ainda solução-reprecipitação e migração de fronteira de grão, ocasionando a formação de contornos de grão e atingindo-se a homogeneidade do material.

### II.6.5 - Variáveis que influenciam a sinterização

Muitas variáveis influenciam a sinterização, e suas interligações tornam este processo muito complexo e difícil de ser bem entendido. As principais são:

#### A) Temperatura de sinterização:

A temperatura ótima de sinterização de um material pode

variar com o tempo de sinterização, a inclusão de aditivos ao pó, atmosfera de sinterização, etc., mas uma estimativa grosseira de 70% da temperatura de fusão do material pode servir como um guia para o início dos estudos.

Como a sinterização é um processo térmico, quanto maior a temperatura maior a diminuição da porosidade. Contudo, é necessário tomar precauções para que não haja fusão indesejada de um dos constituintes do compactado, se for uma mistura. Se ocorre este fato, temos o que chama-se sinterização de fase líquida, que é ainda mais complexa que a de fase sólida somente.

#### B) Tempo de sinterização:

O efeito do tempo de sinterização (geralmente tomado como o tempo que o corpo fica a uma determinada temperatura, chamada patamar ou isoterma) é similar ao da temperatura, isto é, quanto maior o tempo maior a diminuição da porosidade e, conseqüentemente, maior a contração volumétrica. Entretanto, a taxa de sinterização cai com o tempo / 88 /, tornando a eliminação total da porosidade quase impossível.

#### C) Tamanho das partículas:

Quanto menor for a partícula maior a taxa de sinterização, pois há um maior número de contatos interpartícula, um aumento da força motora do processo e uma menor distância para o transporte de matéria dos contornos de grão para os poros.

#### D) Forma e topografia das partículas:

Maior irregularidade das partículas leva a um maior número de contatos entre elas, o que favorece a sinterização. Já imperfeições no reticulado da partícula intensificam o processo de difusão e, conseqüentemente, a sinterização.

#### E) Composição química:

A existência de impurezas leva a uma alteração na taxa de sinterização do material. Quando esta alteração é introduzida artificialmente para melhorar esta taxa, dizemos que esta impureza é um aditivo / 97 /.

#### F) Densidade verde:

A taxa de sinterização diminui com o aumento da densidade verde. Valores altos de densidade verde levam a um maior crescimento de grão.

#### II.6.6 - Porosidade

Como dito anteriormente, quase sempre ocorre contração do material devido à formação de pescoços entre as partículas (o que leva geralmente à aproximação de centros) e à contração e desaparecimento quase total dos poros.

Podem ocorrer também reações químicas entre dois ou mais materiais entre si ou com a atmosfera de sinterização.

A porosidade do material, contudo, é o mais importante fator na avaliação da sinterização. Em geral, quanto maior a densificação (isto é, menor a porosidade) melhor a sinterização, mas uma porosidade elevada é requerida em materiais como auxiliares de filtração / 98 / e mancais auto-lubrificantes / 27 /, por exemplo.

A variação ou não de uma certa propriedade com a porosidade tem relação com o fato de ela depender ou não da quantidade de material. Um resumo das propriedades que são ou não afetadas pela porosidade está na tabela 2.3 / 99 /.

A porosidade surge quando o pó é compactado, mas as partículas do pó podem ter também micro-cavidades.

As principais características da porosidade são:

- Localização: se está localizada nos contornos de grão

(intergranular) ou dentro dos grãos (intragranular);

- Conexões: Diz-se que a porosidade é interconectada se os poros estão ligados entre si ou fechada se não estão;

- Tamanho: Existem desde os ultramicroporos ( $d < 0,0006 \mu\text{m}$ ) até os macroporos ( $d > 0,05 \mu\text{m}$ );

- Forma: Os poros podem ser irregulares, esféricos, etc.

A porosidade influencia diretamente muitas características do material, entre as quais:

#### A) Condutividade:

Em geral, quanto maior a porosidade, menor a condutividade, pois assume-se que os poros não conduzem. Uma equação que relaciona a porosidade com a condutividade é / 84, 99 /:

$$\sigma_s = \sigma_o * (1 - P) \quad (2.15)$$

onde:

$\sigma_s$  : Condutividade do material sinterizado;

$\sigma_o$  : Condutividade do material sólido;

P : Porosidade.

Contudo, esta equação é para modelos ideais, e não deve ser tomada a rigor, mas como um parâmetro.

#### B) Propriedades magnéticas:

A porosidade afeta as propriedades magnéticas da seguinte forma:

- A indução de saturação ( $B_{\text{max}}$ ) se relaciona com a porosidade pela equação:  $B_{\text{max}} = a - bP$ , onde a e b são constantes encontradas na prática. Esta relação linear vale para porosidades entre 15 - 25% ;

- Permeabilidade magnética máxima ( $\mu_{\text{max}}$ ): Diminui com o aumento da porosidade;

- Força coerciva ( $H_c$ ): Aumenta com a porosidade.

Os dois últimos parâmetros, entretanto, variam muito mais em relação à composição química do que à porosidade, de maneira que fica difícil estabelecer relação matemática entre eles e esta última.

#### C) Propriedades mecânicas:

Muitos pesquisadores derivaram leis de variação de propriedades mecânicas com a densidade, mas devido à grande variação de dimensões e morfologia dos poros estes tratamentos matemáticos não podem ser integralmente usados nos materiais reais. Entretanto, como são relacionados diretamente à microestrutura, as propriedades mecânicas são fortemente dependentes da porosidade. Naturalmente, quanto menor a porosidade melhor a resistência à tração, resistência à tensão, dureza aparente, etc.

#### II.6.7 - Vitrificação

Os silicatos (e outros materiais inorgânicos) podem formar vidros durante a sua sinterização. Os vidros podem ser definidos como substâncias inorgânicas que ao serem resfriadas de uma condição fundida solidificam sem cristalizar, isto é, sem formar estruturas cristalinas de longo alcance. Nesta condição, os vidros podem ser tratados para todos os fins práticos como líquidos com elevado grau de viscosidade.

Alguns óxidos vitrificam facilmente, enquanto que outros invariavelmente cristalizam ao solidificarem. As condições para que um óxido do tipo  $M_xO_y$  vitrifique foram formuladas por Zachariasen em 1932 / 100 / e são as seguintes:

- Três ou mais vértices de cada coordenada poliédrica precisam ser compartilhados;
- Um átomo de O não pode ser ligado a mais que dois átomos de M;
- O número de átomos de O circundando M (número de coordenação)

deve ser pequeno;

-Os poliedros de O devem distribuir-se nos cantos e não nas bordas ou faces.

A tabela 2.4 / 100 / mostra quais as divisões existentes entre os óxidos em relação à sua influência na vitrificação. Esta divisão é relacionada à energia de ligação entre um cátion e um átomo de oxigênio. Para os formadores de vidro esta energia de ligação é superior a 80 Kcal/mol, enquanto que modificadores de rede têm energia de ligação inferior a 60 Kcal/mol. Os formadores de vidro são os óxidos que obedecem às regras de Zachariasen (como descrito acima). Os modificadores se ajustam nos vazios do reticulado e enfraquecem as ligações, assim o vidro tem menor temperatura de amolecimento, menor resistência química e maior coeficiente de dilatação. Já os intermediários podem atuar ou substituindo parcialmente formadores de reticulado ou formando o reticulado do vidro com outras substâncias não-formadoras de vidro.

Os vidros podem ser compostos por / 101 /:

-Um componente, dos quais o mais importante é a sílica, que possui alto ponto de amolecimento, alta viscosidade, baixo coeficiente de dilatação e é inerte quimicamente;

-Dois componentes, entre os quais se destacam os de silicato de sódio, na composição de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_{0,29}\text{Si}_{0,43}\text{O}$ ) até  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_{0,67}\text{Si}_{0,33}$ ), os de silicato de cálcio ou outros metais alcalinos terrosos, que se separam em dois líquidos imiscíveis, um de sílica quase pura e outro de sílica-cal ( $71\text{SiO}_2$ ,  $29\text{CaO}$ );

- Três componentes, o mais importante sendo o de sílica-cal-soda (em torno de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - 6\text{SiO}_2$ ).

#### II.6.8 Aditivos de sinterização

Os aditivos (ou dopantes) de sinterização são substâncias

(por exemplo:  $TiO_2$  ,  $Nb_2O_5$  , talco ,etc.) que alteram as propriedades (em geral mecânicas e/ou elétricas) de uma cerâmica durante a sinterização desta.

Cada aditivo de sinterização modifica de uma maneira diferente as propriedades da cerâmica e são utilizados conforme o efeito desejado , como por exemplo:

$SnO_2$  :

- $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$ , e  $Bi_2O_3$  aumentam a densificação mas não influem na condutividade elétrica;

- $Sb_2O_3$  aumenta a condutividade elétrica mas não densifica;

- $Nb_2O_5$  tanto densifica quanto aumenta a condutividade elétrica / 102 /

- $ZnO$ :  $CoO$  e  $MnO_2$  agem como intensificadores das propriedades elétricas / 103 /

- $PbTiO_3$ : La aumenta a constante dielétrica / 104 /

Os efeitos mais comuns do emprego de aditivos são:

- Inibição do crescimento de grão;
- Aceleração do crescimento de grão;
- Aumento da taxa de sinterização;
- Redução da temperatura de sinterização;
- Alteração na porosidade;
- Mudanças nas propriedades físico-químicas;
- Remoção de impurezas.

Estes efeitos dependem basicamente de três fatores:

- Quantidade de aditivo adicionada;
- Condições de fabricação do material cerâmico;
- Alterações que o aditivo promove na estrutura de defeitos do material.

As alterações devido à presença do aditivo no material durante a sinterização são principalmente estas:

- Promoção ou inibição do crescimento de grãos;
- Formação de fase líquida;
- Formação de defeitos na estrutura;
- Criação de defeitos na rede.

Como um efeito particularmente interessante no nosso caso, os aditivos podem aumentar a resistência mecânica do cerâmico, provavelmente pela formação de uma fase líquida que provocaria o fechamento parcial de defeitos na estrutura, que são os maiores responsáveis pela baixa resistência mecânica do sinterizado / 105 /.

TABELA 2.1 - Caminhos de transporte de matéria

Número do mecanismo	Caminho de transporte	Fonte de matéria	Sumidouro de matéria
1	Difusão de superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pela rede	Deslocações	Pescoço

Tabela 2.2 - Valores referentes aos diferentes mecanismos de sinterização

Mecanismo	n	m	C (T)	$\gamma$
Evaporação/ Condensação	3	1	$3\gamma P_0 (M/2\pi RT)^{1/2} \rho RT$	1,6
Difusão de volume	5	2	$40\gamma\Omega D_v / RT$	2,7
Difusão de contorno de grão	6	2	$96\delta\gamma\Omega D_{c_g} / RT$	3,3
Difusão superficial	7	3	$28\gamma\Omega^{4/3} D_s / RT$	3,5

onde:

$P_0$ : Pressão numa superfície plana;

M: Peso molecular;

$\Omega$ : Volume molar;

$\rho = \frac{M}{\Omega}$  : Densidade;

$D_v$ : Coeficiente de autodifusão de volume;

$D_s$ : Coeficiente de autodifusão superficial;

$D_{c_g}$ : Coeficiente de autodifusão de vacâncias no contorno de grão;

$\delta$ : Largura do contorno de grão;

R: Constante dos gases;

T: Temperatura absoluta.

Tabela 2.3 - Propriedades dos materiais sinterizados afetadas ou não pela porosidade

Dependente do tipo de célula unitária	Dependente da porosidade
Coeficiente de dilatação térmica Temperatura de fusão Temperatura de transformações microestruturais Dureza "real"	Condutividade elétrica Condutividade térmica dureza aparente resistência à fadiga permeabilidade magnética coeficiente de Poisson Módulo de elasticidade longitudinal

Tabela 2.4 - Classificação dos óxidos que vitrificam

ÓXIDO	TIPO
$B_2O_3$ $SiO_2$ $GeO_2$ $V_2O_5$ $P_2O_5$ $Al_2O_3$ $ZrO_2$ $As_2O_5$ $Sb_2O_5$	<p>Formadores de rede</p>
$TiO_2$ $PbO$ $ZnO$ $Al_2O_3$ $ThO_2$ $BeO$ $ZrO_2$ $CdO$	<p>Intermediários</p>
$La_2O_3$ $Y_2O_3$ $SnO_2$ $MgO$ $BaO$ $CaO$ $Na_2O$ $K_2O$	<p>Modificadores de rede</p>

Tabela 2.5 - Valores de k para a equação 2.11

MECANISMO DE DIFUSÃO	k
Volumétrica	0,25
Contorno de grão	0,33
Superficial	0,5
Fluxo viscoso	1,0

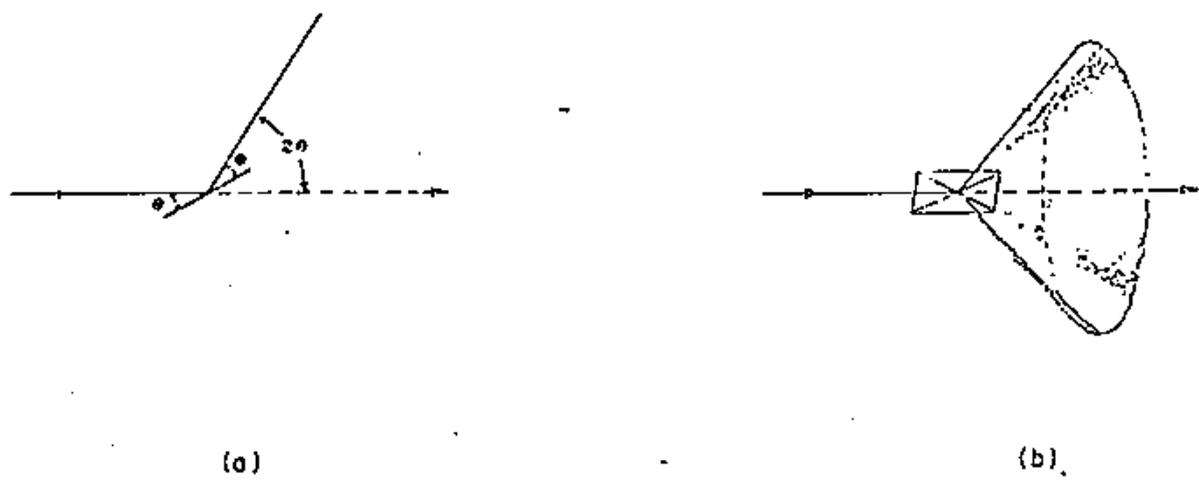


Figura 2.1 - Formação do cone de difração no método do pó.

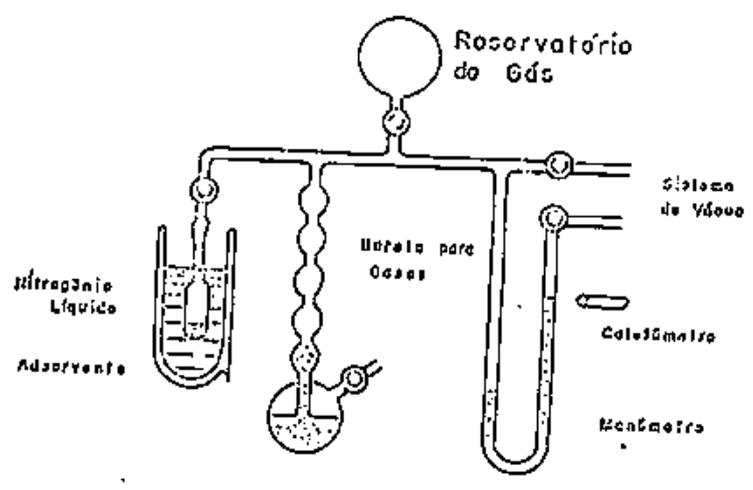


Figura 2.2 - Aparelhagem para medida volumétrica de adsorção de gases a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

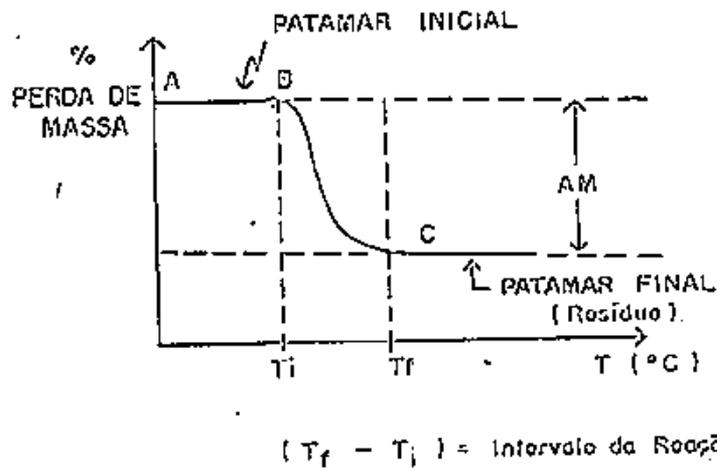
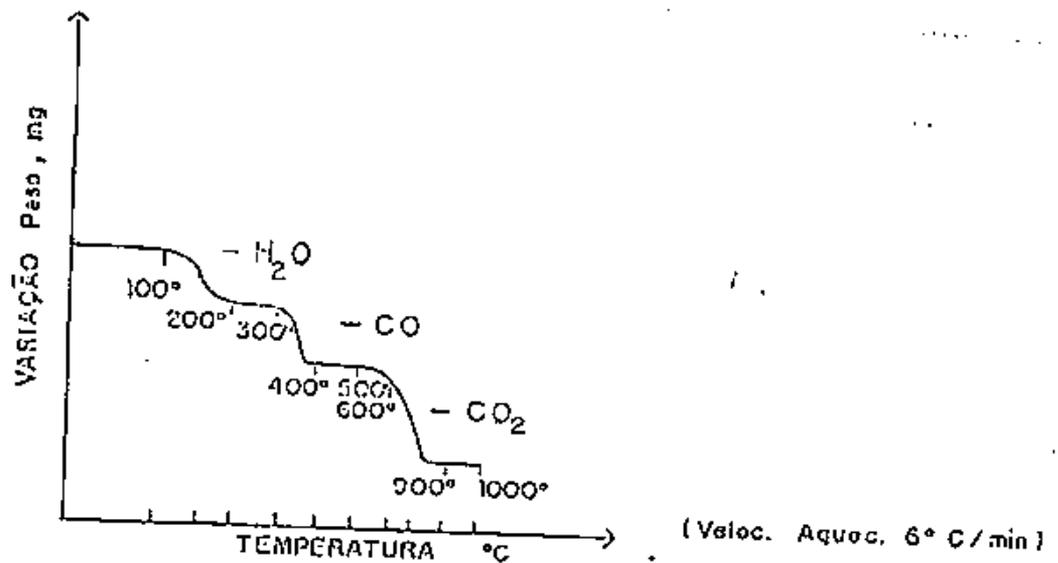
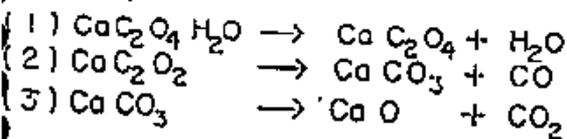


Figura 2.3 (a) - Curva termogravimétrica típica.



20 mg  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

REAÇÕES:



-  $\text{H}_2\text{O}$  ( 2,46 mg ) — 120°C - 250°C ( Sol Anidro )

- CO ( 3,84 mg )

-  $\text{CO}_2$  ( 6,02 mg )

> 970°C → Óxido

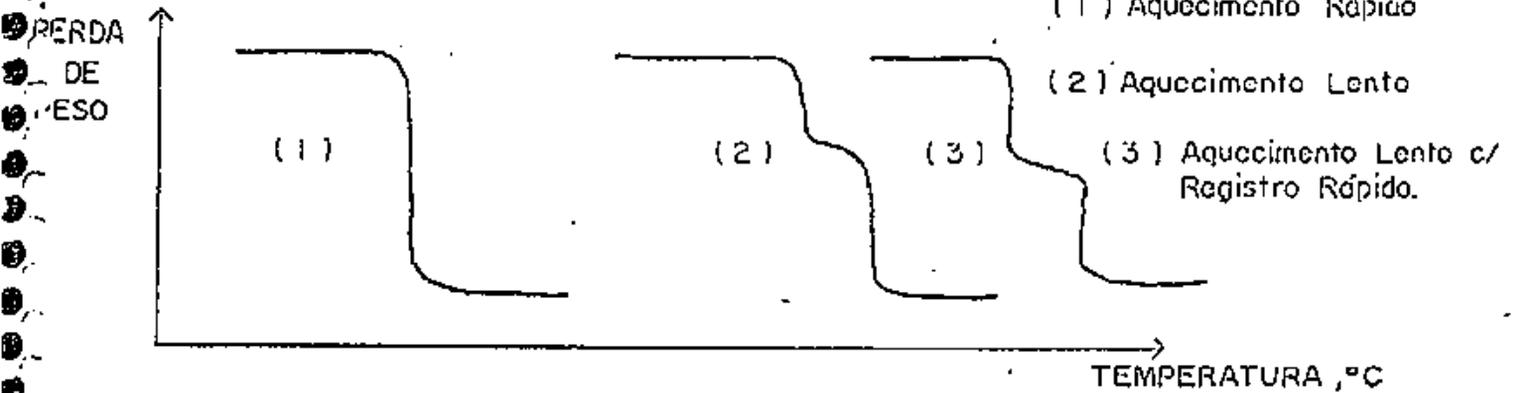


Figura 2.4 - Efeito da velocidade de aquecimento na detecção de compostos intermediários.

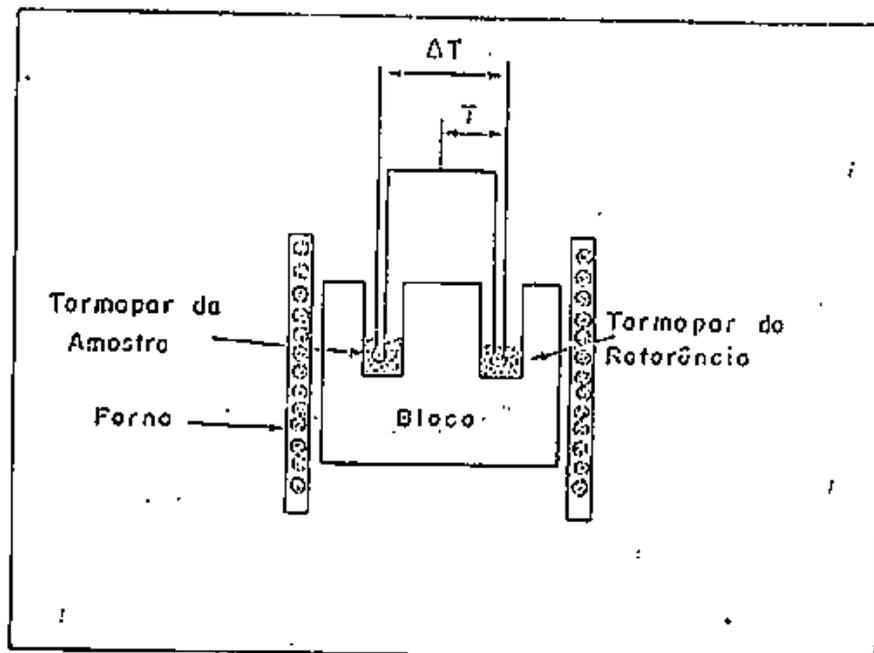


Figura 2.5 - Arranjo experimental de análise por DTA.

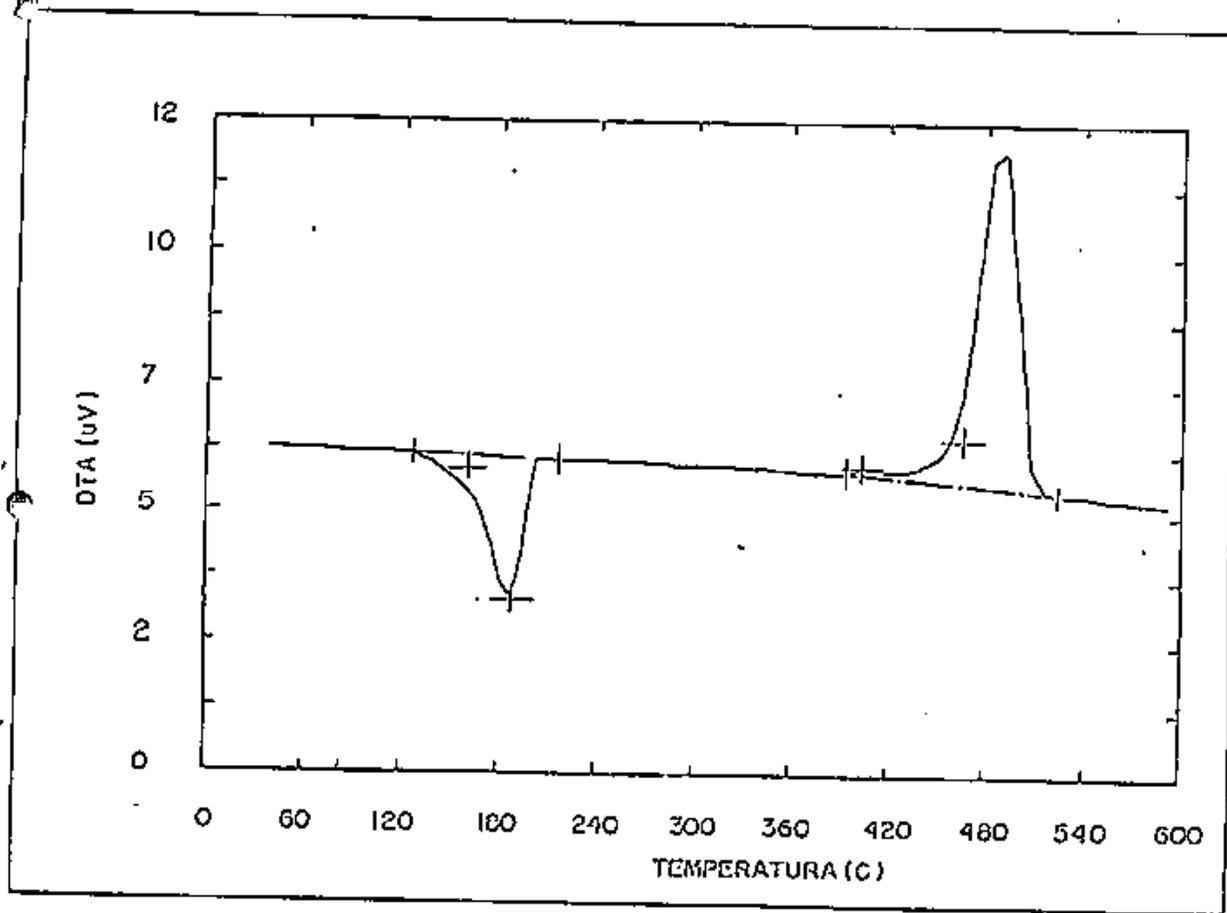


Figura 2.6 - Curva típica de DTA.

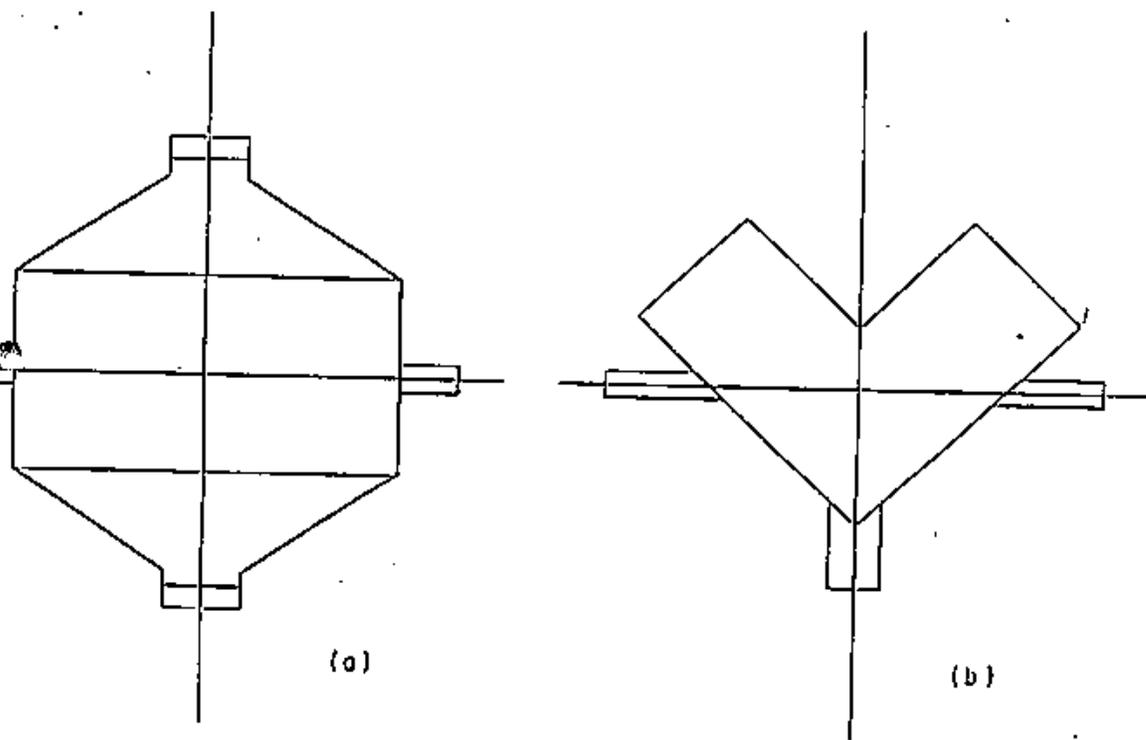
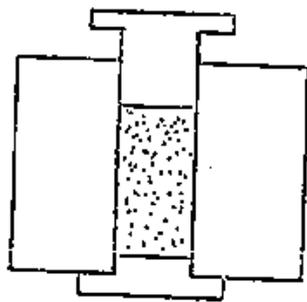
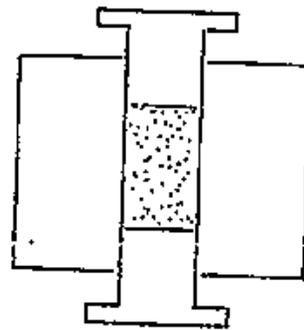


Figura 2.7. - Representação esquemática de dois tipos de

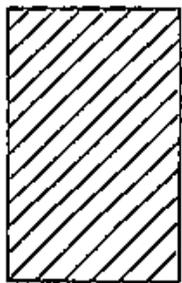


(a)

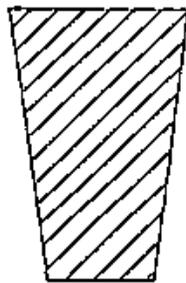


(b)

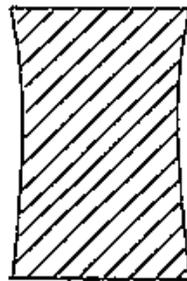
Figura 2.8 - Matrizes de compactação uniaxial: (a) de ação única; e (b) de dupla ação.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9 - Representação de deformações típicas de sinterizados devido à inhomogeneidade na densidade verde:

(a) corpo verde;

(b) sinterizado de compactado por ação única; e

(c) sinterizado de compactado por dupla ação.

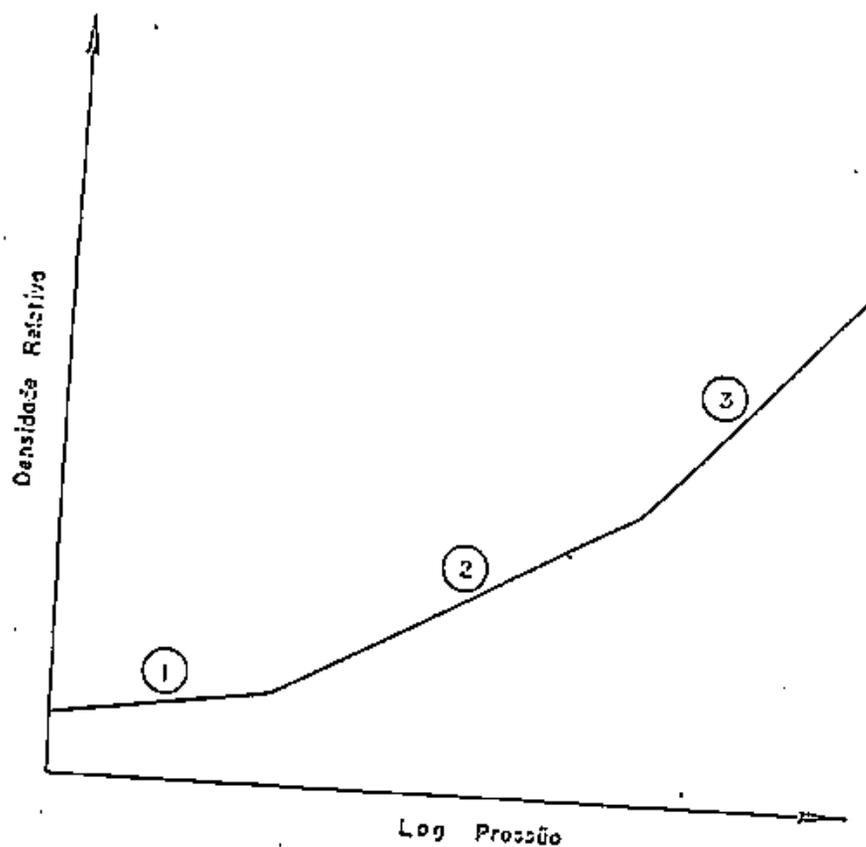


Figura 2.10 - Curva típica de compactação.

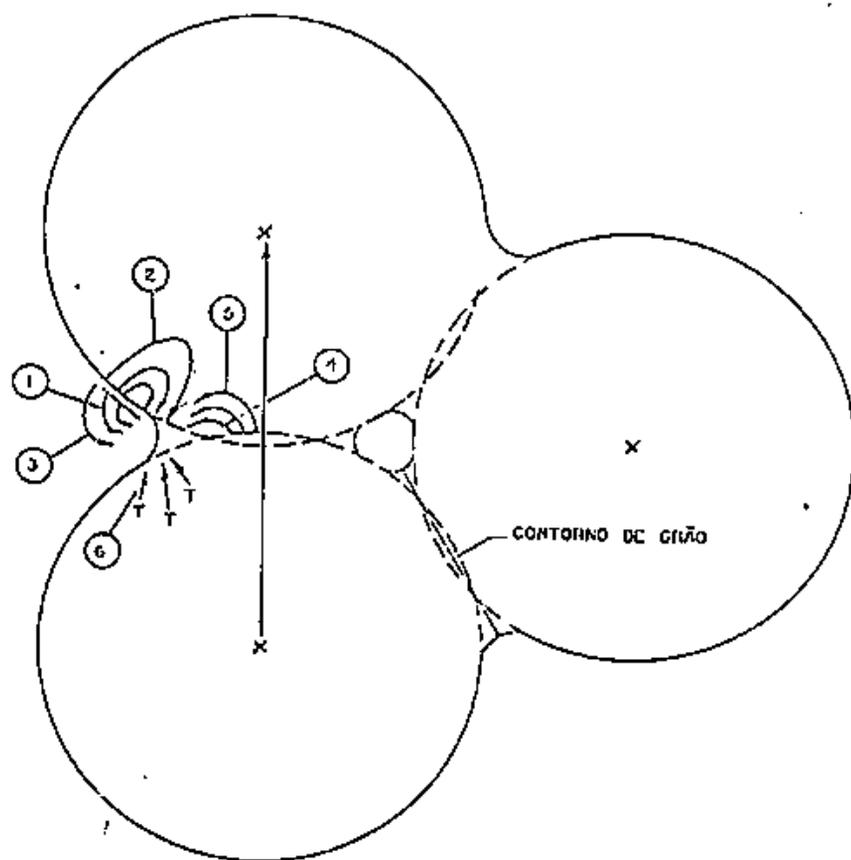


Figura 2.11 - Representação esquemática dos mecanismos de

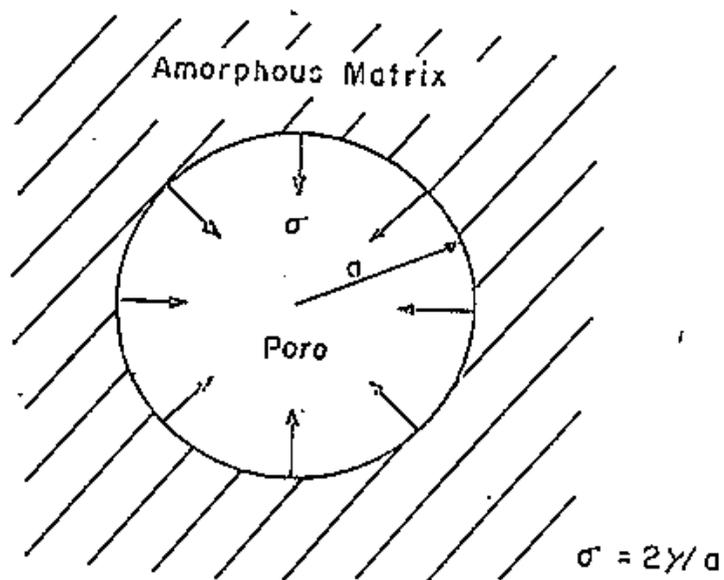


Figura 2.12 - Poro em um sólido amorfo indicando as trações  $\sigma = \frac{2\gamma}{a}$  induzidas pelas tensões superficiais.

## CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### III.1 MATERIAIS UTILIZADOS

#### III.1.1 - Diatomita

Diatomita é um material de origem sedimentar, consistindo principalmente de uma acumulação de esqueletos ou frústulas, fósseis de diátomos (animais microscópicos), constituindo-se de 58% a 91% de  $\text{SiO}_2$ , 3,5% a 8,5% de óxidos e água e impurezas de vários tipos. / 106 /.

"In Natura", a diatomita é encontrada pura, maciça, e estratificada, friável e porosa, sendo encontrada principalmente em baixadas, terrenos pantanosos, fundos de lagoas e riachos, podendo ter ou não grande contaminação de materiais como matéria orgânica, argilas, areia, óxido de ferro, carbonatos de cálcio e magnésio, e outros materiais em pequenas quantidades.

As maiores reservas mundiais de diatomita estão concentradas nos Estados Unidos, os quais juntamente com a Romênia, a França e a ex-União Soviética respondem por cerca de 75% da produção mundial / 25 /.

No Brasil, as maiores reservas estão nos estados do Ceará e do Rio Grande do Norte, os quais são também os maiores produtores / 106 /. As estatísticas do Brasil referentes ao período entre 1988 e 1989 estão na tabela 1.4 / 25 /.

A diatomita é comercializada principalmente sob três formas: natural, calcinada e fluxo-calcinada, dependendo do uso a que se destina. O produto natural é utilizado após secagem, moagem e classificação pneumática. O produto calcinado é obtido pela calcinação do material seco e pulverizado, com eliminação de seu conteúdo de material orgânico. O produto fluxo-calcinado é obtido da adição, quando da calcinação, de 3% a 10% de um sal alcalino (geralmente carbonato de sódio, "barrilha") e posterior classificação pneumática.

Os usos mais freqüentes da diatomita são:

- a) Agente filtrante na clarificação e classificação de açúcar, sucos de frutas, bebidas alcoólicas, graxas, resinas, etc., devido à sua elevada permeabilidade e capacidade de retenção do material sólido;
- b) Agente isolante de calor e som, devido ao fato de possuir baixo coeficiente de transmissão de calor e conter ar aprisionado entre as minúsculas partículas de que é composta;
- c) Agente de carga industrial na fabricação de papel, borracha, tinta, sabões, etc.;
- d) Agente suporte absorvente (devido a sua alta porosidade), inseticida, dinamite, etc.;
- e) Agente abrasivo, líquidos e pastas para polir e limpar metais, vidros, e dentes;
- f) Uso variado como matéria-prima silicosa para a fabricação de material anti-sonoro, concreto, argamassas leves para cúpulas, etc.

A diatomita tem como principais características / 106, 107 /:

- Porosidade: 80% a 90% para o material compactado sem compressão;
- Densidade aparente: 0,1 a 0,39 g/cm<sup>3</sup> (0,12 a 0,50 para o material não-calcinado)
- Cor: Branca, creme, cinza, marron escuro;
- Dureza (escala de Mohs): 1 a 1,5;
- Peso específico: 1,9 a 2,35 g/cm<sup>3</sup>. Quando calcinada, de 0,2 a 0,5);
- Estrutura cristalina: Geralmente amorfa;
- Ponto de fusão: 1400°C a 1650°C;
- Absorção de líquidos: 1,5 A 4,0 vezes seu peso na água;
- Condutividade térmica: Bastante baixa (devido à porosidade), variando entre 0,49 e 0,77 kcal/h/cm<sup>2</sup>/cm/°C;
- Inércia química: Insolúvel em ácidos, exceto o fluorídrico.

A diatomita utilizada neste trabalho foi adquirida na DIAFIL de Natal-RN e tem sua caracterização apresentada no capítulo seguinte.

### III.1.2 - Titânia

Titânia (dióxido de titânio,  $TiO_2$ ) é obtida do rutilo, da ilmenita ou da escória do titânio, utilizando-se um processo de sulfatação ou de cloração / 108 /.

O processo de sulfatação é o mais usado e realiza-se pela dissolução de ilmenita ou escória de titânio em ácido sulfúrico, seguido de purificação, precipitação e calcinação. No processo de cloração, rutilo é convertido em tetracloreto de titânio e em seguida é feita uma purificação e uma oxidação em altas temperaturas. O processo de sulfatação é mais problemático que o de cloração, principalmente pela dificuldade na eliminação do sulfato de ferro.

O  $TiO_2$  aparece na natureza em três formas: brookita, anatásio e rutilo. A primeira tem estrutura cristalina ortorrômbica e as outras tetragonal. Geralmente, em baixas temperaturas, o  $TiO_2$  é encontrado na forma de anatásio, que transforma-se em rutilo entre 400 e 1200°C, ocorrendo a maior parte da reação entre 770 e 850°C / 109 - 111 /.

Cerca de 80% do dióxido de titânio produzido no mundo é utilizado em pigmentos e corantes em papéis e plásticos principalmente, e apenas 2% em cerâmicas / 108 /, no entanto o  $TiO_2$  utilizado em ambos os casos difere apenas pelas etapas de acabamento diferentes. Muitas cerâmicas requerem um escoamento livre, característica não usual em  $TiO_2$  para pigmentos. Além disso, a maioria das aplicações em cerâmicas não pode aceitar níveis de impurezas que seriam normais em pigmentos.

Quase a metade do  $TiO_2$  utilizado em cerâmicas é sinterizado, mas somente cerca de um décimo é utilizado na fabricação de capacitores cerâmicos e cerâmicas piezoelétricas,

tendo estas últimas atualmente uma grande aplicação militar / 108 /.

As principais características do dióxido de titânio são / 109 /:

- Densidade relativa: 3,6 a 4,1
- Densidade real do pó: 3,5 a 4,4 g/cm<sup>3</sup>
- Absorção d'água: 0 a 0,1%
- Constante dielétrica: Em torno de 100
- Rigidez dielétrica: 4 a 20 x 10<sup>3</sup> V/mm
- Resistividade: a 20°C : 10<sup>12</sup> Ohm/cm<sup>3</sup>, a 600°C : 10<sup>5</sup> Ohm/cm<sup>3</sup>
- Fator de perdas: 30
- Fator de dissipação: 3
- Condutividade térmica (cgs): 0,007 a 0,010 kcal/h/cm<sup>2</sup>/cm/°C;
- Resistência à tração: 281 a 773 Kg/cm<sup>2</sup>
- Resistência à compressão: 2812 a 8437 Kg/cm<sup>2</sup>
- Resistência à flexão: 843 a 1406 Kg/cm<sup>2</sup> / 108 /
- Ponto de fusão: 1825°C.

A titânia utilizada neste trabalho foi cedida pela Faenquil-CEMAR de Lorena-SP, que a adquiriu da TIBRÁS de Camaçari-BA.

### III.2 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

#### III.2.1 Caracterização dos pós

Para a realização deste trabalho foi seguida a rota mais comum da tecnologia do pó, exceto a inicial de produção dos pós, que foram adquiridos comercialmente. A diatomita foi adquirida da DIAFIL de Natal-RN e o TiO<sub>2</sub> foi produzido pela TIBRÁS e doado pela Faenquil-CEMAR de Lorena-SP. Ambos os pós foram tratados como segue: calcinados a 900°C durante 6 horas em uma mufla Fanem modelo 413 e em seguida passadas por um jogo de peneiras vibratório. Somente foi utilizado o pó que passou pela peneira de 400 MESH (37mm), ficando na peneira cega.

Para caracterização dos pós, foram realizados os seguintes

- Difratometria de raios-x em um aparelho da marca Nigacu, com fonte de Cu e velocidade de varredura das amostras de 8 graus/mín;
- DTA/TGA em aparelho da marca Nigaku ao ar com velocidade de aquecimento de 10 graus celsius por minuto;
- Área superficial específica, pela técnica de BET;
- Densidade aparente e densidade batida, pela técnica de preencher um volume conhecido com o pó e pesá-lo;
- Microscopia ótica, em microscópios da Petrobrás, da Escola SENAI Mário Amato e do Laboratório de Engenharia Mecânica da UFRN.

### III.2.2 Mistura das amostras

As amostras de diatomita e titânia foram misturadas em proporções de 25%, 50% e 75% em peso de diatomita, em um misturador tipo duplo cone a uma velocidade de 400 rotações por minuto (rpm) durante duas horas. As análises das misturas foram idênticas às dos pós puros.

### III.2.3 Compactação

A compactação dos pós foi realizada em uma matriz de aço cilíndrica uniaxial de ação simples, com diâmetro de 15mm. A prensa possuía controle manual de velocidade. Apesar das desvantagens em relação à homogeneização da densidade, esta técnica é a mais utilizada em laboratórios, pela sua praticidade.

Os corpos verdes foram caracterizados através de medidas de compressibilidade. Inicialmente, a pressão utilizada para compactar as amostras foi de 100 MPa, mas devido à fragilidade dos corpos verdes obtidos com este valor aumentou-se a pressão de compactação para 200 MPa, conseguindo-se então compactos com resistência mecânica suficiente para o seu manuseio. As curvas de compressibilidade foram obtidas em uma prensa com leitora de

deslocamento.

#### III.2.4 Sinterização

A sinterização das amostras foi realizada em um forno resistivo de carvão de silício em atmosfera ambiente, com temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 e 1500°C. Os tempos foram de 0,5, 1, 2, 6, 12, 24 e 48 horas.

As medidas de temperaturas foram realizadas em um dilatômetro modelo RB-115 da BP Engenharia, com a temperatura aumentando a uma taxa de 5°C/min e baixando sem controle.

### III.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS

#### III.3.1 - Variação dimensional

Foram feitas medidas dimensionais do corpo verde e do sinterizado com um micrômetro. A variação dimensional linear é dada por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} (\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

onde:

$L_0$ : Altura do corpo verde

$L$ : Altura do sinterizado

A contração linear medida tanto em relação ao diâmetro como a altura apresentaram comportamento isotrópico.

#### III.3.2 - Variação de massa

O compacto verde e o sinterizado foram pesados em uma balança com precisão de  $10^{-4}$  g. A variação de massa devido à sinterização é definida por:

$$\frac{\Delta P}{P_0} (\%) = \frac{P - P_0}{P_0} \times 100$$

onde:

P<sub>0</sub>: Peso do compacto verde

P: Peso do sinterizado

### III.3.3 - Raios-x

A análise por raios-x das amostras sinterizadas foi realizada com o mesmo procedimento referente aos pós, e visou verificar possíveis reações ocorridas no material devido à sinterização.

### III.3.4 - Microestrutura

A microestrutura das amostras após a sinterização foi analisada por microscopia ótica, para avaliação das fases existentes no material (inclusive porosidade). Em geral, foi feito o lixamento das amostras, após seu embutimento, com lixas de 200 a 600, polimento com pasta de diamante de 5  $\mu$ m a 1/4  $\mu$ m, e ataque com ácido fluorídrico no final. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos laboratórios do DEMA da Universidade Federal de São Carlos.

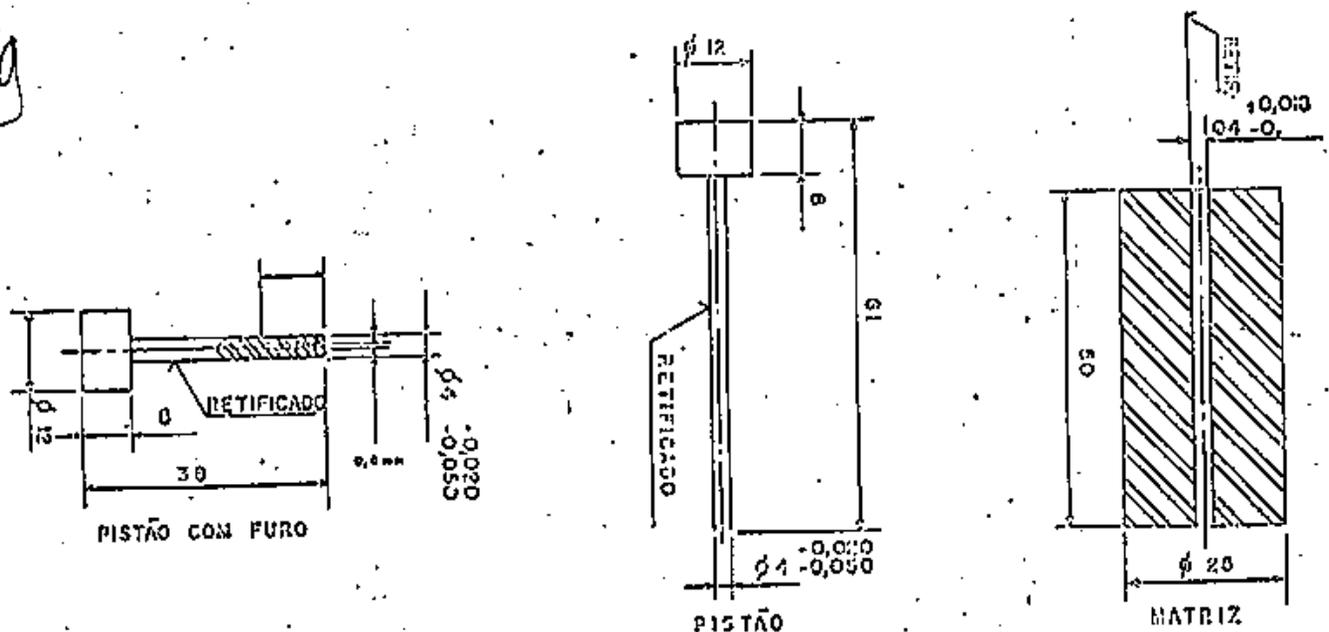


Figura 3.1 - Matriz utilizada na compactação.

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### IV.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### IV.1.1 - Diatomita

A diatomita bruta é essencialmente amorfa, como mostra o espectro de raios-x (figura 4.1), e permanece assim mesmo após a sua calcinação como descrita no capítulo anterior, com a pouca cristalinidade mudando de cristobalita low para quartzo low (figura 4.2), como era esperado, já que a cristobalita é uma fase metaestável e o aumento de temperatura a leva para a fase mais estável quartzo / 112, 113 /.

A análise por DTA da diatomita bruta (figura 4.3) mostra perda de água a  $\approx 100^{\circ}\text{C}$ , um pico endotérmico de perda de OH a cerca de  $335^{\circ}\text{C}$  e outro a cerca de  $760^{\circ}\text{C}$ . A cerca de  $970^{\circ}\text{C}$  aparece um pequeno pico exotérmico causado pela nucleação do espinélio Al/Si / 45 /. Outro pequeno pico exotérmico a  $\approx 1150^{\circ}\text{C}$  foi provavelmente causado por eliminação de material inorgânico.

A TGA da diatomita bruta (figura 4.4) apresenta uma perda de peso de cerca de 7% entre  $100$  e  $450^{\circ}\text{C}$ , que deve se devido à perda de água. A pequena perda de peso mostra que a diatomita de trabalho já chegou calcinada.

A grande concentração de sílica na diatomita utilizada neste trabalho é vista na sua análise química (tabela 4.1), onde se pode ver a pouca concentração de ferro, responsável pela sua alvura elevada.

A densidade aparente da diatomita bruta está dada na tabela 4.2, estando dentro dos resultados obtidos na literatura / 45, 114 - 116 /. A calcinação resultou em um leve decréscimo na densidade aparente e leve aumento da densidade batida.

A análise granulométrica da diatomita bruta (valores médios) está dada na tabela 4.3.

O cálculo da temperatura de fusão teórica para argilas é dado pela equação 4.1 / 39 /, mostrada abaixo e indicou uma temperatura de fusão de aproximadamente 1600°C para a diatomita utilizada neste trabalho, embora se saiba que argilas apresentem uma faixa de temperatura de amolecimento, no lugar de uma temperatura de fusão bem definida, o que juntamente com a ação de óxidos considerados como agentes fundentes presentes ajuda a explicar a vitrificação da diatomita a temperaturas mais baixas do que aquela calculada, quando o tempo de sinterização foi acima de doze horas e a temperatura de sinterização foi acima de 1300°C.

$$T_{\text{fusao}} = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{0,228} \quad (4.1)$$

onde:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Teor de alumina calcinada;

SiO<sub>2</sub> : Teor de sílica calcinada;

RO : Soma dos teores dos outros óxidos presentes na diatomita.

Com a soma dos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> considerada igual a 100.

Assim, no caso da diatomita empregada:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,84%, SiO<sub>2</sub> = 95,71%, logo o teor de alumina mais sílica será 3,84 + 95,71 = 99,55, e o valor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3,84 * 100}{99,55} = 3,86$$

e o teor referente aos óxidos restantes dado por:

$$\text{RO} = \frac{0,21 + 0,19 + 0,1 + 0,06 + 0,02}{99,55} = 0,0058$$

A temperatura de fusão da diatomita é então:

$$T_{\text{fusao}} = \frac{360 + 3,86 + 0,0058}{0,228} = 1595,85^\circ\text{C}$$

#### IV.1.2 - Titânia

A titânia de trabalho tem como forma cristalina o anatásio (figura 4.5). Após a calcinação, ocorreu a mudança desta forma cristalina para o rutilo (figura 4.6), conforme consta na literatura / 110, 117 /.

A TGA da titânia calcinada (figura 4.7) mostra uma perda de peso de apenas cerca de 1,5%, evidenciando sua pureza, confirmada pela análise química realizada (tabela 4.1).

As densidades aparente e batida do pó calcinado apresentaram valores superiores aos do pó bruto, para os pós não-peneirados causada pela aglomeração das partículas na calcinação. Após o peneiramento, a titânia apresentou densidades menores que as anteriores, como era de se esperar, já que as partículas do pó passaram a ter uma distribuição de tamanho aproximadamente uniforme. O aumento da densidade do pó calcinado é devido à maior densidade do rutilo ( $4,26 \text{ g/cm}^3$ ) em relação ao anatásio ( $3,84 \text{ g/cm}^3$ ) / 110, 111 /.

Essas densidades variam conforme discutido na seção II.3, mas resultados semelhantes são encontrados na literatura /4,6/. Análise granulométrica da titânia pode ser vista na tabela 4.3.

A superfície específica encontrada por BET, de  $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , é similar à de outros trabalhos / 119, 120/.

#### IV.2 - Mistura e homogeneização

As misturas dos pós de diatomita e titânia nas proporções de 25, 50 e 75% em peso de  $\text{TiO}_2$  tem o seu espectro de raios-x mostrado nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 respectivamente. Os pós não reagem para formar novos compostos, pois a mistura foi apenas mecânica. A análise de área superficial por BET apresentou valores diretamente proporcionais à quantidade de diatomita presente na mistura (tabela 4.4), o que é devido à maior porosidade da diatomita.

Tabela 4.1 - Análise química dos pós puros

Pó Óxido	Diatomita calcínada (%)	Diatomita bruta (%)	Titânia (%)
TiO <sub>2</sub>	-	0,2	> 99,99
SiO <sub>2</sub>	95,71	≈ 88	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,84	≈ 04	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	1,5	-
CaO	0,19	0,5	-
Na <sub>2</sub> O	0,10	3,3	-
MgO	0,06	0,6	-
K <sub>2</sub> O	-	0,02	-

Tabela 4.2 - Densidades aparente e batida dos pós brutos e calcinados

Composição	Tamanho de grão (MESH)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade batida (g/cm <sup>3</sup> )
Diatomita bruta	+ 80	0,112	0,135
Diatomita calcinada	- 400	0,106	0,151
Titânia bruta	+ 80	0,643	0,782
Titânia calcinada	+ 80	0,864	1,022
Titânia calcinada	- 400	0,679	0,909
Diatomita-75% Titânia	- 400	0,36	0,52
Diatomita 50% Titânia	- 400	0,24	0,36
Diatomita 25% Titânia	- 400	0,15	0,22

Tabela 4.3 - Análise granulométrica da diatomita bruta

Peneira (MESH)	Peso do material retido (g)	% do peso total
100	48,97	68,63
200	16,48	23,16
325	0,92	1,29
400	0,60	0,84
-400	4,17	5,86

Tabela 4.4 - Área superficial específica dos pós calcinados e peneirados

Composição	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
Diatomita pura	14 - 24 /45/
Diatomita - 25% Titânia	20
Diatomita - 50% Titânia	14
Diatomita - 75% Titânia	9,5
Titânia pura	6,7

2.00K

CPS

1.00

3.00

20.00

40.00

53.00

Figura 4.1 - Espectro de raios-x da diatomita bruta (como adquirida do fornecedor).

3.00K

CPS

1.5

3.00

20.00

40.00

60.00

80.00

100.00

120.00

150.00

diatomita calcinada.

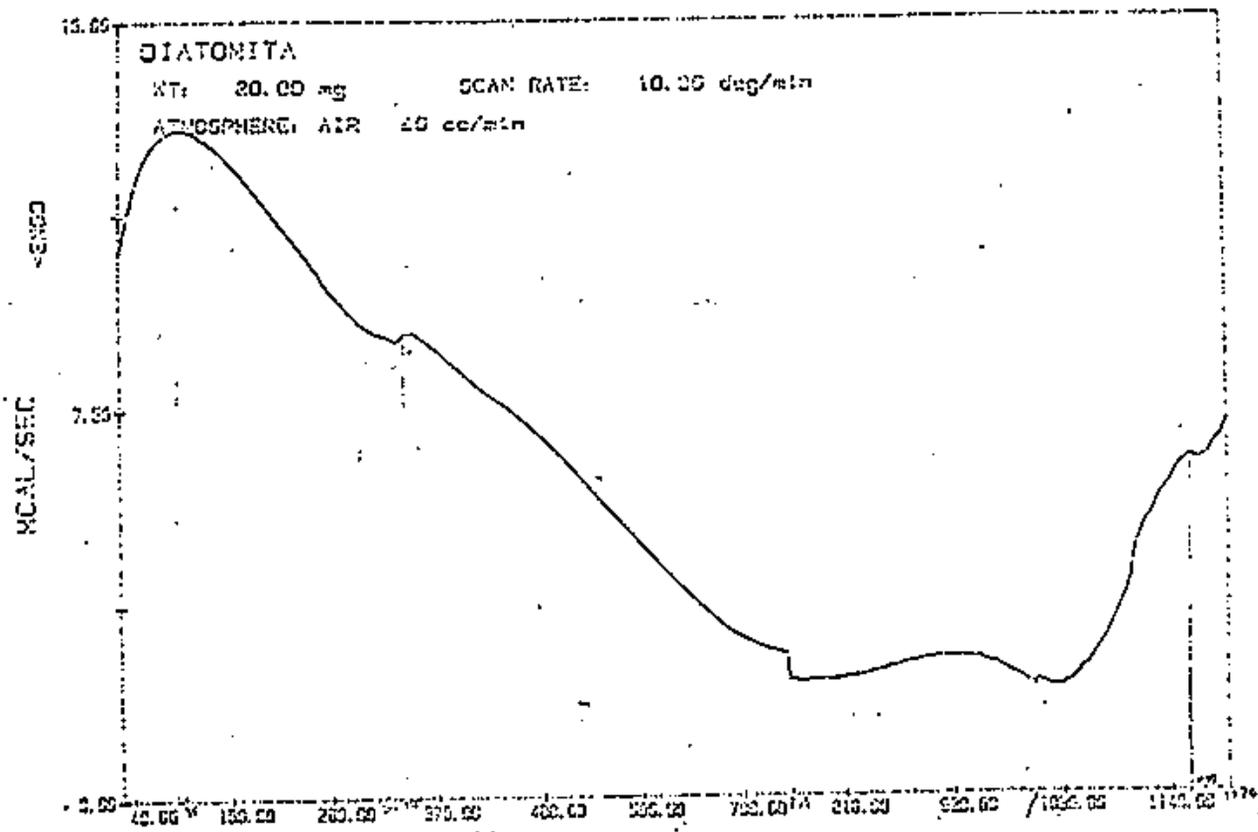


Figura 4.3 - Análise térmica diferencial da diatomita bruta.

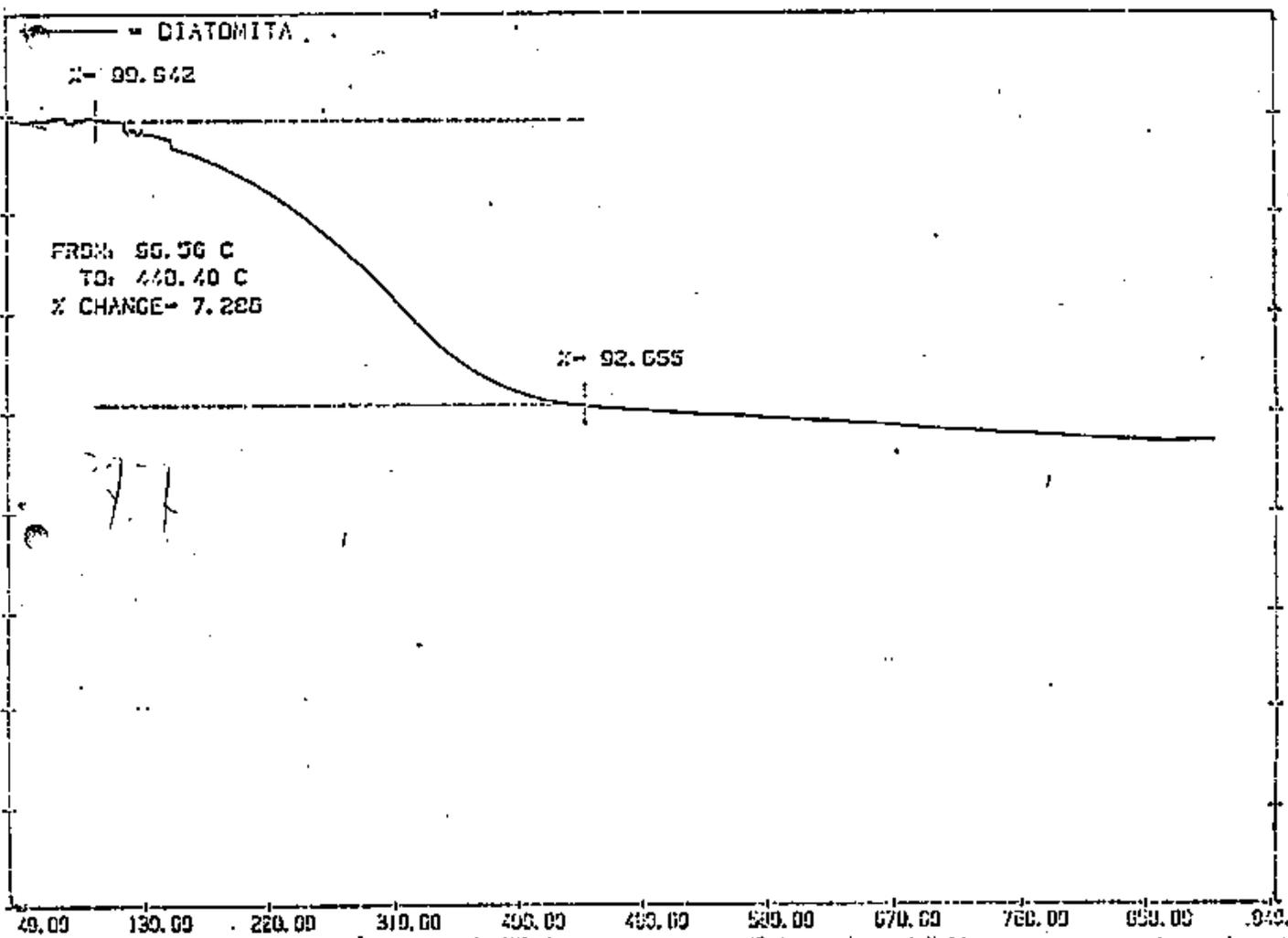


Figura 4.4 - Análise termogravimétrica da diatomita bruta.

5.00K

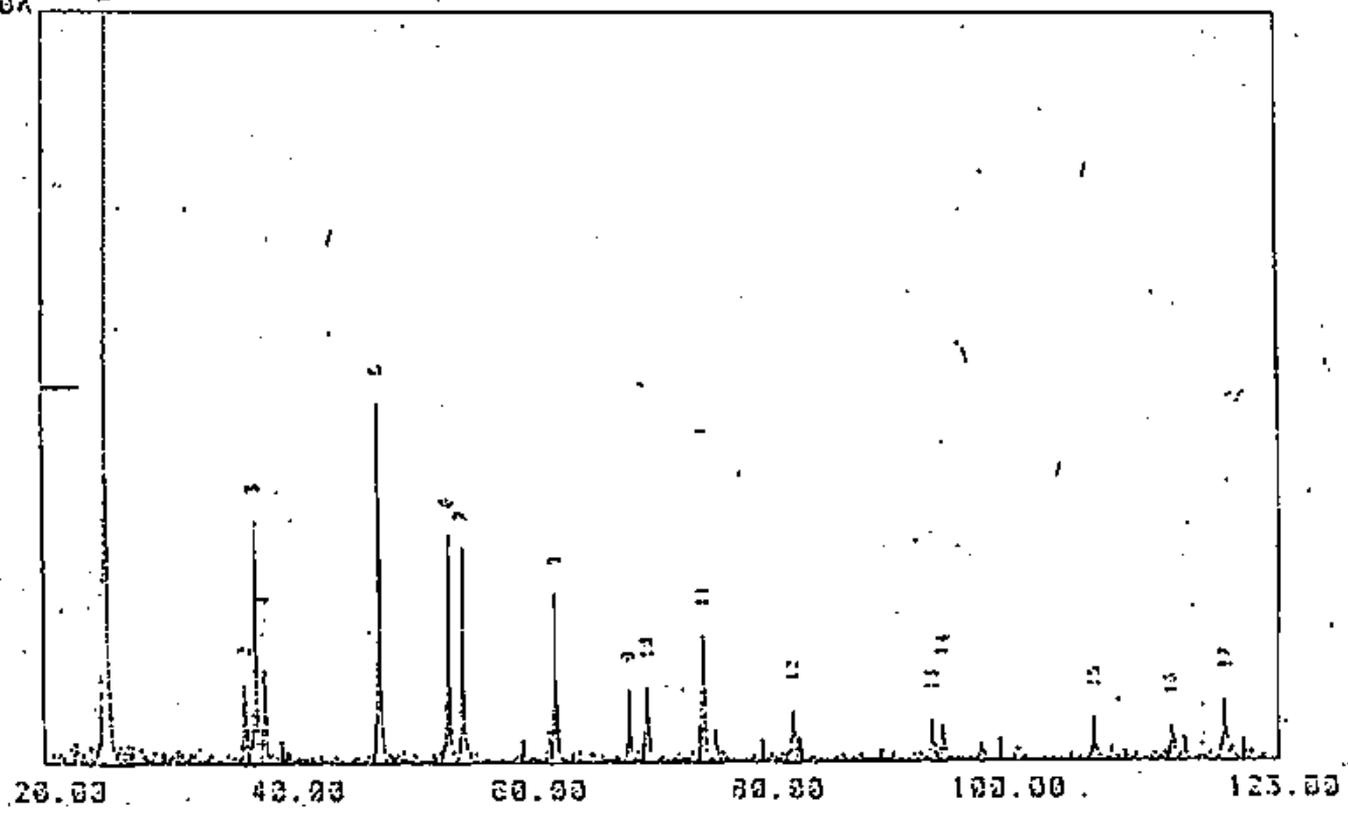


Figura 4.5 - Espectro de raios-x da titânia bruta.

5.00K

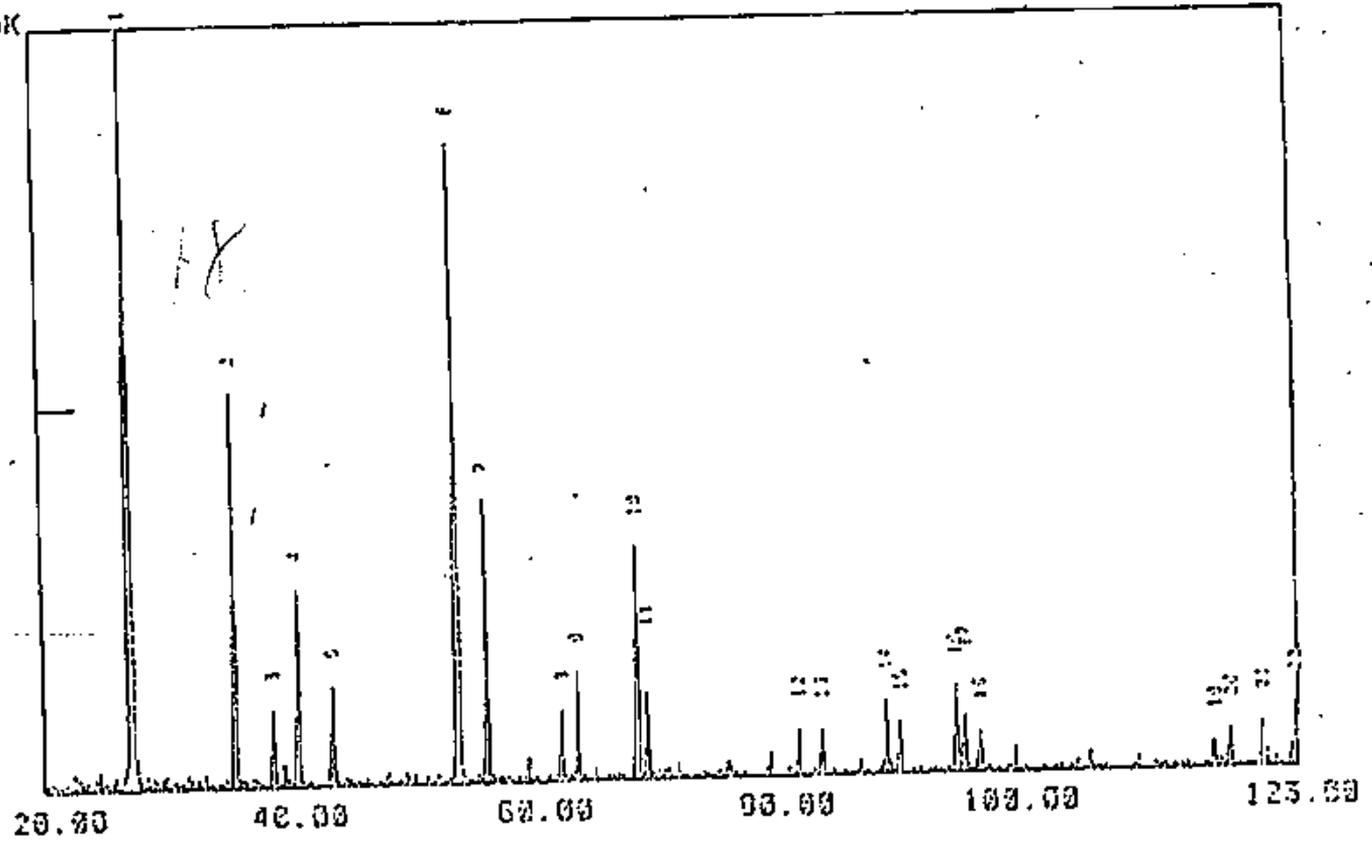


Figura 4.6 - Espectro de raios-x da titânia calcinada.

T102

40.00 120.00 220.00 310.00 400.00 490.00 580.00 670.00 760.00 850.00 940.00

Figura 4.7 - Análise termogravimétrica da titânia calcinada.  
1023K

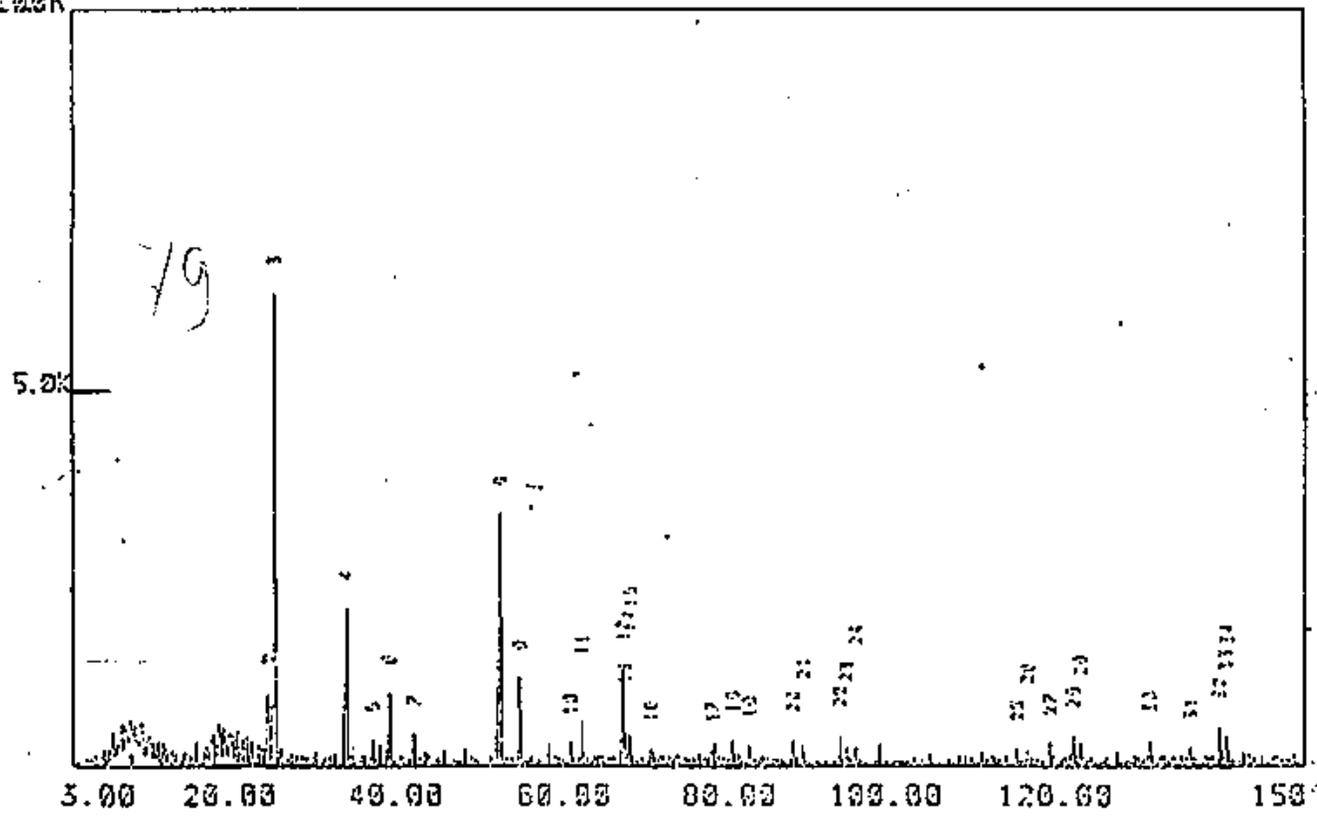


Figura 4.8 - Espectro de raios-x da mistura titânia- 75% p diatomita.

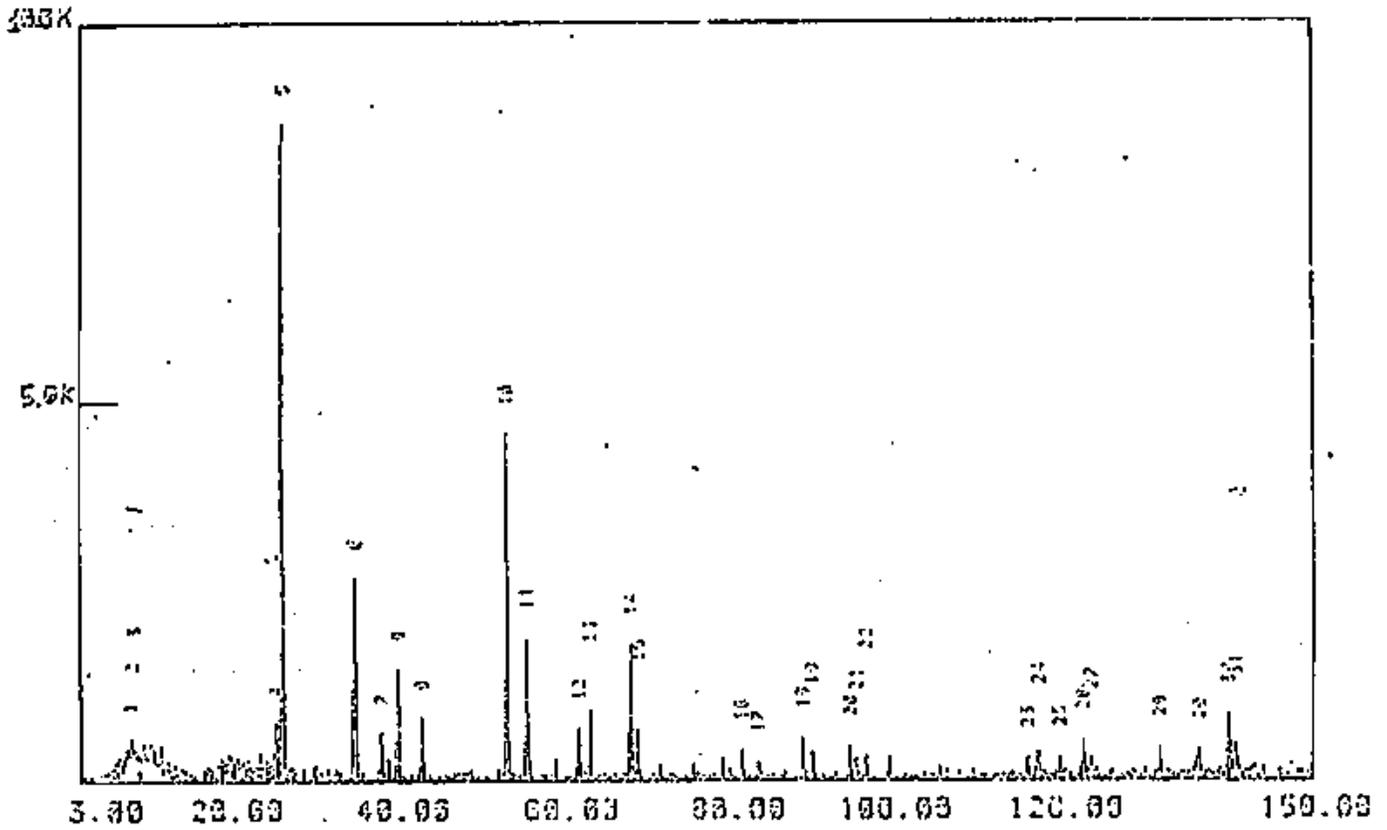


Figura 4.9 - Espectro de raios-x da mistura titânia- 50% p diatomita.

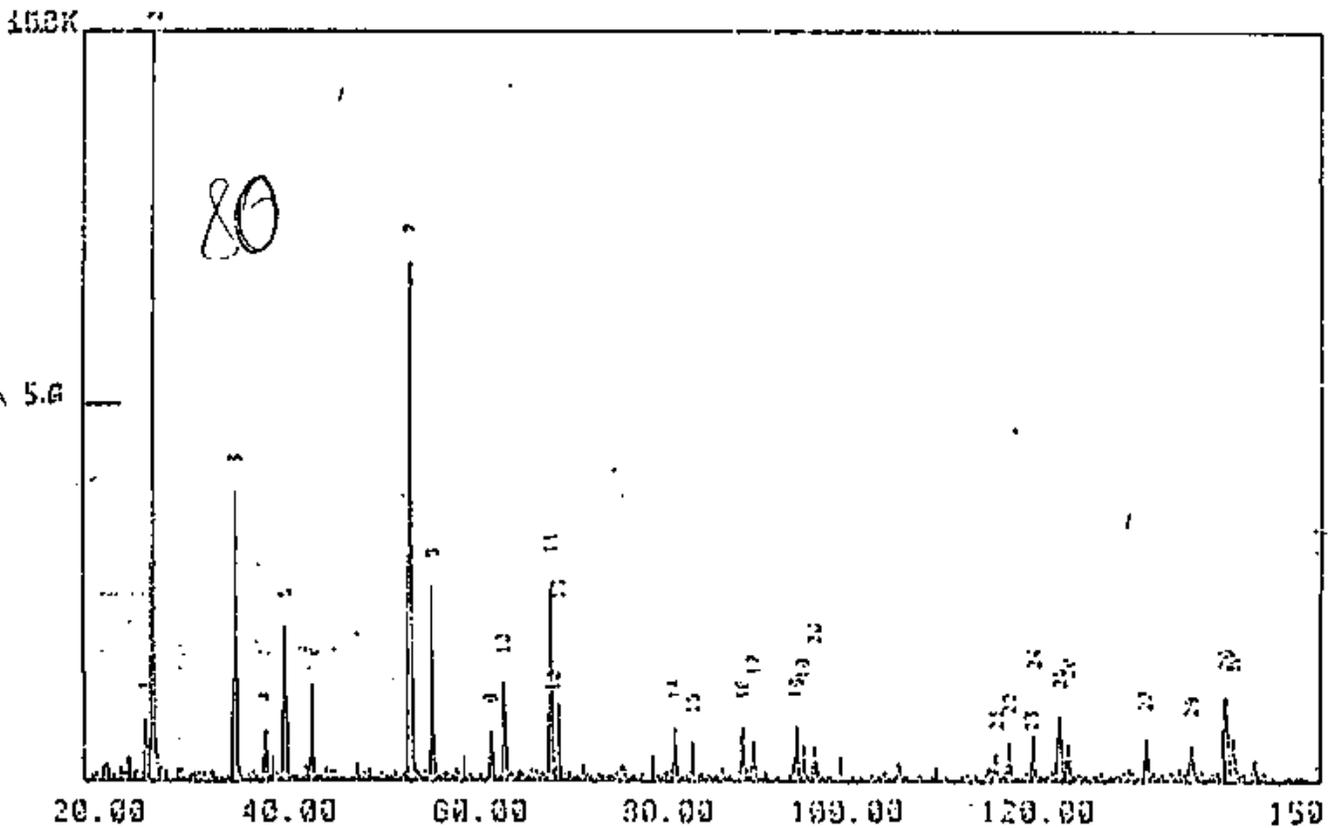


Figura 4.10 - Espectro de raios-x da mistura titânia- 25% p diatomita.

#### IV.3 - Compactação

Foram feitas curvas de carga x deslocamento para os pós, para observar o comportamento dos mesmos sob pressão. As curvas são vistas nas figuras 4.11 a 4.15. Estas curvas são úteis na definição da pressão a ser aplicada ao pó, caso desejemos um produto final poroso ou denso, por exemplo. As curvas podem ser divididas em três partes, conforme sua inclinação. A primeira região fica entre o início da aplicação de pressão e a primeira mudança de inclinação. Nesta região ocorre quebra dos aglomerados do pó. A segunda região está compreendida entre a primeira e a segunda mudança de inflexão da curva e corresponde à compressão plástica das partículas. Os corpos compactados nesta região de pressão produzem sinterizados porosos. A última região é aquela que fica após a segunda inflexão da curva e corresponde à quebra das partículas, cujos pedaços se infiltram entre as partículas maiores e originam mais contatos entre as partículas, o que leva à sinterização mais efetiva e a corpos sinterizados mais densos / 82 /.

Uma constatação que pode ser feita observando-se as curvas é que a titânia tem partículas mais duras, com sua curva de compactação mostrando os pontos de inflexão com os maiores valores e estes valores decrescendo com o aumento da quantidade de diatomita.

Conclui-se finalmente que as pressões aplicadas devem ser da ordem de 200 MPa. Pressões mais baixas fornecem corpos verdes sem a resistência mecânica adequada ao seu manuseio, embora a não utilização de ligantes também tenha contribuído para este último fato. Corpos verdes foram obtidos com pressão de 100 MPa e mostraram-se quebradiços. Pressões mais elevadas gerariam tensões plásticas no material que provocariam trincas durante a sinterização.

A tabela 4.6 mostra os resultados das medidas de compressibilidade dos pós. A compressibilidade é definida como

a razão entre a densidade verde e a densidade aparente do pó. Os resultados foram obtidos com as densidades verdes dos pós compactados a uma pressão de 50 MPa.

Tabela 4.5 - Pontos de inflexão das curvas de compactação

Composição	Ponto de compressão das partículas (MPa)	Ponto de quebra das partículas (MPa)
100% titânia	≈ 38	≈ 120
75% titânia 25% diatomita	≈ 30	≈ 110
50% titânia 50% diatomita	≈ 18	≈ 90
25% titânia 75% diatomita	≈ 16	≈ 70
100% diatomita	≈ 10	≈ 37

Tabela 4.6 - Valores de compressibilidade dos pós utilizados

82

Composição	Compressibilidade
100% titânia	0,334
75% titânia 25% diatomita	0,205
50% titânia 50% diatomita	0,181
25% titânia 75% diatomita	0,165
100% diatomita	0,141

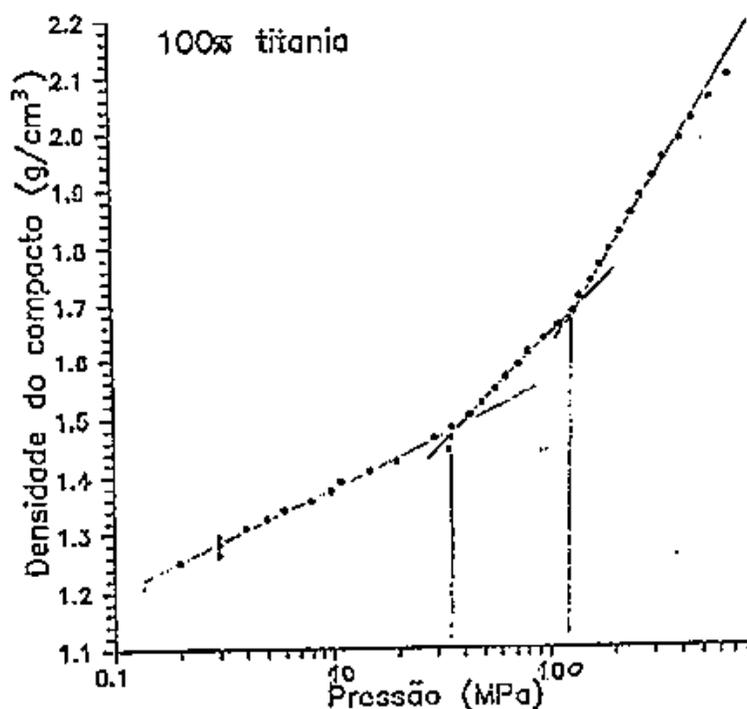


Figura 4.11 - Curva pressão de compactação x densidade para a titânia pura.

83

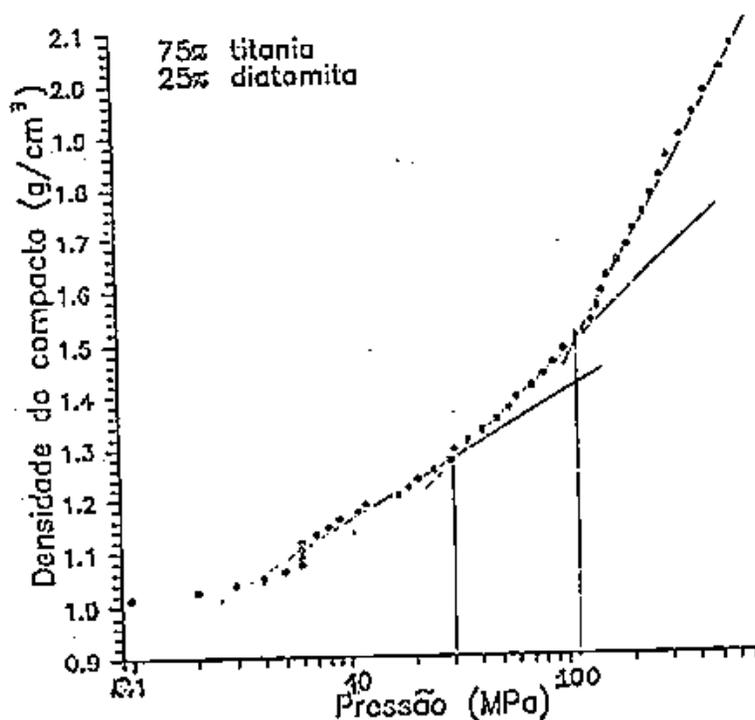


Figura 4.12 - Curva pressão de compactação x densidade para a mistura titânia- 25% p diatomita.

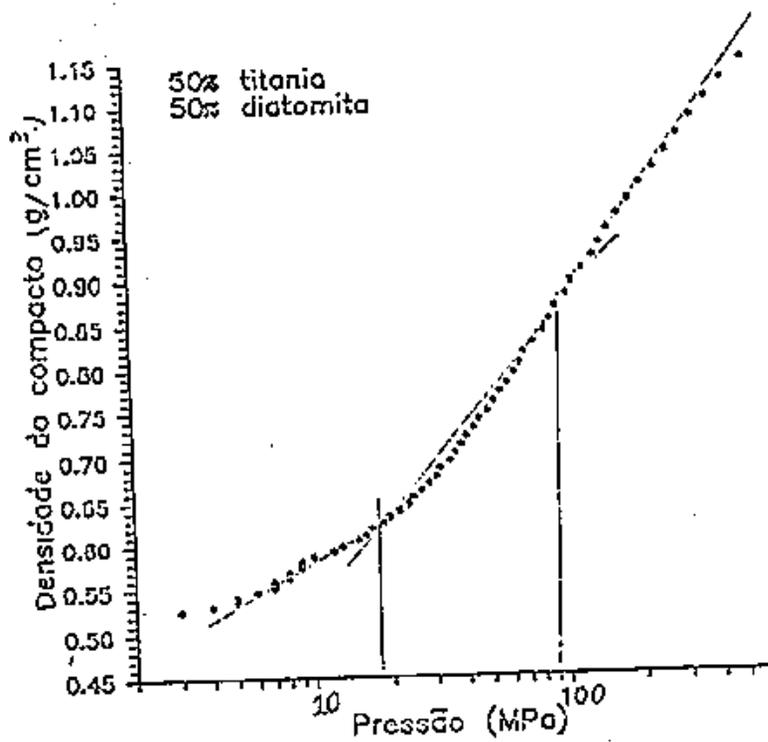


Figura 4.13 - Curva pressão de compactação x densidade para a mistura titânia- 50% p diatomita.

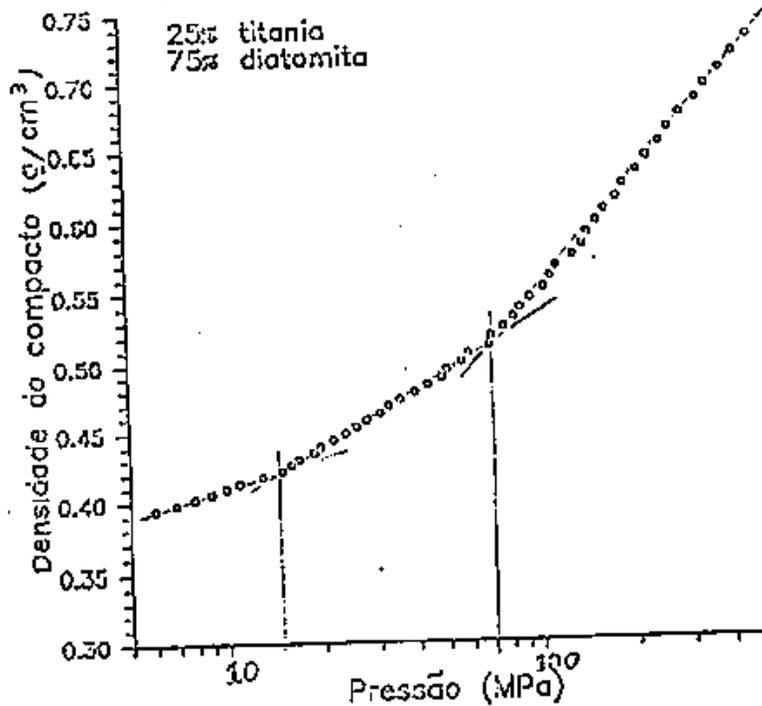


Figura 4.14 - Curva pressão de compactação x densidade

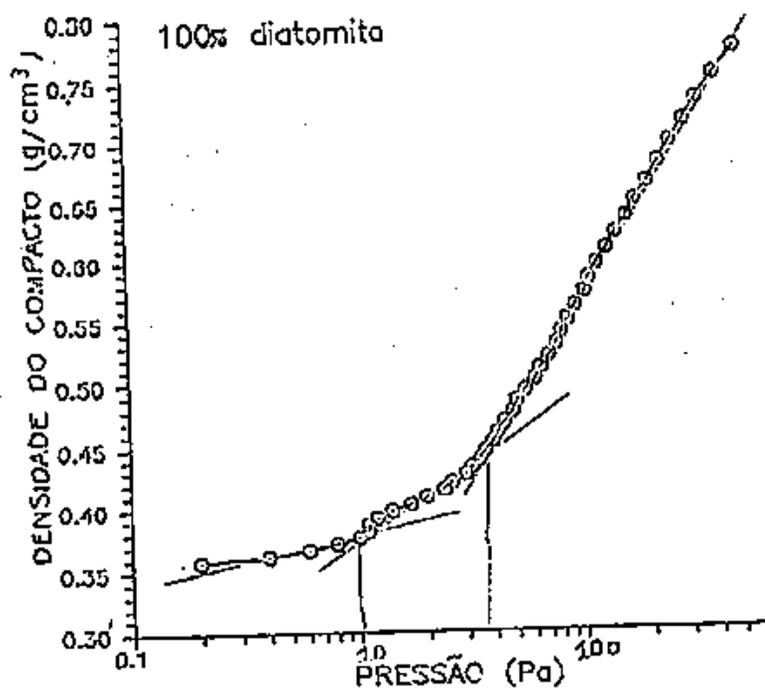


Figura 4.15 - Curva pressão de compactação x densidade para a diatomita pura.

85

material.

Como conclusão não há variação significativa de peso na sinterização tanto dos pós puros como das misturas, indicando também a inexistência de reações entre os componentes.

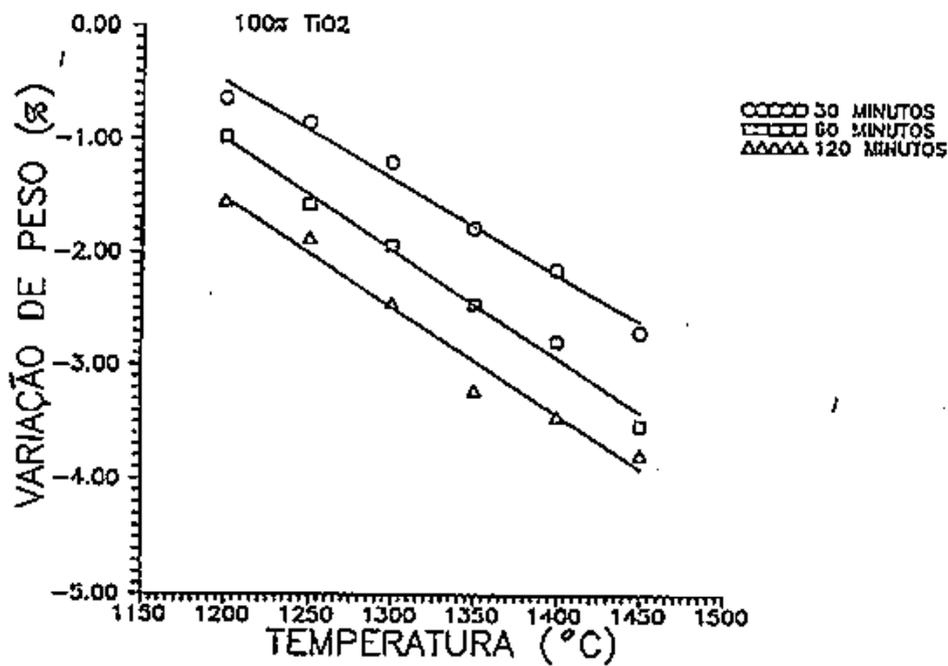


Figura 4.16 - Variação de peso x temperatura de sinterização para amostras de titânia pura sinterizadas a vários tempos.

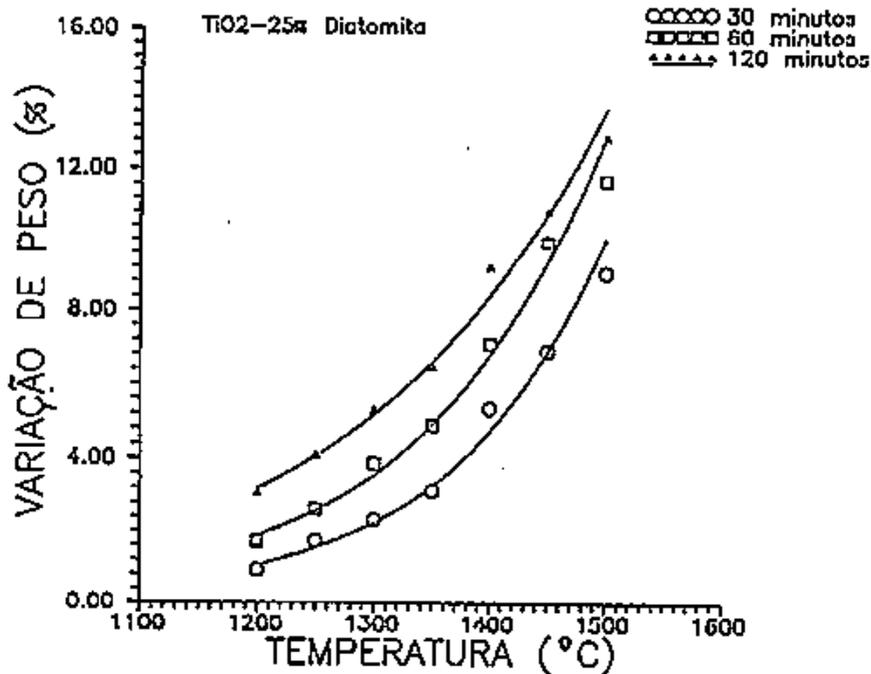


Figura 4.17 - Variação de peso x temperatura de sinterização para

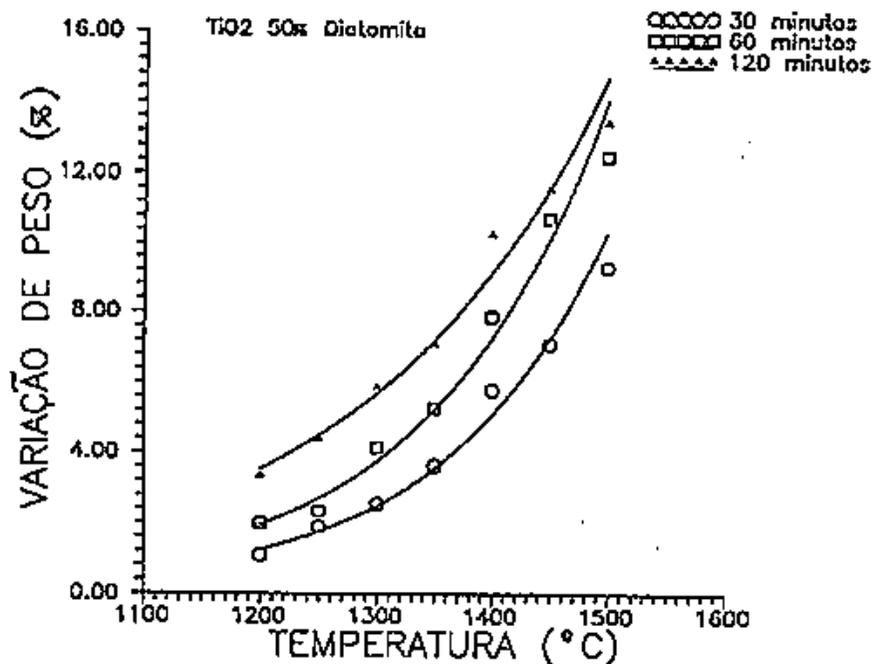


Figura 4.18 - Variação de peso x temperatura de sinterização para amostras de titânia- 50% p diatomita sinterizadas a vários tempos.

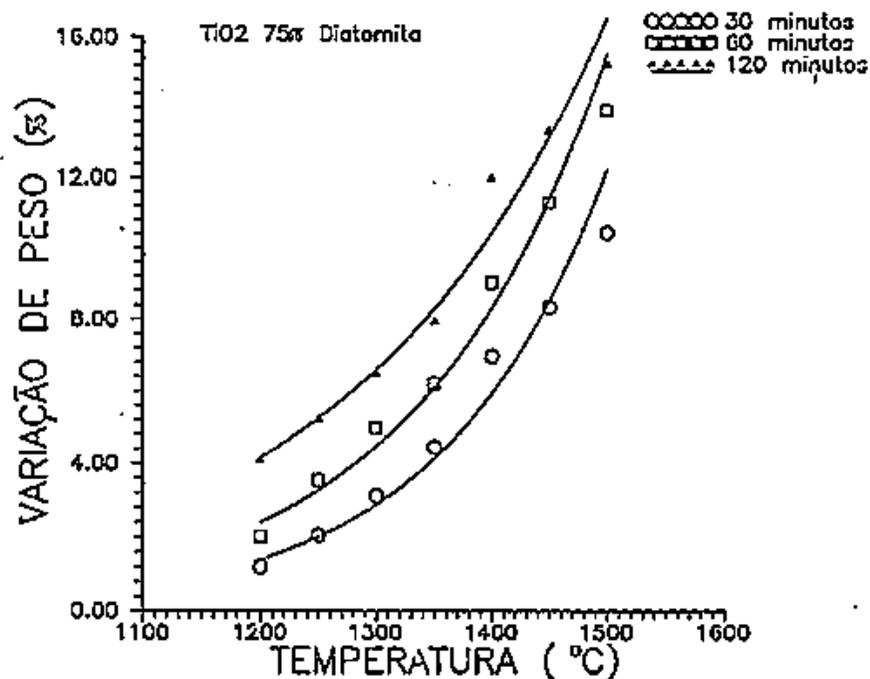


Figura 4.19 - Variação de peso x temperatura de sinterização para amostras de titânia- 75% p diatomita sinterizadas a

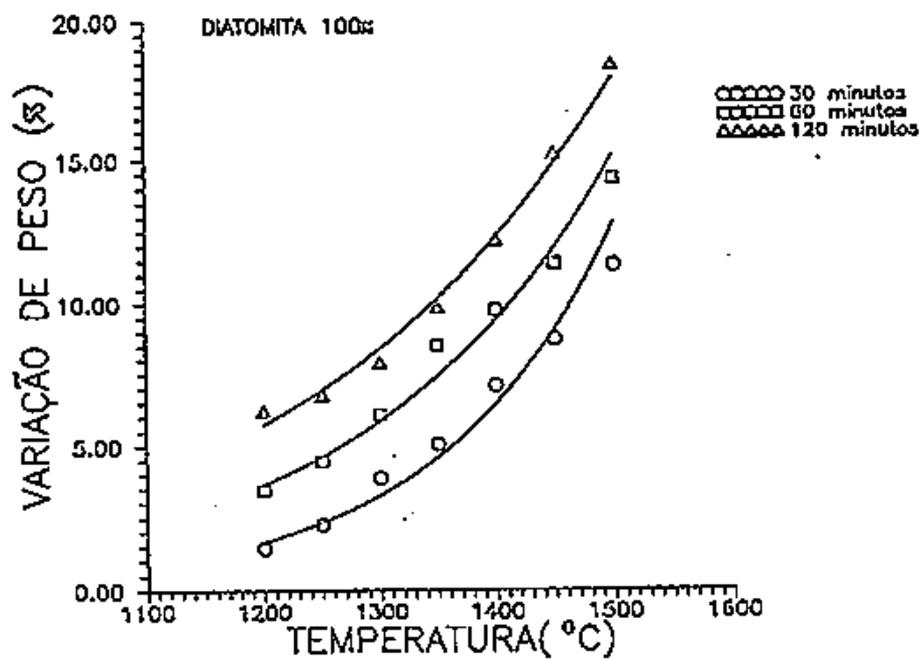


Figura 4.20 - Variação de peso x temperatura de sinterização para amostras de diatomita pura sinterizadas a vários tempos.

90

#### IV.4.2 Contração Linear

A figura 4.21 apresenta a contração linear (diâmetro), em função da temperatura de sinterização para a amostra de 100% diatomita, e mostra o comportamento esperado do aumento da contração com a temperatura. As amostras sinterizadas a tempos maiores apresentaram maior contração. Este comportamento de contração repete-se para todas as composições (figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 respectivamente), mas os valores da contração linear em função da temperatura vão diminuindo com o aumento da quantidade de titânia até chegarmos à titânia pura, cujos valores máximos de contração nesta faixa de temperatura e tempo de sinterização são da ordem de 10%. Estes valores de contração e a alta porosidade que ainda existe são referenciados na literatura.

A contração linear em função do tempo de sinterização pode ser vista na figura 4.26.

É de se notar que as amostras sinterizadas acima de 1300°C com maior quantidade de diatomita contraem um pouco mais, devido à maior quantidade de fase líquida.

A sinterização da diatomita-titânia é bastante complexa porque os vários óxidos presentes na diatomita participam do processo / 39 /. Sabe-se além disso, que a titânia sinteriza por fluxo plástico predominantemente / 121 /, enquanto que a sinterização de cerâmicas silicosas, como é o caso da diatomita, ocorre em dois estágios / 122, 123 /. No primeiro estágio, fluxo viscoso, ocorre a formação de um líquido com alta viscosidade. No segundo estágio, fase líquida, este líquido baixa abruptamente a viscosidade e passa a ocorrer uma grande densificação e até deformação do material.

Uma avaliação quantitativa da sinterização deste material pode ser feita utilizando-se a equação 4.2 abaixo / 90 /, onde Q é a energia de ativação e cujos valores experimentais para as composições são dados na figura 4.27. Estes valores

correspondem aos encontrados para sinterização por fluxo viscoso no caso das composições diatomita pura e titânia- 50% p diatomita.

$$\text{Ln } \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.2)$$

Outra equação utilizada para estudo da sinterização é aquela que relaciona a densificação (contração linear) com o tempo de sinterização através da equação abaixo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = c t^k \quad (4.3)$$

onde:

$\Delta L/L_0$  é a contração linear medida;

c é uma constante dependente da temperatura e do material;

t é o tempo de sinterização;

k é uma constante relacionada com o mecanismo de sinterização.

O valor de k é obtido considerando-se a densificação ocorrida no material a um determinado tempo  $t_1$  com a ocorrida em outro tempo  $t_2$ . Dividindo-se uma equação pela outra e explicitando-se k obtemos:

$$k = \frac{\text{Ln} \left( \frac{(\Delta L/L_0)_1}{(\Delta L/L_0)_2} \right)}{\text{Ln} \left( \frac{t_1}{t_2} \right)} \quad (4.4)$$

Os valores experimentais encontrados são dados na tabela 4.7 e estão próximos da unidade para a diatomita pura indicando que o mecanismo de sinterização é fluxo viscoso conforme pode ser comparado com os valores teóricos. Para a composição diatomita- 50% p titânia este valor diminui, indicando que o

fluxo viscoso e o fluxo plástico (mecanismo de sinterização da titânia) estão em competição. Os resultados obtidos concordam com os da literatura existentes / 101 / para tempo e temperatura de sinterização pequenos em relação aos normalmente utilizados, que é a faixa de aplicação das equações 4.3 e 4.4. Como os tempos de sinterização a partir de doze horas para temperaturas acima de 1300°C são considerados longos, pois proporcionam a formação de grande quantidade de fase líquida, esta equação é válida na faixa de tempo e temperatura em que foram feitas as medidas.

Tabela 4.7 - Valores teóricos e experimentais do mecanismo de sinterização (constante k) obtidos da equação  $\frac{\Delta L}{L_0} = c t^k$

	TEÓRICOS
Mecanismo	
Difusão Volumétrica	0,25
Contorno de grão	0,33
Difusão Superficial	0,50
Fluxo Viscoso	1,00
Material	EXPERIMENTAIS
100% Diatomita	1,15 <sup>*</sup>
50% Diatomita	0,65 <sup>*</sup>
100% Diatomita	0,49 <sup>**</sup>
50% Diatomita	0,40 <sup>**</sup>
* T <sub>s</sub> = 1250°C	
** T <sub>s</sub> = 1450°C	

94

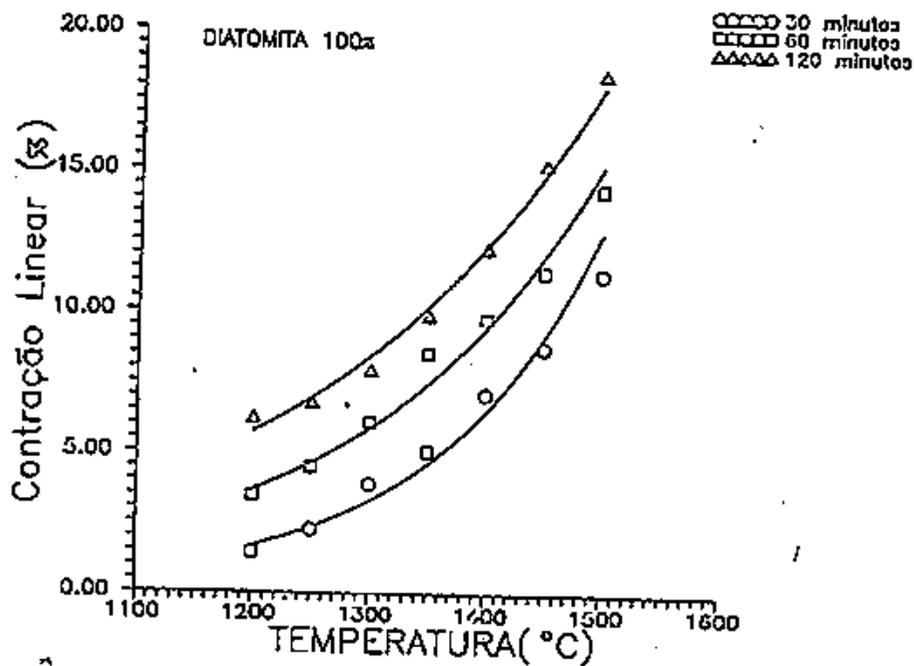


Figura 4.21 - Contração linear x temperatura de sinterização para amostras de diatomita pura sinterizadas a vários tempos.

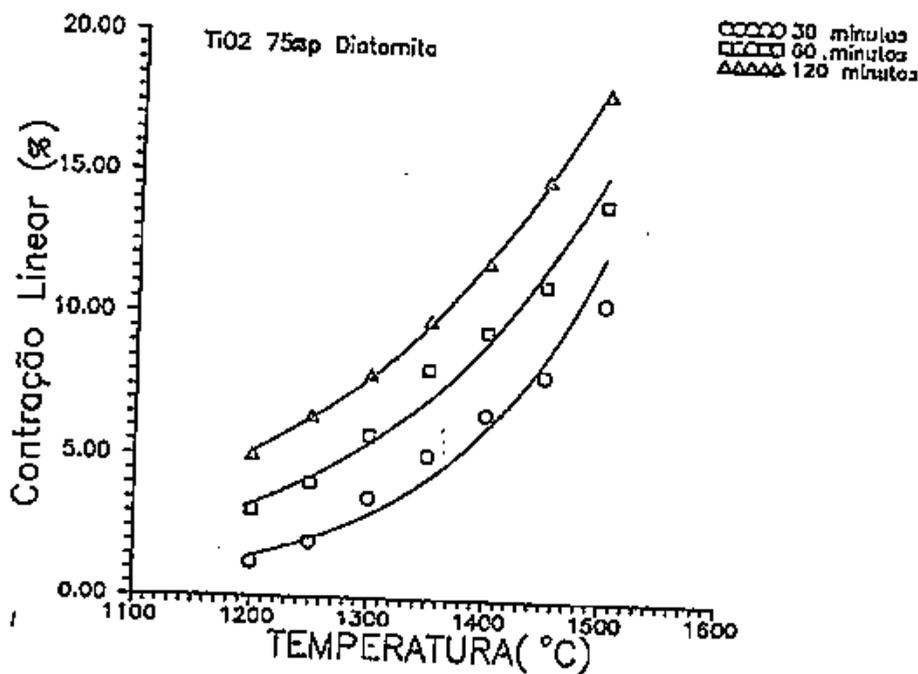


Figura 4.22 - Contração linear x temperatura de sinterização para amostras da composição titânia- 75% p de diatomita sinterizadas a vários tempos.

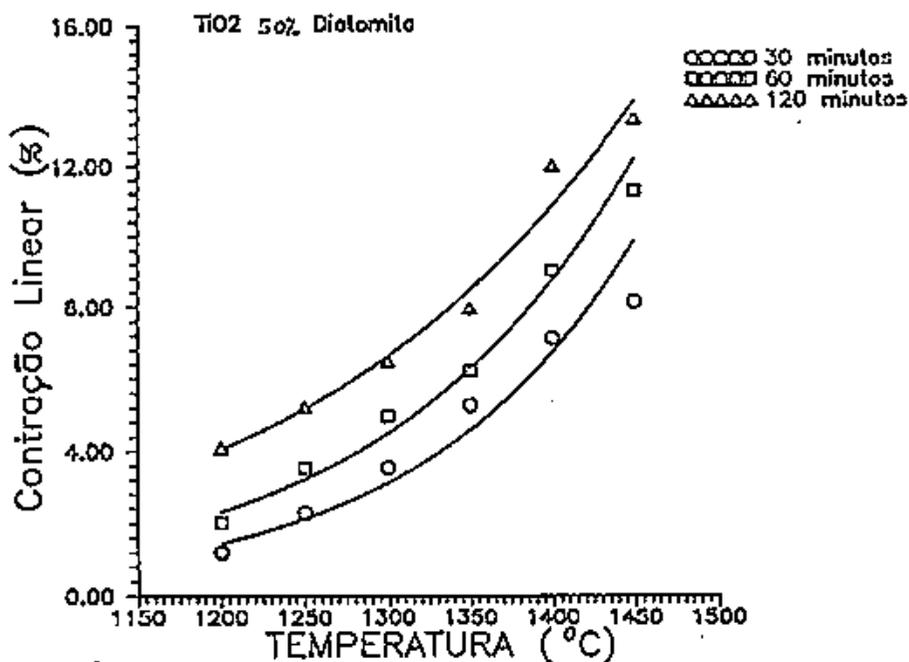


Figura 4.23 - Contração linear x temperatura de sinterização para amostras da composição titânia- 50% p de diatomita sinterizadas a vários tempos.

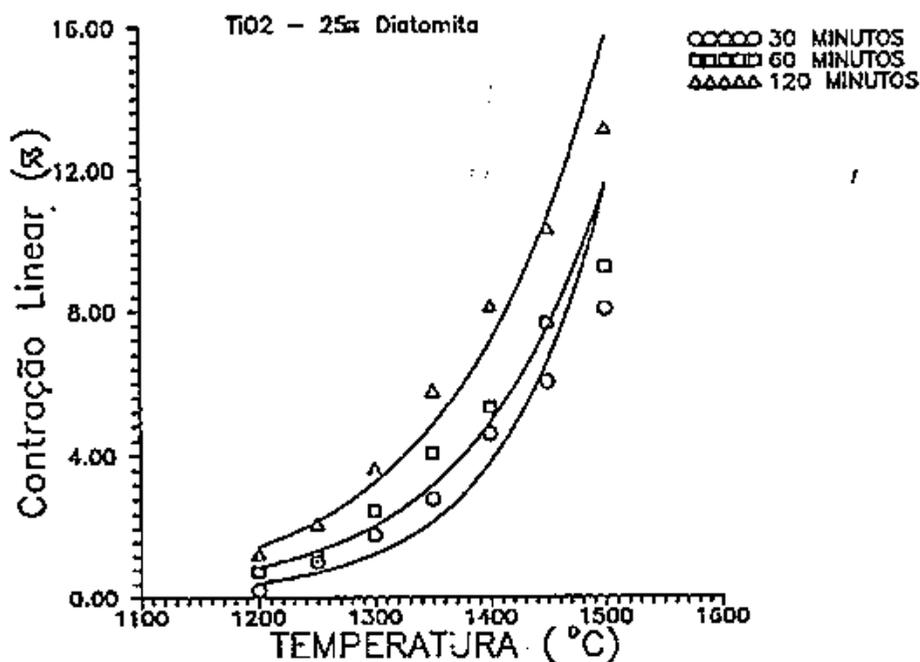


Figura 4.24 - Contração linear x temperatura de sinterização para amostras de titânia- 25% p de diatomita sinterizadas a vários tempos.

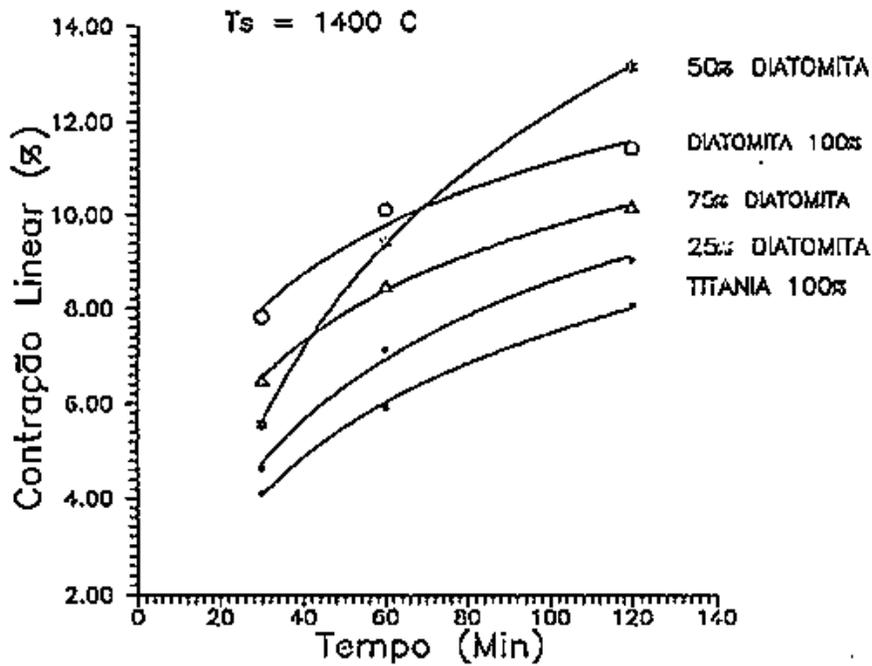


Figura 4.26 - Contração linear x tempo de sinterização para várias composições.

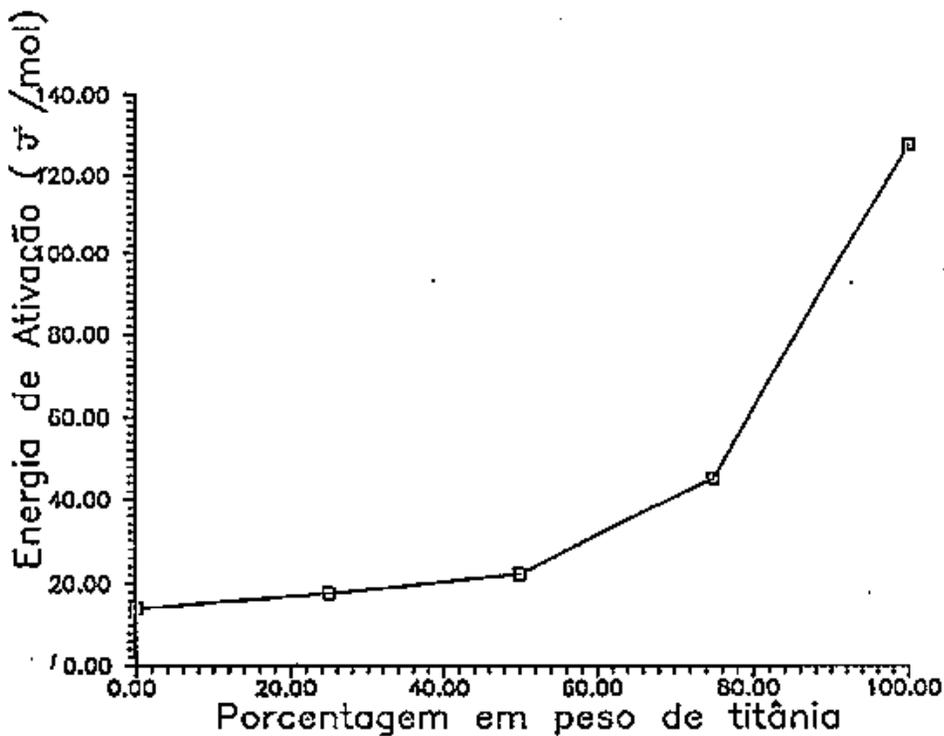


Figura 4.27 - Energia de ativação em função da composição das amostras.

#### IV.4.3 Porosimetria de mercúrio

Os valores de diâmetro médio de poros e de variação de tamanho de 80% dos poros são vistos na tabela 4.8.

Nota-se desta tabela que há uma diminuição do número e do tamanho médio dos poros com o aumento da temperatura de sinterização e, ao mesmo tempo, ocorre a migração de poros formando alguns maiores, sinalizando a ocorrência de sinterização nestas amostras, o que concorda com resultados da literatura / 121 /. Estes resultados demonstram que a sinterização na temperatura de 1450°C e no tempo de 1 hora foi a que resultou em maior densificação entre as amostras analisadas por porosimetria, pois foi a que apresentou maior tamanho de poro e menor diâmetro médio de poros, sinalizando que houve maior diminuição do número de poros nestas condições. É claro, porém, que o aumento do tempo de sinterização implica em melhor sinterização, contudo não foi possível constatar este fato por não terem sido feitas análises por porosimetrias de amostras com tempo mais longo.

Tabela 4.8 - Valores obtidos da porosimetria de mercúrio

Composição das amostras	Temp. de sinter. ( °C )	Tempo de sinter. ( h )	Diâmetro médio de poro ( $\mu\text{m}$ )	80% dos poros entr ( $\mu\text{m}$ )
100% titânia	1200	1	2,46	3,43 - 1,7
100% titânia	1350	1	1,94	2,19 - 1,4
100% titânia	1400	1	1,94	6,14 - 0,4
100% titânia	1450	1	1,59	23,6 - 0,7

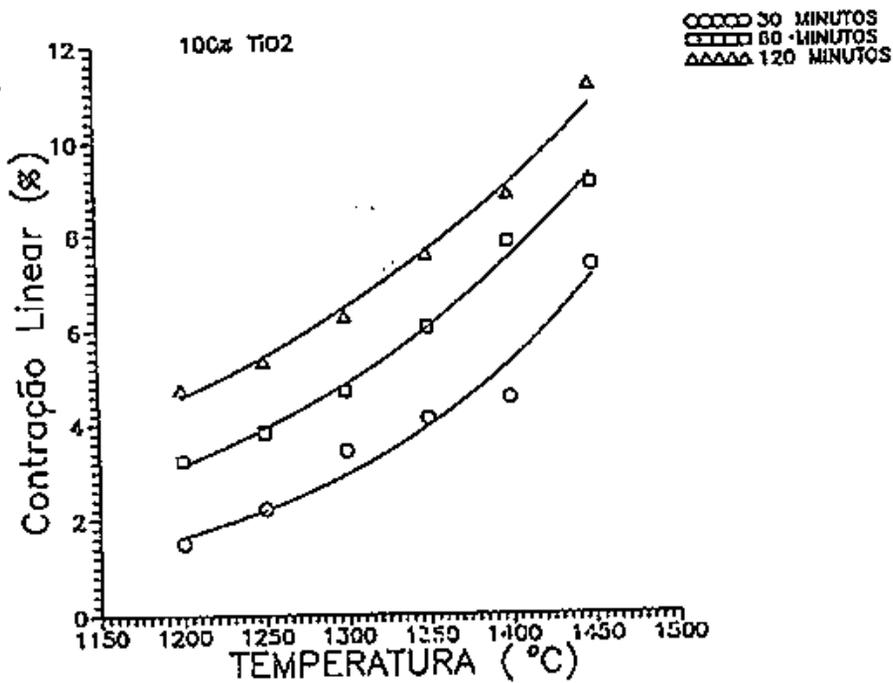


Figura 4.25 - Contração linear x temperatura de sinterização para amostras de titânia pura sinterizadas a vários tempos.

#### IV.4.4 Raios-x

A análise por raios-x das amostras sinterizadas mostra que a diatomita e a titânia não reagem, coexistindo as fases distintas  $\text{TiO}_2$  e diatomita, como visto nas figuras 4.28 e 4.29 (diatomita 50% p titânia sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$  durante 12 horas e 75% p de titânia sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  por 12 horas respectivamente). Este resultado é confirmado pelas micrografias ópticas realizadas (figuras 4.33 e 4.34), e é previsto pelo diagrama de fase  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  (figura 4.35) / 113 / e concorda com os resultados da literatura / 111 /. Os óxidos esperados da reação da titânia com o oxigênio da atmosfera / 109 / não foram detectados por estarem em quantidade muito pequena.

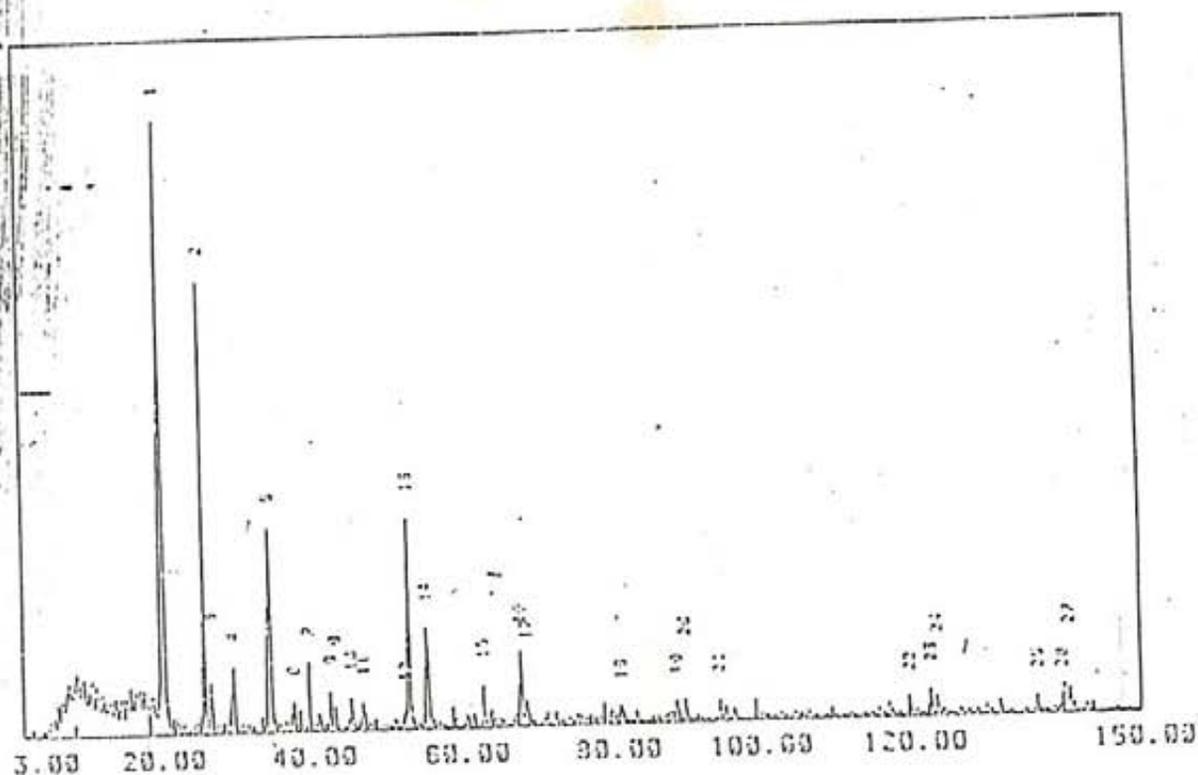


Figura 4.28 - Espectro de raios-x da composição titânia- 50% p diatomita sinterizada a 1400°C durante 12 horas.

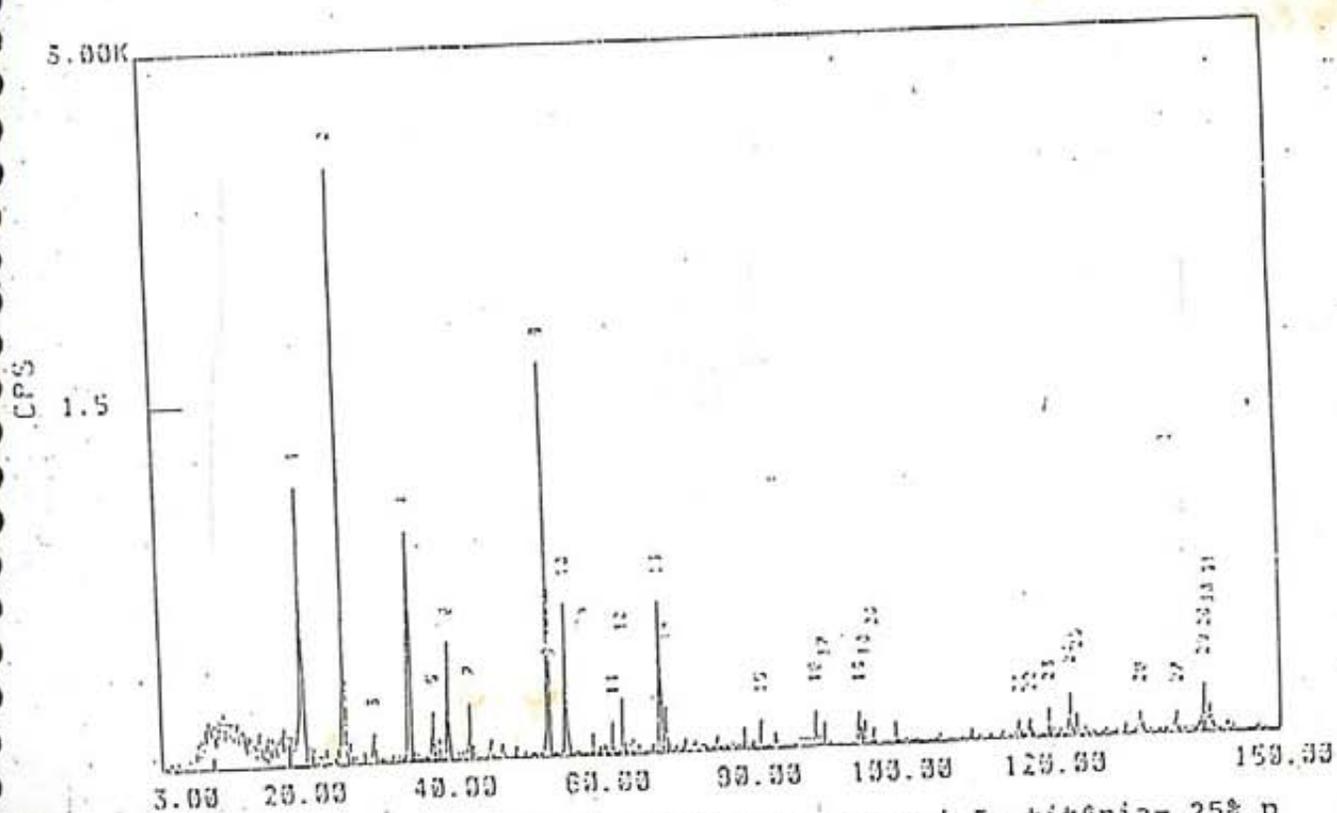


Figura 4.29 - Espectro de raios-x da composição titânia- 25% p diatomita sinterizada a 1300°C durante 12 horas.

#### IV.4.5 Análise microestrutural

Todas as amostras foram lixadas e polidas com pasta de alumina de  $1/4 \mu\text{m}$  e as micrografias foram realizadas com um aumento de 200x.

A figura 4.30 apresenta a micrografia de uma amostra de titânia pura sinterizada a  $1300^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos e atacada com ácido fluorídrico numa concentração de 40% durante 3 minutos. Observa-se que a superfície apresenta-se ainda com um alto grau de porosidade, indício da baixa sinterização neste tempo.

Na figura 4.31 é mostrada a micrografia de uma amostra de titânia pura sinterizada agora a  $1400^{\circ}\text{C}$  por 12 horas e que não foi atacada para revelação de sua microestrutura. Pode-se observar que a não-realização do ataque não influenciou na visualização da superfície do material. Vê-se que ao contrário da figura anterior, ocorreu desta vez uma maior densificação, ocasionando uma diminuição da porosidade, fato que se repetiu aumentado com a elevação da temperatura para  $1450^{\circ}\text{C}$  e com tempo ainda de doze horas (figura 4.32). Contudo, apesar da porosidade estar arredondada, indicando que a sinterização está em seu estágio final, ainda há bastante porosidade residual, o que é característico da titânia.

A microestrutura da composição titânia-25% p diatomita sinterizada a  $1400^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas e atacada com ácido fluorídrico 50% por 1 minuto é vista na figura 4.33, mostrando a separação entre as fases diatomita e titânia distintamente. A titânia é a fase clara e a diatomita a escura. A fase diatomita vista à direita é devida à mistura do material. Esta separação entre as fases é prevista pelo diagrama de fases, como visto na figura 4.35 / 113 / e reportada na literatura / 17, 122 /. A falta de nitidez da diatomita demonstra que o ataque realizado atuou fortemente sobre ela, corroendo-a e deixando-a fora de foco.

A figura 4.34 mostra a micrografia de uma amostra de diatomita 50% p titânia sinterizada a 1400°C por 12 horas, mostrando, como na figura anterior, a coexistência das duas fases.

Já para as misturas, aconteceu que a sinterização por fluxo viscoso e a por fluxo plástico (em competição) são responsáveis pela densificação a temperaturas baixas (cerca de 1250°C). A partir de 1300°C a fase líquida tem alta viscosidade segundo a literatura / 2 /, mas a tempos de duas horas abaixo, não se forma fase líquida em grande quantidade. Finalmente, a partir de 1300°C e 12 horas, a quantidade de fase líquida aumenta tanto que ocorre a partir da composição 50% p diatomita e maiores quantidades de diatomita, fusão e vitrificação da amostra devido a um aumento da temperatura interna do sistema, que foi acompanhada até 1600°C, quando o termopar se rompeu, e o material fundido reagiu com a alumina de que o tubo do forno de sinterização é composto.

A microestrutura da amostra vitrificada na sinterização da mistura diatomita-50% p titânia realizada a 1300°C durante 48 horas pode ser vista na figura 4.36 e na figura 4.37 é apresentada a micrografia de uma amostra de 100% diatomita sinterizada a 1300°C durante 12 horas. As bolhas vistas no centro são características de fases vítreas e a fase clara corresponde à alumina, conforme a micrografia feita no tubo demonstra (figura 4.38). Esta fusão ocorreu sempre que composições de 50% p de diatomita foram sinterizadas a tempos maiores que 24 horas e composições de titânia- 75% p diatomita e diatomita pura acima de 12 horas em temperaturas a partir de 1300°C, apesar de que fase vítrea surge para temperaturas de sinterização  $\geq 800$  °C, mas seu efeito não é perceptível no material a esta temperatura com tempos baixos. Materiais silicosos apresentam comumente fase vítrea / 123 / e esta característica do material já vem sendo utilizada / 17 /.

Fundição de sistemas semelhantes é reportada na literatura /17/. O líquido formado reage com alumina, o que é previsto pelo diagrama de fase do sistema  $Al_2O_3 - SiO_2$ , que é visto na figura 4.40.

As amostras vitrificadas apresentaram-se opacas, com cor tendendo ao marrom. Devido à deformação causada pelo líquido e à reação deste com o tubo de alumina do forno foi impossível avaliar a contração resultante. Difrátogramas de raios-x realizados (como o da figura 4.41) mostraram espectros característicos de material vítreo, indicando que não houve cristalização durante a solidificação do material.

A diatomita pura tem sua microestrutura típica mostrada na figura 4.39.

A microestrutura da titânia pura mostra que quando aumenta a temperatura de sinterização ocorre um aumento do tamanho dos poros e arredondamento dos mesmos, caracterizando a sinterização do material, que ocorre por fluxo plástico. O efeito do tempo de sinterização não é tão significativo, portanto para aumentar a taxa de sinterização da titânia é mais efetivo aumentar a temperatura de sinterização, para se conseguir um acréscimo da força motora de sinterização. Para as misturas ocorre fusão e posterior do material a temperaturas acima de  $1300^{\circ}C$ , a partir de 24 horas para a composição de 50% p diatomita, e 12 horas para as composições de 75% p diatomita e diatomita pura.

A figura 4.42 apresenta a micrografia (MEV - 3000x) de uma amostra de 100% diatomita sinterizada a  $1200^{\circ}C$  por 12 horas. Vê-se que há uma alta porosidade residual, apesar de haver um princípio de surgimento de fase líquida, começando a molhar as partículas.

Na micrografia (MEV - 3000x) apresentada na figura 4.43, composta de titânia- 75% p diatomita sinterizada a  $1250^{\circ}C$  / 12 h, pode-se ver os contornos arredondados característicos da

fase líquida que surge nestas condições de sinterização.

A micrografia (MEV - 3000x) da composição titânia- 25% p diatomita sinterizada a 1400°C por 12 horas (figura 4.44) mostra a estrutura característica da fase líquida surgida e a diminuição da porosidade total da amostra.

Na figura 4.45 (MEV - 3000x da amostra de 50% diatomita sinterizada a 1250°C / 12 h) pode-se ver os grãos de titânia (formato angular) e a diatomita (área contínua).

A microestrutura típica da titânia pode ser vista na figura 4.46 / 119 /, que apresenta uma amostra sinterizada a 1200°C por 30 min, com os grãos angulares característicos.

A figura 4.47 (MEV - 3000x da ) apresenta a microestrutura da titânia- 75% p diatomita sinterizada a 1200°C por doze horas, onde se pode ver a microestrutura típica da fase diatomita para as amostras sinterizadas. Observa-se a semelhança com a figura 4.30, como o contorno da fase, por exemplo.

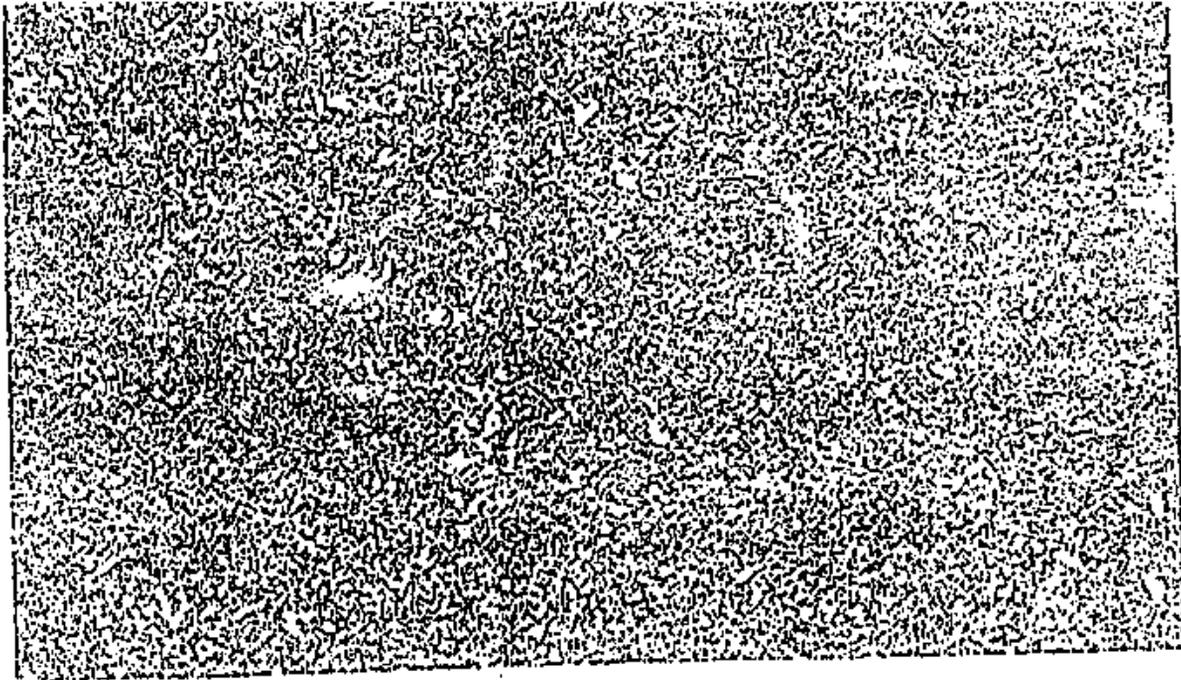


Figura 4.30 - Micrografia ótica da amostra de titânia pura sinterizada a 1300°C durante 12 horas, atacada com HF 40% durante 3 min. (Ampliação: 200x).

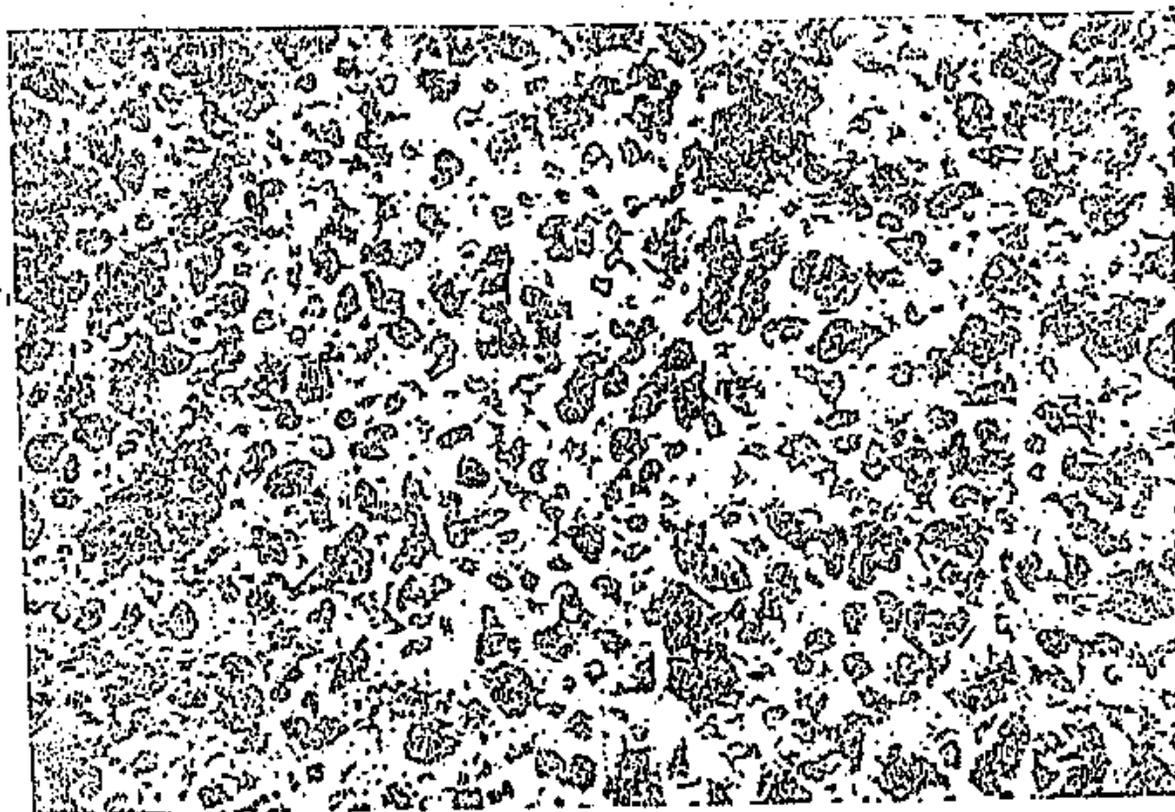
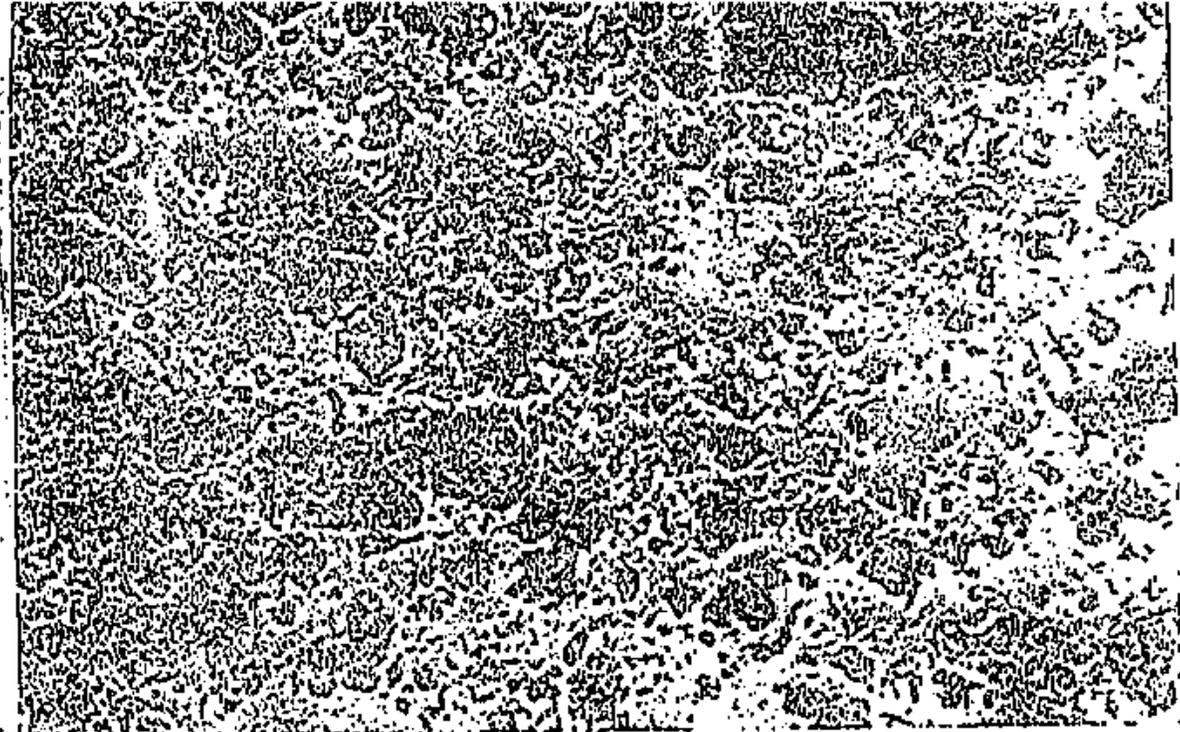


Figura 4.31 - Micrografia ótica da amostra de titânia pura sinterizada a 1400°C durante 12 horas, atacada com HF 50% durante 3 min. (Ampliação: 200x).



106  
Figura 4.32 - Micrografia ótica da amostra de titânia pura sinterizada a 1450°C durante 12 horas, sem ataque (Ampliação: 200x).

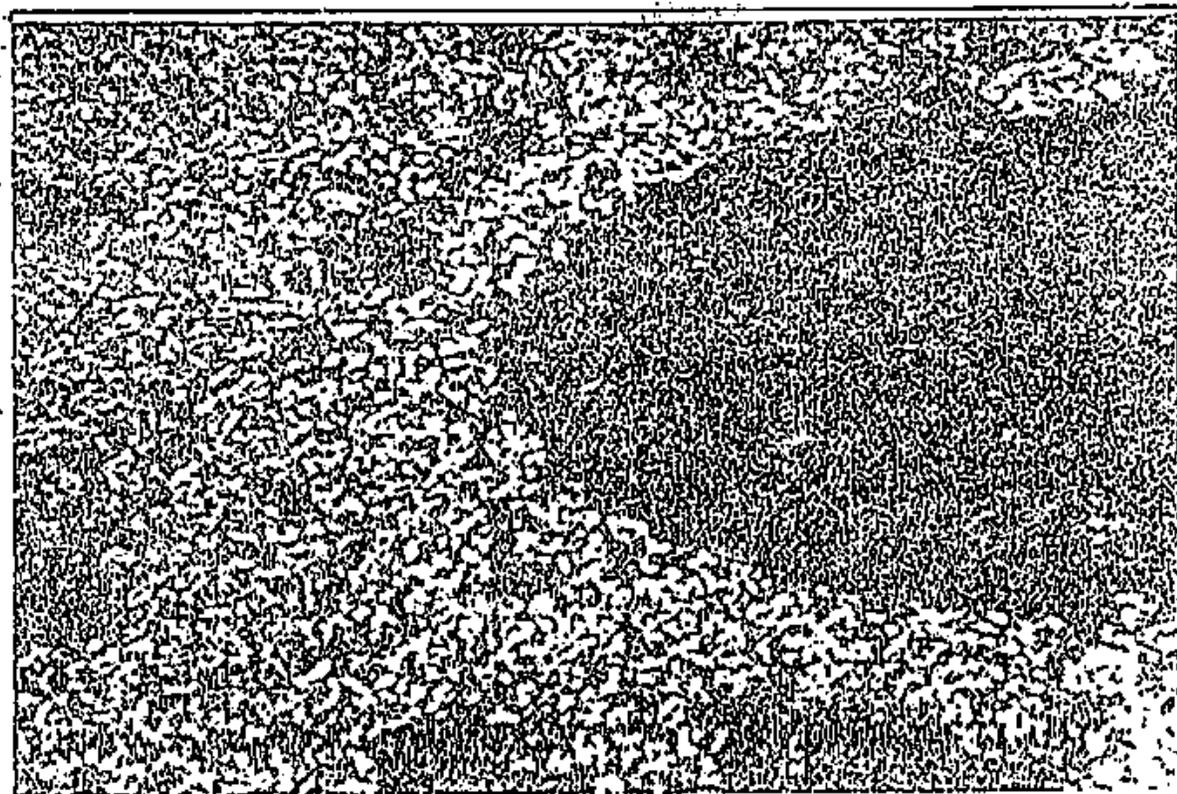


Figura 4.33 - Micrografia ótica da amostra de titânia- 25% p de diatomita sinterizada a 1400°C durante 12 horas atacada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 1 min. (Ampliação: 200x)

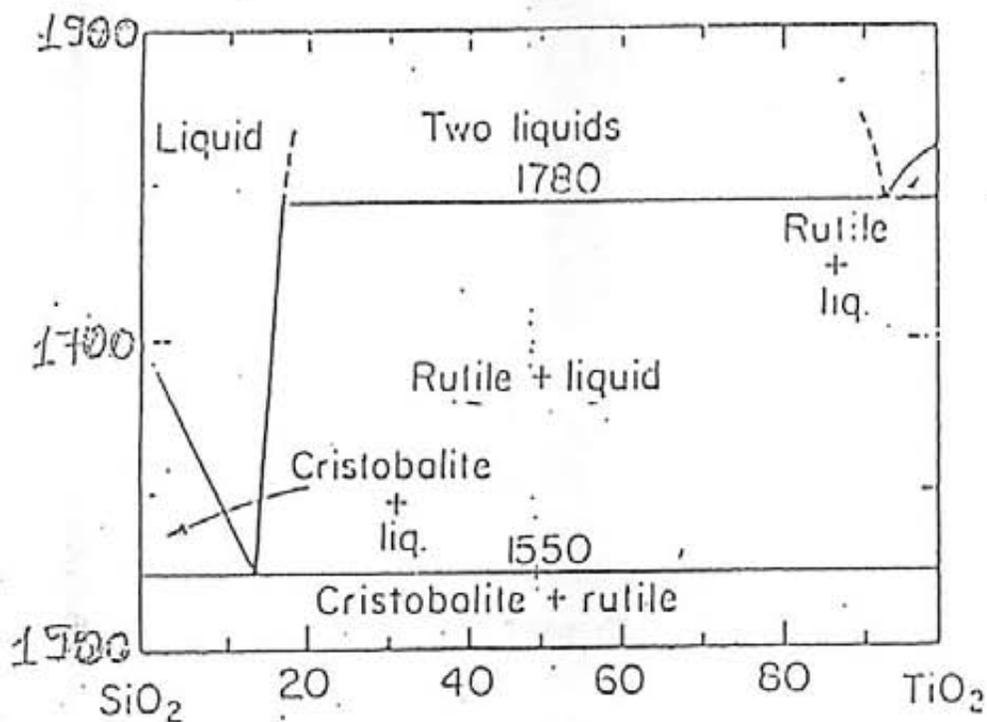


Figura 4.35 - Diagrama de fase do sistema  $TiO_2 - SiO_2$  / 113 /.

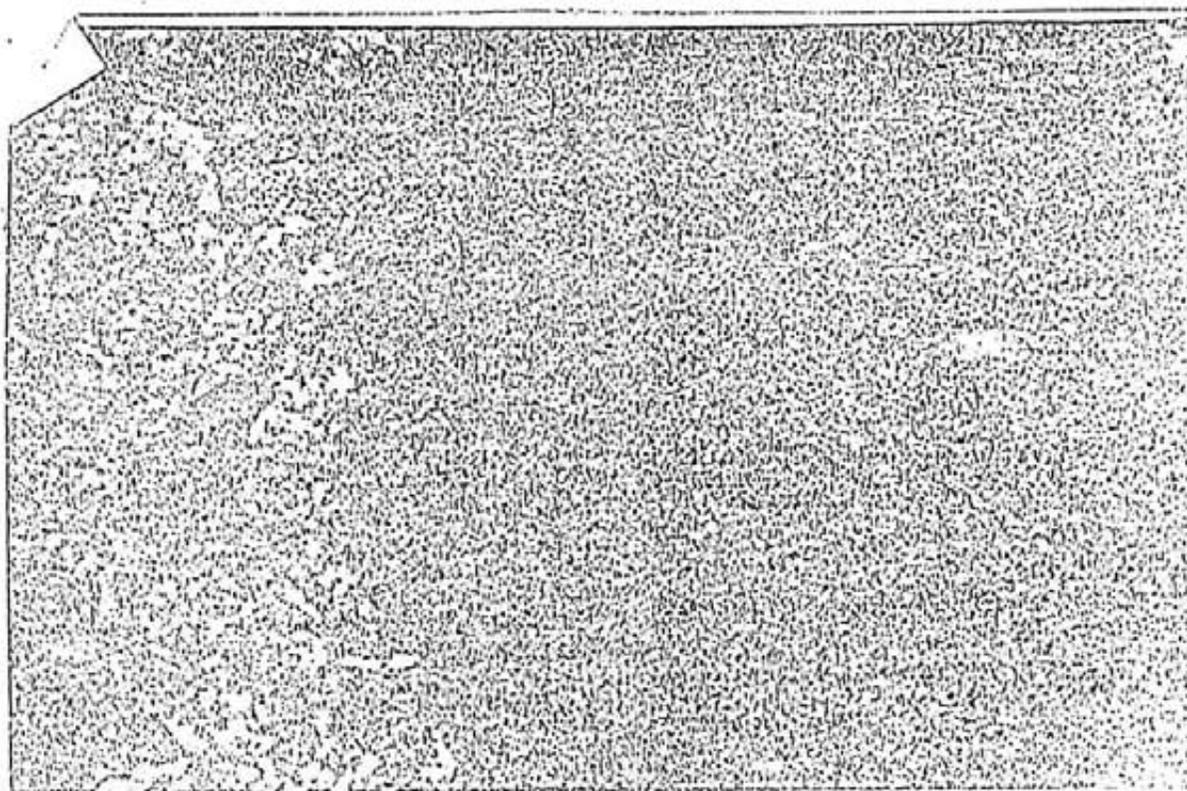


Figura 4.34 - Micrografia ótica da amostra de titânia- 50% p diatomita sinterizada a  $1400^{\circ}C$  durante 12 horas atacada com HF 50% durante 3 min. (Ampliação: 200x)

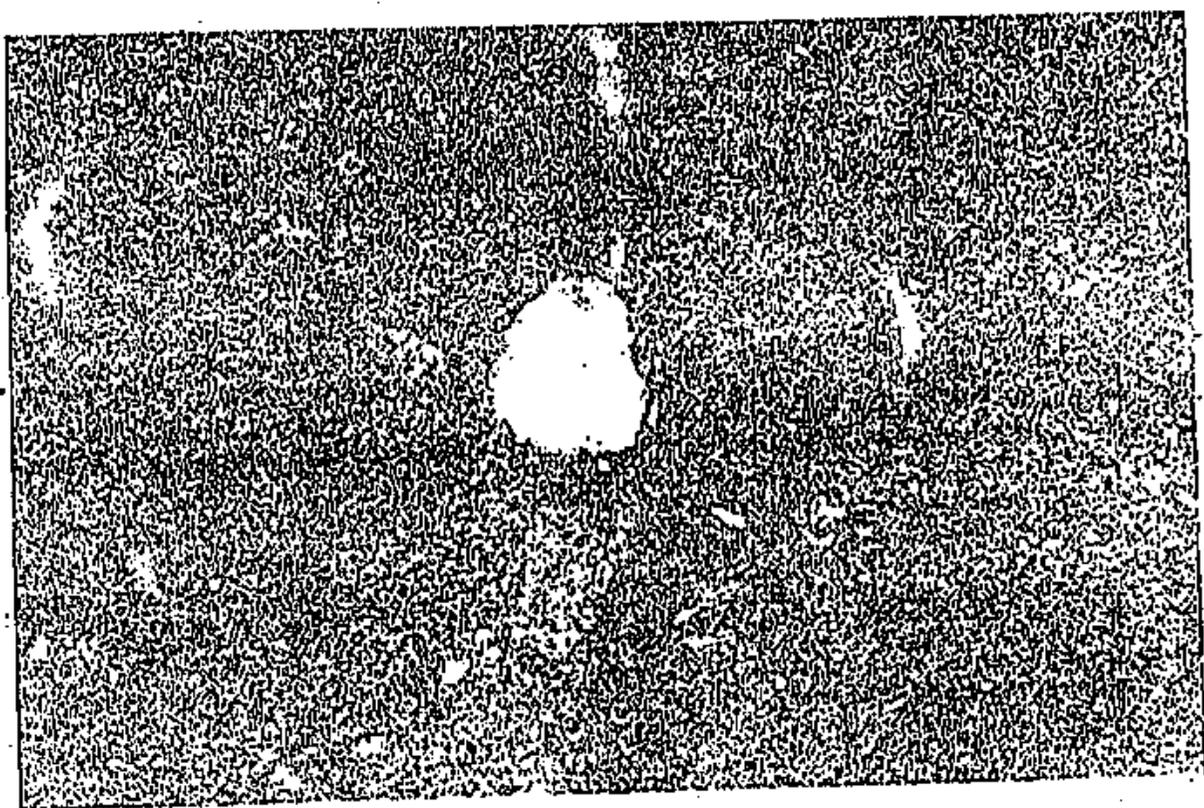


Figura 4.36 - Micrografia ótica da amostra de titânia- 50% p de diatomita sinterizada a 1300°C durante 48 horas sem ataque (Ampliação: 200x).

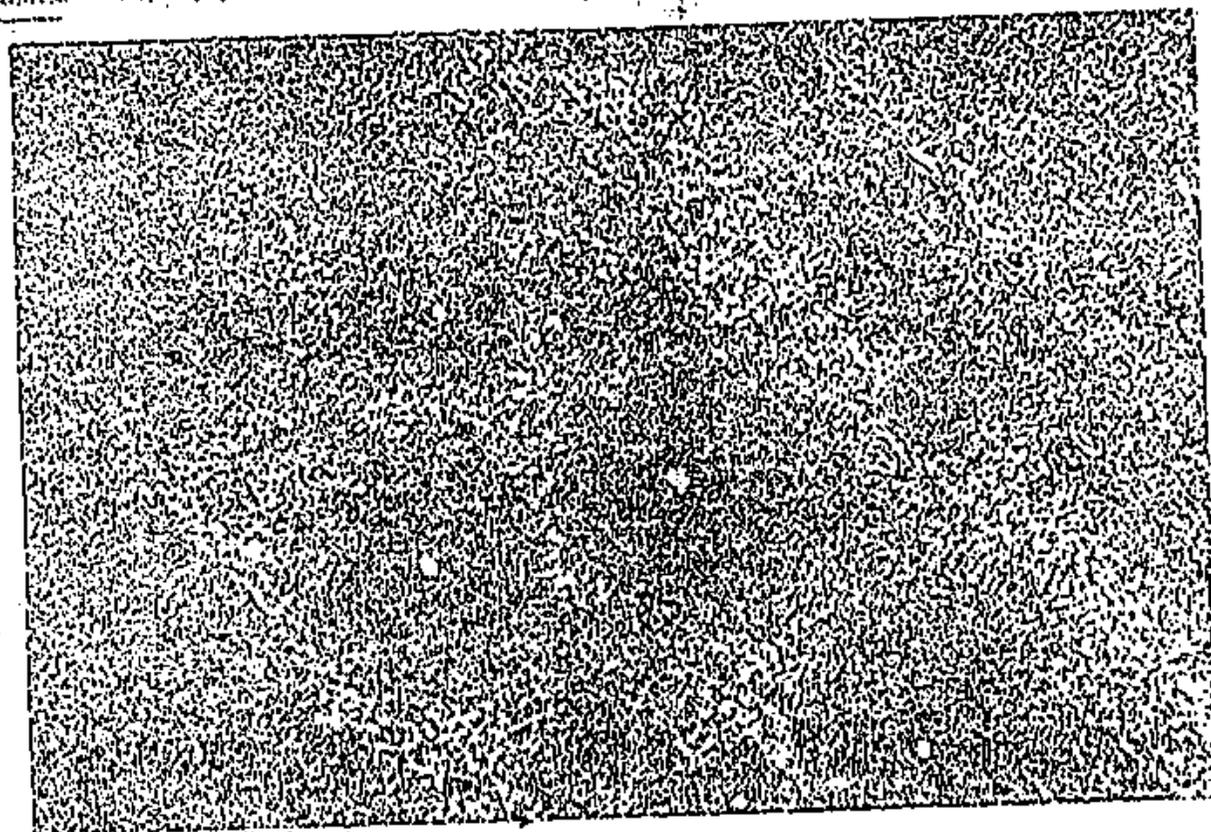


Figura 4.37 - Micrografia ótica da amostra de diatomita p vitrificada (sinterizada a 1300°C durante 12 horas sem ataque. Ampliação: 200x).

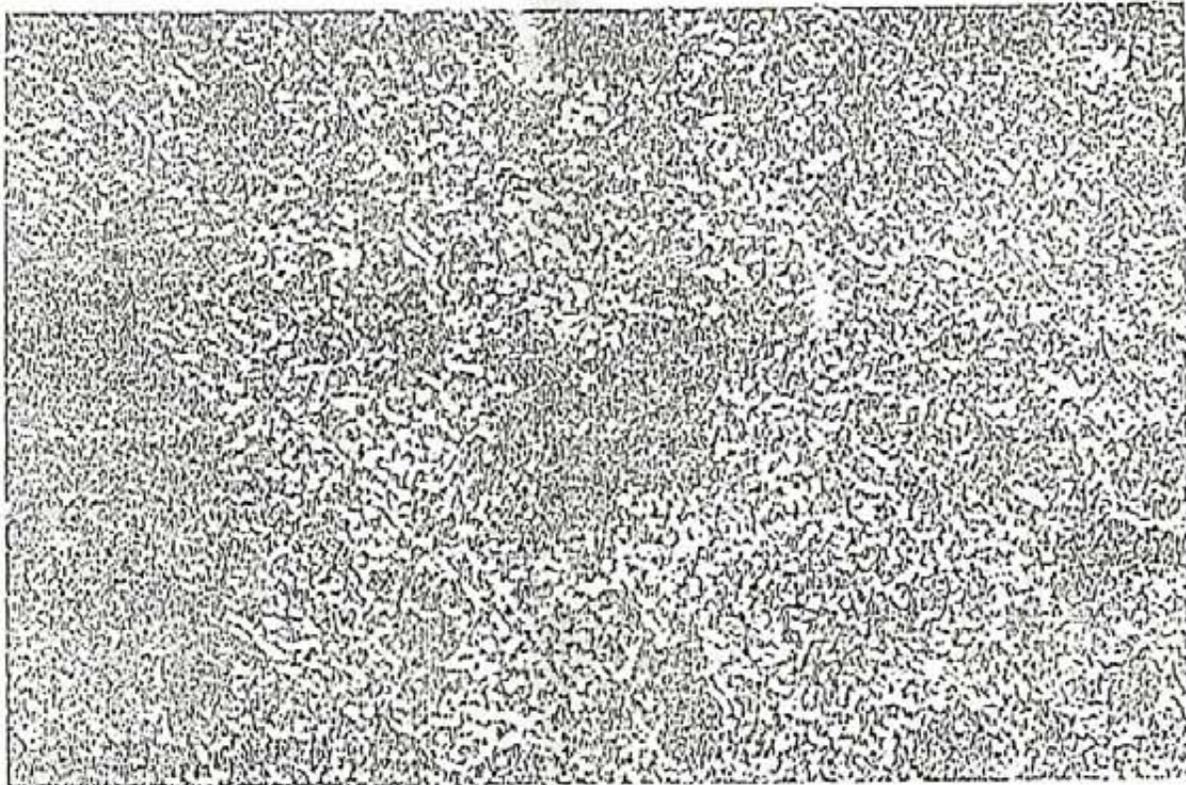


Figura 4.38 - Micrografia ótica do tubo de alumina utilizado nas sinterizações das amostras, sem ataque (Ampliação 200x).

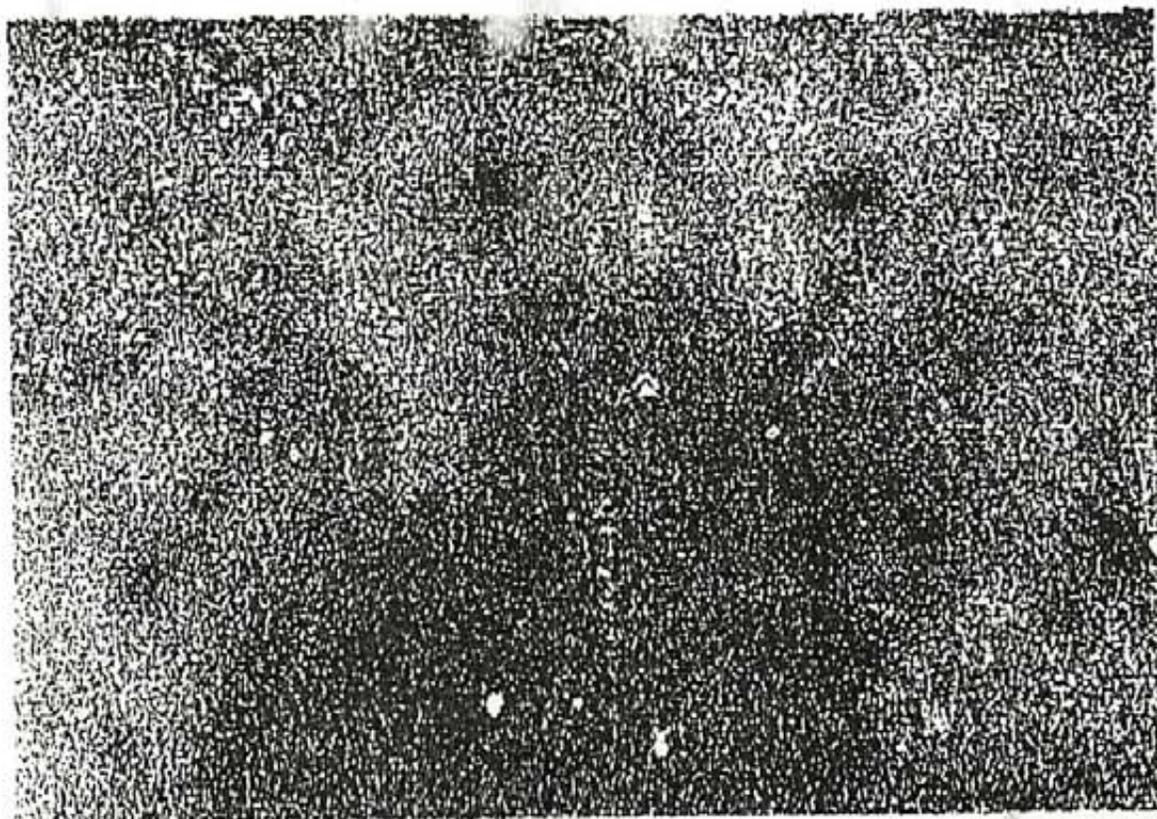


Figura 4.39 - Micrografia ótica da amostra de diatomita pura sinterizada a  $1200^{\circ}\text{C}/24\text{h}$  sem ataque (Ampliação:200x)

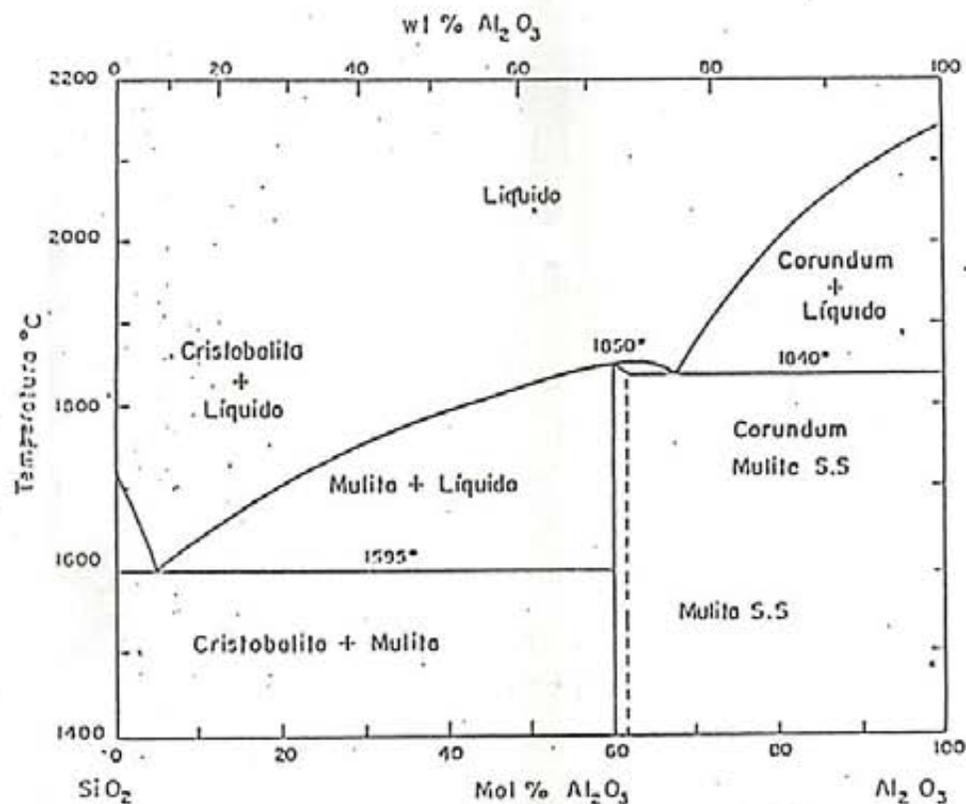


Figura 4.40 - Diagrama de fase do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  / 113 / .

CPS

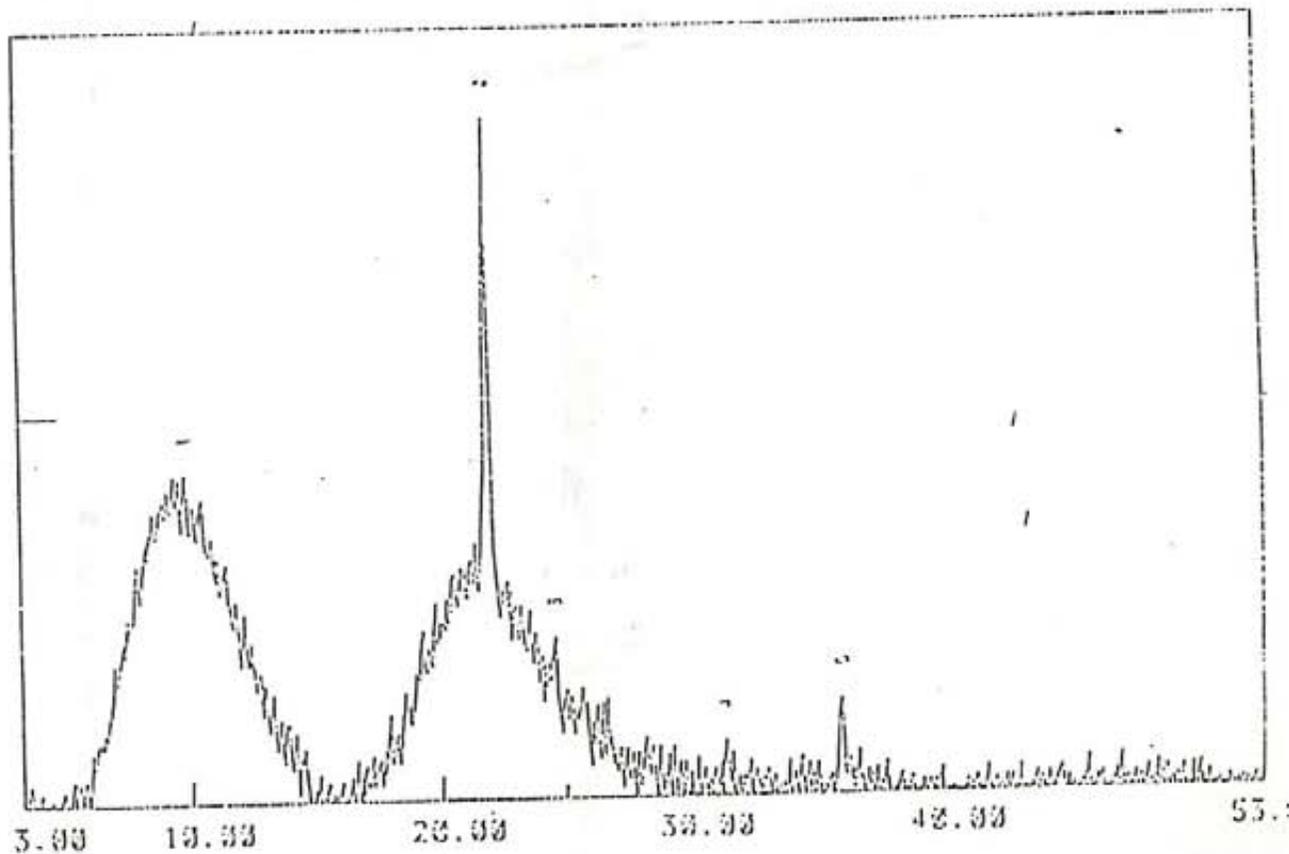


Figura 4.41 - Espectro de raios-x da diatomita vitrificada.



Figura 4.44 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia- 25% p diatomita sinterizada a 1400°C / 12h ( MEV - 3000x).



Figura 4.45 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia- 50% p diatomita sinterizada a 1250°C / 12h ( MEV - 3000x)

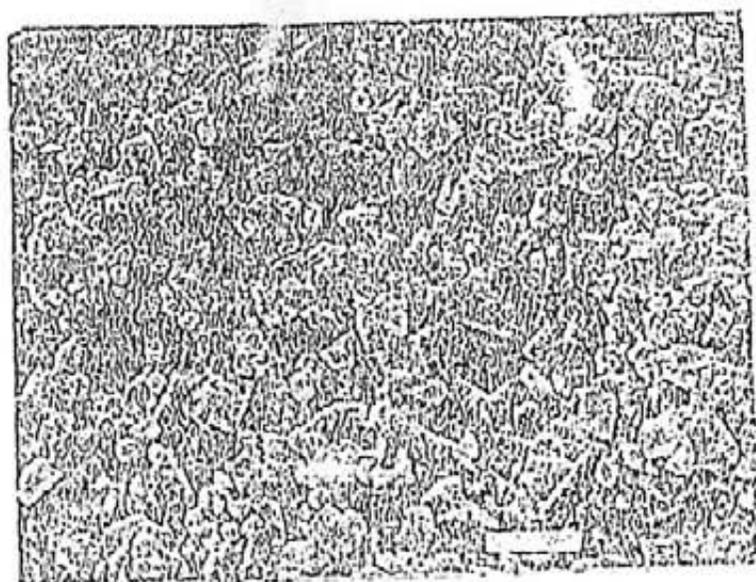


Figura 4.46 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia pura sinterizada a 1200°C / 1/2 h ( MEV - 3000x) / 119 /.

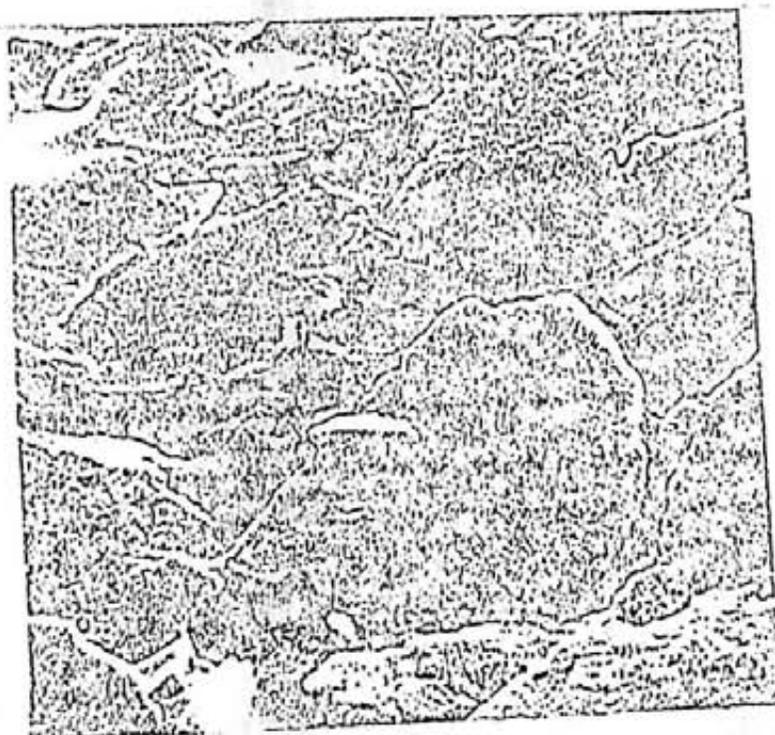


Figura 4.47 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia- 25% p diatomita sinterizada a 1200°C / 12h ( MEV - 3000x).



Figura 4.46 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia pura sinterizada a 1200°C / 1/2 h ( MEV - 3000x) / 119 /.



Figura 4.47 - Micrografia eletrônica de varredura de titânia- 25% p diatomita sinterizada a 1200°C / 12h ( MEV - 3000x).

Podemos fazer algumas considerações qualitativas a respeito da sinterização ocorrida no material:

- Com relação à titânia, como a sinterização ocorrida foi pobre, especialmente nas primeiras horas, o mecanismo de sinterização predominante foi não-densificante, o que concorda com dados da literatura / 121 /, além do que se sabe / 121/ que titânia tem pequena contração linear na faixa de temperatura utilizada;

- As microestruturas das amostras contendo diatomita observadas foram de dois tipos, como comentado em / 122 /:

a) Estruturas dispersas, usualmente gotas mais ou menos esféricas, como as mostradas nas figuras 4.36 e 4.37;

b) Estruturas interconectadas, como as das figuras 4.33 e 4.34, onde se vê as fases distintamente separadas.

Segundo os resultados obtidos, as composições têm contração linear similar, especialmente a partir da composição titânia- 50% p diatomita. O tempo de sinterização destas composições deve ficar abaixo de doze horas para que não se forme fase líquida suficiente para deformar a amostra. Em geral, o aumento da temperatura de sinterização aumenta a densificação, mas a partir de 1450°C os resultados obtidos não diferem significativamente, logo esta temperatura é a mais indicada, apesar de que a partir de 1300°C forma-se a fase líquida e esta deteriora propriedades dielétricas do material cerâmico sinterizado / 124 /.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### V.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentadas as principais observações obtidas dos experimentos efetuados e as análises dos resultados encontrados, além de sugestões para solução de questões deixadas em aberto e para avanços em outras áreas correlatas a este trabalho.

### V.2 - Observações referentes aos pós utilizados

Em relação ao material empregado, observou-se que um cuidado que se deve tomar com relação à diatomita é que esta é extremamente higroscópica, o que pode levar a erros durante sua pesagem, devido à água facilmente absorvida, o que ocasionaria composição diferente da desejada ou requerida. Este fator pode ser eliminado com o armazenamento da diatomita em dessecadores após a eliminação em estufa da sua água absorvida.

Além deste fato, outro cuidado que se deve tomar com a diatomita é com relação à sua composição, que pode variar enormemente, dependendo da região onde é obtida. Análise química do material é requerida a cada vez que se adquirir uma nova quantidade do mesmo.

A análise química da diatomita indica que esta tem relativamente alto teor de sílica, com a presença de vários outros óxidos.

### V.3 - Observações sobre o comportamento dos pós durante a compactação

Nas compactações iniciais, a pressões de 100 MPa, os corpos verdes obtidos exibiram pouca resistência mecânica ao manuseio, quebrando-se com facilidade. Embora este problema tenha sido resolvido em escala de laboratório com o emprego de pressões mais elevadas, de 200 MPa, esta solução não é a ideal

devido ao grande desgaste que as matrizes de compactação sofrem. Outras opções seriam a utilização de lubrificantes ou ligantes que evitem o desgaste das matrizes e/ou o uso de materiais mais resistentes ao desgaste para a confecção das matrizes.

#### V.4 - Observações sobre as sinterizações

Durante a sinterização, a titânia pura sofreu oxidação como esperado / 109 /, mas este efeito não é considerável, o que indica que não é necessária a utilização de atmosfera protetora na sinterização destes materiais.

A inexistência de reação química entre a diatomita e a titânia é apontada pela difratometria de raios-x, confirmada pela microscopia ótica e concorda com as previsões feitas com base no diagrama de fase / 113 /. A não ocorrência de reações entre a diatomita e a titânia pode causar inhomogeneidades no material como a vista na figura 4.33, logo a mistura destes materiais deve ser estritamente controlada em todos os seus parâmetros (tempo, velocidade de rotação do moinho, etc.).

A difratometria de raios-x também mostrou que a titânia foi recebida na forma de anatásio, tendo a sua estrutura cristalina alterada para rutilo após a calcinação. Já a diatomita tem estrutura cristalina amorfa, e o objetivo da calcinação foi apenas o de se eliminar materiais orgânicos e impurezas inorgânicas que porventura existissem.

Uma conclusão importante que se pode retirar da análise dos gráficos de contração linear é que para tempos de sinterização curtos (30 a 120 min) as amostras sinterizadas apresentam uma contração ligeiramente maior a temperaturas acima de 1300°C para as composições contendo diatomita, o que indica a mudança do mecanismo de sinterização de fluxo viscoso para fase líquida.

A sinterização do material a temperaturas acima de 1300° C

sinterização também contribuem, mas podem causar outros efeitos, como surgimento de fase líquida em excesso, etc.

Sinterização deste material aumenta com o tempo e temperatura de sinterização, mas a fusão formada impede que o tempo de sinterização para as misturas e para a diatomita pura exceda doze horas. A sinterização da diatomita não deve ser realizada em tubo de alumina para evitar reações entre ambos.

A contração linear não difere significativamente a partir de  $1300^{\circ}\text{C}$  entre uma e duas horas, logo a sinterização do material deve ser realizada a  $1300^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$ .

#### V.5 - Sugestões

- Obtenção de  $\text{SiO}_2$  puro a partir da diatomita com a lavagem desta por HCl;
- Utilização de ligantes para produzir corpos verdes com pressões menores do que aquelas utilizadas neste trabalho;
- Sinterização a tempos entre 4 e 10 horas;
- Estudo dos vidros formados e sua possível utilização;
- Avaliação do papel de cada óxido na formação da fase líquida.
- Estudar as propriedades dielétricas do material e sua possível utilização como capacitor cerâmico.

## REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira de Cerâmica, Cerâmica, 37 (249), p.15-A, maio/junho 1991
- 2 Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., "Introduction to Ceramics", a Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, N.Y., (1975).
- 3 McLaren, M.G., and Wachtman, J.B.Jr., "The Opportunity in Advanced Ceramics and the Potential Market", 31<sup>o</sup> Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Brasília-DF, maio de 1987.
- 4 Ulrich, D.R., "Chemical Processing of Ceramics", C & EN, pp. 28-40, (1990)
- 5 Varela, J.A., "Cerâmica de Alta Tecnologia no Brasil", Brasília, MCT, (Brasil Ciência 5), [1988].
- 6 Zanotto, E.D. e Pandolfelli, "Classificação de materiais cerâmicos" Cerâmica, 38, (255), pp. 16-a a 20-A, maio/junho de 1992.
- 7 Norton, F.H., Introdução à Tecnologia Cerâmica, Ed. Edgard Blücher, São Paulo-SP (1973)
- 8 Iris, P., "Matérias-primas cerâmicas", apostila do II Curso Nacional de Verão-Novos Materiais, São Carlos-SP
- 9 Veiga, M.M., Soares, P.S.M., Silva, A.P. e Alvarinho, S.B., "Estudo do Mercado Brasileiro de Cerâmicas Avançadas", Cerâmica, 35 (239), pp. 6-A a 20-A, (1989)

- 10 Associação Brasileira de Cerâmica - Comissão de Cerâmica Avançada, "Proposta de programa para o desenvolvimento no Brasil", Cerâmica, 36, (246), pp. 10-A a 18-A, novembro/dezembro 1990.
- 11 Littman, F.E., Croopnik, G.A. US Office Saline Water Research and Development Progress Reports n. 720, [1941].
- 12 Schnabel, R. et al. Desalination, v. 24, p. 249, [1978].
- 13 Baeyer, H.V. et al. Trans. Amer. Soc. Artificial Internal Organ, v. 26, p. 309, [1980].
- 14 Haller, W. US Patent 3549, 524, [1970].
- 15 Haller, W. US Patent 3758, 284, [1973].
- 16 Hirai, S. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn, n. 50, p. 3411, [1977].
- 17 Kokubu, T., and Yamane, M., "Preparation of Porous Glass-Ceramics of the  $TiO_2-SiO_2$  System", J. Mat. Sci., 20, 4309-16, (1985)
- 18 Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, London, v. 238, pp. 37-38. [1978].
- 19 Takami, A. "Development of Titania Heated Exhaust-Gas Oxygen Sensor", Amer. Ceram. Soc. Bull, v. 67, pp. 1956-1960. [1988].

- 20 Hosono, H., Sokay, Y., Fasano, M., and Abe, Y., "Preparation of Monolithic Porous Titania-Silica Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73, [8], 2536-38 (1990)
- 21 Medeiros, J.P., Gomes, U.U. "Fabricação de Capacitores Cerâmicos", VIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, UFAL/DF, Maceió, 18 a 19 Out. [1990].
- 22 Medeiros, J.P., Tavares, E.C.S., Gomes, U.U. "Estudo das Propriedades Capacitivas de Pastilhas Cerâmicas obtidas a partir da mistura de Pós Cerâmicos Diatomita-Titânia", XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica, ABC, Belo Horizonte, 26 a 29 Maio [1991].
- 23 Medeiros, J.P., Tavares, E.C.S., Gomes, U.U. "Análise da Microestrutura e Propriedades Dielétricas da Mistura de Pós Cerâmicos Diatomita 50% Titânia", X Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, UFPE/DF, Recife, 02 a 04 Dez. [1992].
- 24 Tavares, E.C.S., Medeiros, J.P., Gomes, U.U. "Análise Microestrutural da Mistura de Pós Cerâmicos Diatomita-Titânia Sinterizada", Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, ABC, pp. 1217-1223, Curitiba, 23 a 25 Maio [1993].
- 25 DNPM - Anuário Mineral Brasileiro 1987. In: Melo, M.A.F., "Diatomita como Auxiliar de Filtração", tese de doutoramento, EPUSP, São Paulo-SP, [1986].
- 26 Singh, B., Sinha, R.K., and Singh, S.P., "Sintering and Dielectric Behaviour of Titania-Rajmahal Clay Mixtures", P.M. and Related High Temperature Materials,

- 27 Chiaverini, V., "Metalurgia do pó-técnicas e produtos", ABM, São Paulo, (1991).
- 28 Lawley, A., "Modern Powder Metallurgy Science and Technology", Journal of Metals, p. 15-25, August (1986).
- 29 Goetzel, C.G., Treatise in Powder Metallurgy - Vol. 1, Interscience Publishers Inc., p. 23 e seguintes, (1949).
- 30 Kieffer, R., and Hotop, W., Metalurgie des Poudres - Dunod - p.1 e seguintes, (1947).
- 31 Iris, P., "Matérias-primas cerâmicas", apostila do II Curso Nacional de Verão - Novos Materiais, apostila de medida de área superficial, São Carlos-SP, (1990).
- 32 Ulrich, D.R., "Chemical Processing of Ceramics", C & N, January 1, [1990].
- 33 "Sol-gel Technology for Thin Films, Preforms, Electronics and Specialty Shapes", Lisa Klein (Ed.), Noyes Publications, Park Riedge, New Jersey, [1988].
- 34 Pentecost, J.L., "Powder Preparation Process", in Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials Science and Technology, Ed. by F.F.Y. Wang, Stony Brook, N.Y., (1976).
- 35 Treatise On Materials Science and Technology, Wong, F.F.Y., (Ed.), Vol. 9, pp. 113-115, Academic Press, New York, [1976].
- 36 Lenel, F.V., "Powder Metallurgy - Principle and Application", Ed. Metal Powder Industries Federation,

Princeton, New Jersey, [1980].

- 37 Masseto, S.R., Nishikawa, R.J., Alves, A.C.M., Longo, E., e Varela, J.A., "Preparação de Pós Cerâmicos para Sensores", Anais do IX CBECIMAT, Vol.1, p.525 (1990).
- 38 Khan, M.H., The Int. Journal of P.M. and Powder Tech., 18, 2, p. 105-115, (1982).
- 39 Moro, S.L., e Santini, P., "A análise Química e Outros Ensaio Químicos Utilizados para o Estudo de Argilas", Simpósio: Argilas - Métodos de Estudo e Aplicações Tecnológicas.
- 40 Souza, D., "Processamento de Cerâmicas", apostila do II Curso Nacional de Verão-Novos Materiais, São Carlos-SP (1990).
- 41 Van Vlack, L.H., "Princípios de Ciência dos Materiais", Ed. Edgard Blücher, São Paulo-SP, p.66-69, 4<sup>a</sup> Ed. 1977.
- 42 Campos, T.W., e Santos, H.S., "As informações obtidas nos microscópios óptico e eletrônicos de transmissão e varredura no estudo de diatomitos", Cerâmica, 28 (149), p.185 Maio 1982.
- 43 Campos, T.W., e Santos, H.S., "Caracterização e distribuição morfológica das carapaças encontradas em diatomitos brasileiros: estudos por MEV e MET", Cerâmica, 34 (217), p.17 Fevereiro 1988.
- 44 Campos, T.W., e Santos, H.S., "Estudos de amostras de diatomitos de uso industrial (norte-americana e francesa)

- por microscopia eletrônica de transmissão e varredura", Cerâmica, 30 (180), p.347, Dezembro de 1984.
- 45 Moro, S.L., Kiyoura, P.K., e Santos, P.S., "Estudo preliminar de alguns diatomitos brasileiros em escala de laboratório", Cerâmica, 27 (144), p.481, Dezembro 1981.
  - 46- Meloy, T.P., and Durney, T.E., "Particle Shape Chromatography - The Sieze Cascadograph", Int. J. of Mineral Processing, 11, p.101-113 (1983).
  - 47 Clark, N., and Durney, T.E., "Recent Advances in Particle Shape Characterization", J. of Powder & Bulk Solids Tech., 8 (1984) 3; 21-24.
  - 48 Veale, C.R., "Fine Powders - Preparation, Properties and Uses" Wiley (Halsted), New York, N.Y. (1972).
  - 49 Bozano, D.F., e Silva, A.A., II Curso Nacional de Verão - Novos Materiais, apostila de medida de área superficial, São Carlos-SP, (1990).
  - 50 The Sedigraph - An Automatic Sedimentation Particle Size Analyzer Micromeritics Typical Particle Size Distributibns - Micromeritics.
  - 51 Allen, T., "The Coulter Counter - Particle Size Measurements", Chapman And Hall Ltd., 11 New Fetter Lane - London.
  - 52 Gomes, U.U., "Notas sobre Tecnologia do pó e sinterização", apostila do Curso de Extensão em Tecnologia do pó ministrado no DFTE da UFRN (1989).

- 53 Soares, C.S., Apostila de determinação de área superficial pelo método de BET, Lab. de Reologia da Escola SENAI "Mario Amato", São Bernardo do Campo [1991].
- 54 Robens, E., "The Measurement of Specific Surface Area and Pore Size Distribution of Powders", Powder Met. Int., Vol.18, no.1, 1986.
- 55 Melo, M.A.F., e Melo, D., "Métodos termoanalíticos de investigação", apostila da disciplina Tecnologia de Argilas do Mestrado em Engenharia Química da UFRN (1992).
- 56 Análise Térmica - MEV, apostila do I Curso Nacional de Verão Novos Materiais, CETEC, Belo Horizonte/MG, [1990].
- 57 Jangg, G., and Danninger, H., "Powder Metallurgy: A summary About a Technology of the Future", Advances in Powder Metallurgy - MONITOR , may (1985).
- 58 Sundrica, J., "Detemination of the optimal rotational speed for powders mixing", The Int. J. of Powder Metallurgy & Powder Tech., 17(4), p.291-4, In Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó, tese de doutorado, UFRGS, (1988)
- 59 Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó, tese de doutorado, UFRGS, (1988).
- 60 German, R.M., Powder Metallurgy Science, Metals Powders Industries Federation, Princeton, N.J., (1984).
- 61 Träff, A., and Skötte, P., "Isostatic Pressing of Ceramic Materials, Methods and Trends", Powder Metallurgy Int.,

Vol.8, no.2, p. 65-68 (1976).

- 62 Koczak, M.J., and Kuhn, H.A., "Metal Powder Processing", Treatise on Materials Science and Technology-Academic Press, N.Y., (1979).
- 63 Ohlsson, L., "Advantages With Prestressed Wire Wound Isostatic Press", Powder Metall. Int., Vol.11, no.3, (1979).
- 64 Konvicka, H.R., "Hot Isostatic Press: an advanced technique in materials technology", advances in powder metallurgy: MONITOR, may (1985).
- 65 Sahm, P.R., "Pressure Sintering - a Versatile Method of Materials Preparation (part I)", Powder Metallurgy Int., Vol.3, no.1, (1971).
- 66 Papen, E.L.J., Raes, H.D.B., and Deplace, G., "Development and Application of the Isostatic Pressing Processes in the Refractories, Ceramic and Electrical Porcelan Industries", Intercer., nr.3, (1974).
- 67 Meiners, K.E., and McCall, J.C., "Recent Developments in HIP Technology", In: Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó, tese de doutorado, UFRGS, (1988).
- 68 Larker, H.T., "Hot Isostatic Pressing for the Forming and Production of Ceramics", In: Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó, tese de doutorado, UFRGS, (1988).
- 69 Frang & Zimmerman, "Hot Isostatic Pressing (HIP) equipment advancements for cemented tungsten carbide", In: Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó,

tese de doutorado, UFRGS, (1988).

- 70 Teixeira, C.M.S., Silva, A.G.P. e Gomes, U.U., "Comportamento reológico de barbotinas de diatomita", anais do X CBECIMAT, Águas de Lindóia-SP, 06 a 10 de dezembro de 1992.
- 71 Lewis, A.E., "Polar Screen Theory for the Deffloculation of Suspensions", J. Am. Cer. Soc., 44 [5], 233 (1961).
- 72 Amarante Jr., A., "Contribuição para o estudo dos efeitos de adsorção superficial de defloculantes no comportamento reológico de suspensões de alumina ( $Al_2O_3$ ) e no processo de colagem", anais do XXXI Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.159-174, (1987).
- 73 Diz, H.M.M., "A influência das características dos moldes de gesso e das suspensões no processo de enchimento por barbotina", In: Amarante Jr., A., e Correa, W.L.P., "Estudo de massas cerâmicas dolomíticas para faixas de queima entre  $1000^{\circ}C$  a  $1050^{\circ}C$ , visando estabelecer uma faixa granulométrica adequada para o controle das propriedades reológicas e de colagem"
- 74 Amarante Jr., A., e Correa, W.L.P., "Estudo de massas cerâmicas dolomíticas para faixas de queima entre  $1000^{\circ}C$  a  $1050^{\circ}C$ , visando estabelecer uma faixa granulométrica adequada para o controle das propriedades reológicas e de colagem", Cerâmica, 29 (168), 353 Dezembro 1983.
- 75 Amarante Jr., A., "Estudo das propriedades reológicas de suspensões obtidas com óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) visando a obtenção de peças por colagem"

em moldes de gesso", *Cerâmica*, 32 (199), 177, Agosto 1986.

- 76 Hevia, R.P. y Pinto, A.E., "Procesamiento Cerámico de Circon por Colado", *Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 110-125, Natal/RN [1988].
- 77 Gomes, U.U., "Estudos de Sinterização, Oxidação Anódica e Desenvolvimento de Um Novo Tipo de Capacitor Eletrolítico de Nb-Ta", tese de doutoramento, IFGW-UNICAMP, [1987].
- 78 Gomes, U.U. e Pinatti, D.G., "Comportamento Durante o Processo de Compactação de Pós de Ta e da liga Nb 57% p Ta Obtidos do Produto Aluminotérmico", *Ciência*, vol. 4, n<sup>o</sup>s 1 e 2, p. 157-171 [1988].
- 79 Bruch, C.A., (1967) *Ceram. Age*, 44-53 In: Dias, A.A., Uma Contribuição ao Processo de Metalurgia do Pó, tese de doutorado, UFRGS, (1988).
- 80 Kingery, W.D., and François, B., In: "Sintering and Related Phenomena", G.C. Kuczinsky et al eds., p. 471, Gordon and Brech, N.Y.
- 81 Conti, R.A. e Ayo, M.J.G., "Estudos de compactação", trabalho da disciplina Metalurgia do pó e sinterização do curso de Doutorado da FTI - CEMAR, Lorena-SP [1986].
- 82 Messing, G.L., Markhoff, C.J. and McCoy, L.G., "Characterization of Ceramic Powder Compaction", *Ceram. Bull.*, 61 [8], pp. 857-860 [1982].
- 83 Cooper Jr., A.R. and Eaton, L.E., "Compaction Behaviour of Several Ceramic Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [3], pp.

97-101 [1962].

- 84 Coble, R.L. and Burke, J.E., "Sintering in Ceramics", Progress in Ceramic Science, Vol. 3, Ed. J.E. Burke, Pergamon Press, New York, 1963.
- 85 Ristic, M.M., "Contemporary Development of the Science of Sintering", Sintering-Theory and Practice, Proceedings of the 5th Int. Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristic (Eds.), Materials Science Monographs, Vol. 14, p. 1-15, (1982).
- 86 Herring, C., "Effects of Change Scale on Sintering Phenomena", J. of Appl. Phys., vol. 21, (1950).
- 87 Reynem, P., and Firatli, A.C., "Sintering of Multiphase Ceramics", Sintering-Theory and Practice, Proceedings of the 5th Int. Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristic (Eds.), Materials Science Monographs, Vol. 14, p. 209-218, (1982).
- 88 Exner, H.E., "Principles of Single Phase Sintering", Max Planck Institute.
- 89 Zagar, L., Klinger, O.E., Stumpfe, W., and Löwer, K., "Surface Energy of Silicate Melts and its Importance in Sintering Processes", Sintering-Theory and Practice, Proceedings of the 5th Int. Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristic (Eds.), Materials Science Monographs, Vol. 14, p. p. 75-84 (1982).

- 90 Burke, J.E., "Recrystallization and Sintering in Ceramics", Ceramic Fabrication Process, W.D. Kingery (Ed.), The MIT Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, [1958].
- 91 Swinkels, F.B., and Ashby, M.F., Acta Metall. 29, 259-281, [1981].
- 92 Varela, J.A., e Longo, A., Cerâmica, vol. 3, nº 174, 103-111, [1981]. In: Gomes, U.U., "Notas sobre Tecnologia..."
- 93 Coble, R.L., J. Am. Ceram. Soc., 41 (2), 55-62, [1958].
- 94 Kuczynski, G.C., Trans AIME, 233, 1961, [1965].
- 95 Johnson, D.L., J. Appl. Phys., 40, 192 [1969].
- 96 Kingery, W.D., and Berg, M.J., J. Appl. Phys., 26, 1205, [1955].
- 97 Brook, R.J., "Additives and the Sintering of Ceramics", Science of Ceramics, 20 (2/3), p. 115-118, (1988).
- 98 Melo, M.A.F., "Diatomito como auxiliar de filtração", Tese de doutorado, USP, (1986).
- 99 Bocchini, G.F., "The Influence of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials", Int. J. of Powder Met., Vol. 22, no. 3, (1986).
- 100 Van Vlack, L.H., "Propriedades dos Materiais Cerâmicos", p.61, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, SP (1973).
- 101 Perazolli, L., Varela, J.A., Longo, E., et alli, "Influên-

cia do Dióxido de Carbono e Vapor D'água na Sinterização de Óxido de Zinco", Anais do 10<sup>o</sup> CBECIMAT, Águas de Lindóia-SP, pp. 240-243 [dezembro de 1992].

- 102 Gouvêa, D., Kobori, M.H., Las, C.L., Santilli, C.V., e Varela, J.A., "Efeito da Adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas propriedades elétricas dos contornos de grão de cerâmicas de  $\text{SnO}_2$ ", anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol. I, p. 26.
- 103 Garcia, D., e Eiras, J.A., "Efeito de dopantes sobre o comportamento não-linear e microestrutura de cerâmicas varistoras à base de  $\text{ZnO}$ ", anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol. I, p. 33.
- 104 Pianaro, S.A., Steil, M.C., Stefani, R., Longo, E., e Varela, J.A., "Efeito do Manganês em Cerâmicas Piezoelétricas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{TiO}_3$ ", anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol. I, p. 41.
- 105 Cassa, J.C.S., Costa, C.R.C., Almeida, A.R.F., Rezende, J.L.L., e Louro, L.H.L., "Influência da Adição de Talco e Titânia na Densificação e Resistência Mecânica de Cerâmicas de Alumina", anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol. I, p. 193.
- 106 Batista, C.M., "Perfil Analítico da Diatomita", Ministério das Minas e Energia-DNPM, Boletim 11, pp. 2-7, Rio de Janeiro, [1973]. 107 Diatomita, Mineração Ribeiro de Andrade S.A., [1985].
- 107 "Diatomito como carga",

- 108 "Annual Ceramic Mineral Resources Review", Ceramic Bulletin
- 109 Singer, F., y Singer, S.S., "Enciclopedia de La Quimica Industrial", Tomo 11 ,Cerámica Industrial - Volume III, Urmo, S.A. de Ediciones, Espartero, 10 Bilbao [1976].
- 110 Eppler, R.A., "Effect of Antimony Oxide on the Anatase-Rutile Transformation", J. Am. Ceram. Soc., 70 [4], C-64 - C-66, [1987].
- 111 Shannon, R.D., and Pask, J.A., "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation", J. Am. Ceram. Soc., 48 [8], 391-398, [1965].
- 112 Segadães, A.M., "Diagramas de fase - Teoria e aplicação em cerâmica", p. 17, Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP [1987] .
- 113 Zanotto, E., "Diagramas de Equilíbrio", apostila do II Curso Nacional de Verão - Novos Materiais, São Carlos-SP [1990]`
- 114 Whittemore Jr., O.J. and Castro, J.H.C., "Physical Characteristics of Brazilian Diatomites", Proc. Mat. & Equipments Div. 78<sup>th</sup> Annual Meeting of the American Ceramic Society, p. 48-53, 1976 USA
- 115 Sousa, J.F., "Perfil Analítico da diatomita",
- 116 Melo, M.A.F., "Diatomito", Apostila da disciplina Tecnologia de Argilas do Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte [1992].

- 117 Yamaguchi, O., and Mukoida, Y., "Formation and Transformation of TiO<sub>2</sub> (Anatase) Solid Solution in the System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 72 [2], 330-33, [1989] .
- 118 Nomura, T., and Yamaguchi, T., "TiO<sub>2</sub> Aggregation and Sintering of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", Ceram. Bull., Vol. 59, No. 4, 453-58, [1980] .
- 119 Boschi, A.O., Gilbert, E., Worrall, W.E., and Brook, R.J., "Pore Stability During the Sintering of TiO<sub>2</sub>", Science of Sintering, 20 (2/3), p. 103-107, [1988].
- 120 Acchar, W., tese de mestrado,
- 121 O'Bryan, Jr., H.M., and Parravano, G., "Sintering of Titanium Dioxide", Powder Metallurgy, Ed. by Werner Leszynsky, Inters. Press Pubs. Co., pp. 191-99, [1961].
- 122 Taylor, P., "Peculiar Morphology in Some Phase-separated Multicomponent Silicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75 (5), pp. 1276-1277, [1992].
- 123 Gramatikov, D.D., Milosevski, M.I., and Ristic, M.M., "Growth of Isolated Macropores in a Silica Ceramic", Sintering-Theory and Practice, Proceedings of the 5th Int. Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristic (Eds.), Mat. Sci. Monographs, Vol. 14, pp. 329-334, [1982].
- 124 Medeiros, J.P., "Desenvolvimento Experimental e caracterização de um novo tipo de capacitor cerâmico", tese de mestrado, UFRN, CCE, DFTE, [1993].