

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo de técnicas de processamento de pós cerâmicos para caracterização de materiais de aplicação aeroespacial

Bolsista: Nathália Aparecida Araújo

Orientador(a): Míriam Kasumi Hwang Yassuda

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a Julho de 2015

Resumo

Na primeira parte desse trabalho foi realizada a preparação do minério de ilmenita fornecido pelo fabricante. O minério foi moído, secado em estufa e peneirado para ser feito a compactação do pó e assim realizado o ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X, onde se conseguiu identificar os elementos que compõem esse material sendo a maior porcentagem de TiO_2 e Fe_2O_3 , e realizado o ensaio de análise termogravimétrica, onde constatou que a perda maior de massa vai de $25^\circ C$ a $600^\circ C$, estabilizando-se até $1000^\circ C$. Na segunda parte do trabalho, o pó já preparado na primeira etapa foi compactado e sinterizado à $1100^\circ C$ e $1350^\circ C$, que submetidas ao ensaio de difratometria de raios X identificou duas fases cristalinas no material. Nas amostras sinterizadas foram realizados também os ensaios de determinação de massa específica e microdureza Vickers. No ensaio de determinação de massa específica constatou que a amostra sinterizada à $1100^\circ C$ é menos densa que a de $1350^\circ C$ e no ensaio de dureza Vickers a amostra sinterizada à $1350^\circ C$ é mais dura que a de $1100^\circ C$. O ensaio realizado no microscópio eletrônico de varredura mostrou que o pó moído de ilmenita contém grãos da ordem de $1 \mu m$ e que possuem uma aglomeração maior que o minério fornecido pelo fabricante que o tamanho dos grãos é ordem de $100 \mu m$. E também foi observado, na fratura da amostra sinterizada à $1100^\circ C$, os grãos são menores e equiaxiais com porosidade aberta e, na $1350^\circ C$, porosidade fechada e grãos facetados.

1. Introdução

Os materiais cerâmicos são substâncias inorgânicas constituídos de elementos metálicos e não - metálicos. Estes elementos podem estar unidos por ligações iônicas e ou covalentes, e

suas propriedades diferem dos metais. Os materiais cerâmicos possuem alta resistência a oxidação e ao ataque químico (1), e eles apresentam maior resistência à compressão do que a tração. Os materiais cerâmicos podem ser classificados e compreendidos a partir de suas estruturas internas. O processo de fabricação pode mudar as propriedades de um material e determinar suas aplicações. Essas propriedades podem ser esperadas sempre que o processo de fabricação alterar a estrutura interna dos materiais, ou seja, a fase cristalina (2). Os materiais cerâmicos (óxidos, nitretos e carbetos) são utilizados em alguns setores como, odontológico, industrial (como ferramenta de corte), aeroespacial. Os óxidos são compostos em que o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, como TiO_2 e Fe_2O_3 .

O minério de ilmenita é composto por óxido de ferro e titânio, sendo a fonte mais abundante de titânio na crosta terrestre (3). A extração de titânio (TiO_2) da ilmenita pode ser obtida pelo processo sulfato (hidrólise térmica) que emprega H_2SO_4 concentrado que pode causar dano ao ambiente por gerar resíduos tóxicos decorrentes de bactérias oxidantes de ferro, onde através da oxidação elas obtêm energia necessária para seus processos vitais (4). Dos elementos que a ilmenita contém, o titânio é o mais utilizado em aplicações aeroespaciais (exemplo: turbinas para aviões supersônicos) por possuir algumas propriedades excepcionais, como grande resistência a corrosão, elevada resistência mecânica se comparado ao aço, estabilidade térmica e elevado ponto de fusão e tenacidade (5). O ferro em sua forma magnética, a ferrita, é muito usada como material absorvedor de radiação eletromagnética.

Na primeira parte do trabalho descrito no relatório parcial, foi feita a compactação de materiais cerâmicos como ítria, alumina e nitreto de boro, que foram utilizados como corpo de provas para o ensaio de fluorescência de raios X; e também a moldagem em matriz epóxi utilizando a ilmenita para a fabricação de corpos de prova para ensaio em equipamento de guia de ondas. Na segunda parte do trabalho, optou-se pela utilização do minério de ilmenita para a realização do trabalho por poder estudar os diferentes tipos de processamento e caracterização de materiais, e comparar a preparação de amostra em pó com material sinterizado.

2. Materiais e métodos

2.1. Material

O principal material utilizado neste trabalho foi a Ilmenita- INB (Industria Nucleares do Brasil), os demais materiais de consumo estão descritos ao longo do texto.

2.2. Equipamentos e acessórios

- Moinho Planetário (Pulverisette Fritsch);
- Peneiras: aberturas de 1,41; 0,59; 0,35 e 0,105 (mm).
- Prensa uniaxial manual (CARVER LABORATORY PRESS) e Matriz de prensagem cilíndrica com diâmetro de 20 e 40 mm; Prensa Isostática- KIP 100 Paul Weber;
- Fornos (EDG 3P-S) e (TERMOLAB MLR);
- Embutidora (EM30D TECLAGO);
- Balança analítica SHIMADZU- AUW220;
- Politriz mecânica manual (AROTEC); Lixas nº 400, 500 e 1200;
- Microdurômetro Future- Tech;
- Equipamentos de DRX (PANanalytical - X'Pert PRO), FRX (PANanalytical - Axios Advanced) e MEV (LEO 435 VPi).

2.3. Métodos

O fluxograma abaixo apresenta as etapas seguidas para realização deste trabalho.

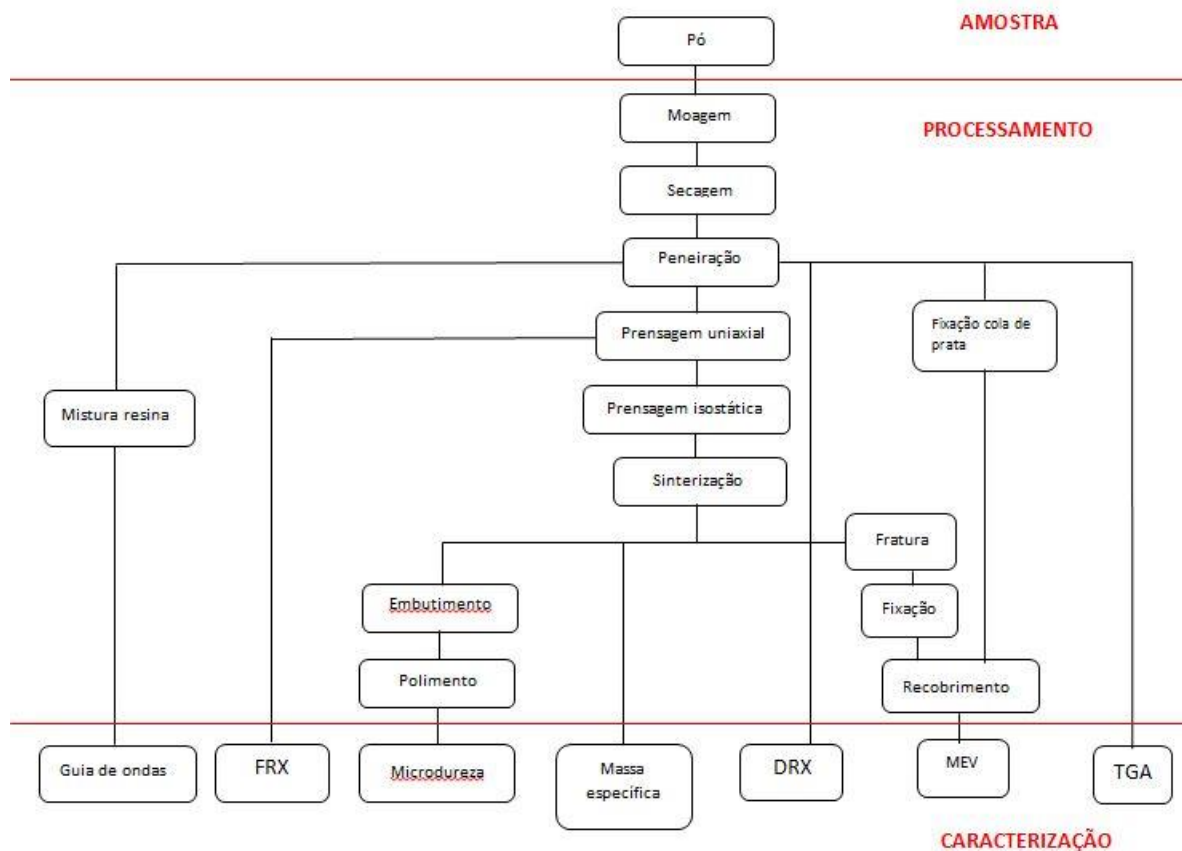


Figura 1: Fluxograma das etapas realizadas no trabalho

2.3.1. Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial é baseada na compactação do pó, que é colocado no interior de uma matriz rígida, sob aplicação de pressão na direção axial (Figura 2a). Tem a função de compactar as partículas de amostras de pó, através de aplicação de pressão, que mantém a adesão entre as partículas para que se consiga um corpo de prova de forma definida.

2.3.2. Prensagem isostática

Para a realização da prensagem isostática as amostras são encapsuladas sob vácuo em um invólucro de látex (para que o óleo hidráulico contido no equipamento não contamine as amostras), que depois é fixado por um imã no (Figura 2b). Dentro da câmara de compressão, as amostras recebem a aplicação de pressão (para esse trabalho foi utilizado uma pressão de 300 MPa) em sentidos diferentes durante 2 minutos. Após esse processo retiram-se as amostras do equipamento e do invólucro de látex (6).

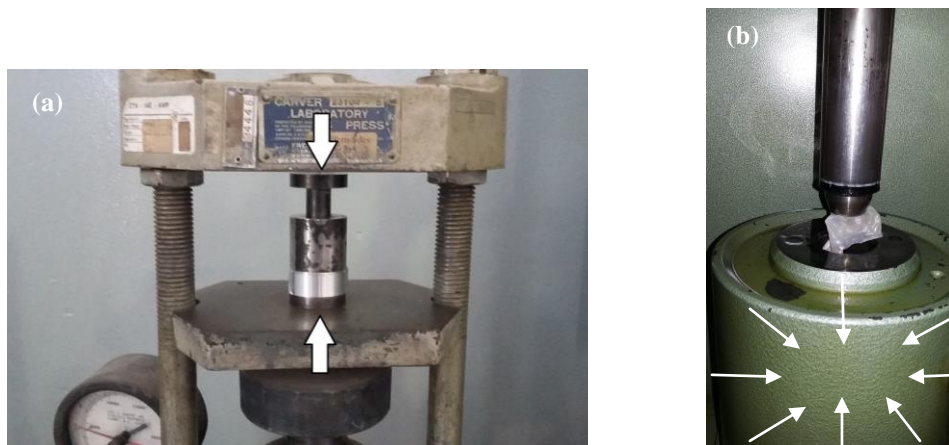


Figura 2: (a) Prensa uniaxial (setas mostram sentido da pressão aplicada) e (b) as amostras encapsuladas presas ao pistão e inseridas na câmara de compressão da prensa isostática (setas mostram sentido da pressão aplicada).

2.3.3. Ensaio de determinação de massa específica aparente

No processo de determinação de massa específica, as amostras são colocadas em um béquer com água destilada e levadas para ferver em temperatura de 250°C por 2 h. Passado esse período, o béquer é colocado em uma superfície fria para que a temperatura dentro do mesmo se iguale a temperatura externa. Ao lado do béquer com as amostras, coloca-se um outro recipiente de vidro com água destilada durante 1 h para que as temperaturas se aproximem. Após esse processo verifica-se a temperatura da água do recipiente de vidro com um termômetro. Utilizando essa temperatura, determina-se a densidade da água em uma tabela (7). O recipiente de vidro com água destilada é colocado dentro da balança analítica

(Shimadzu) e a amostra é colocada em um suporte e imersa na água do recipiente. Então é feita a leitura da massa da amostra imersa. Após esse processo a amostra é retirada do recipiente e colocada sobre um pano úmido para retirada do excesso de água superficial. Após esse processo a amostra é colocada no suporte e sua massa é verificada. Retirada do suporte a amostra úmida é levada para a estufa onde fica por mais ou menos 30 min para secagem. Depois é levada dentro de um dessecador até a balança para ser verificada massa da amostra seca.

Com os valores das massas da amostra utiliza-se a fórmula:

$\rho = [(m_s)/\mu - m_i] \times \rho_l$, onde: ρ =massa específica da amostra; ρ_l = massa específica da água; m_s = massa da amostra seca; μ = massa da amostra úmida e m_i = massa da amostra imersa

2.3.4. Embutimento

O embutimento facilita o manuseio de peças pequenas, evita que corpos de prova com arestas rasguem a lixa e o pano de polimento e também evita o abaulamento dos corpos de prova durante o polimento. Para o embutimento das amostras foi colocado três colheres (para cada amostra) do medidor de baquelite dentro da embutidora, fechou-se o compartimento e ligou o equipamento mantendo a pressão em 1000 Psi, até a temperatura dentro da embutidora chegar a 120°C. O tempo total de um embutimento é mais ou menos de 25 min.

2.3.5. Polimento

As amostras embutidas passaram pelo processo de desbaste, para obter uma superfície plana. As amostras foram desbastadas em lixas de nº 400, 500 e 1200 respectivamente, mudando de direção a cada troca de lixa até desaparecerem os traços da lixa anterior. Após esse processo vem o polimento, que consiste na obtenção de uma superfície lisa, que foi observada em microscópio óptico. Nessa etapa utilizou-se o pano de polimento com a pasta diamantada de 3 μ m que foi fixado na politriz mecânica manual e por um período de 2 horas de polimento para cada amostra. Na sequência o pano de polimento com a pasta diamantada de 3 μ m foi substituído pelo pano de polimento com a pasta diamantada de 1 μ m e cada amostra foi polida durante 2 horas.

2.3.6. Microdureza

Consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da amostra pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração. A medida da dureza do material ou da dureza superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio de dureza realizado. Método semelhante ao ensaio de dureza Brinell, já que também relaciona carga com a área superficial da impressão. O penetrador padronizado é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de 136° entre faces opostas. Este ângulo foi escolhido em função de sua proximidade com o ângulo formado no ensaio Brinell entre duas linhas tangentes às bordas da impressão e que partem do fundo desta impressão. Devido à forma do penetrador, esse teste é também conhecido como teste de dureza de pirâmide de diamante. A forma de impressão é a de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste; a média dessas duas medidas utilizadas para a determinação da dureza Vickers é dada pela seguinte expressão:

$$HV = [0,102 \times 2 \times P \times \sin(\alpha/2)] / d^2 = 0,189 \times P / d^2;$$

onde: P= carga (N); d= comprimento da diagonal da impressão (mm) e $\alpha = 136^\circ$.

O equipamento é calibrado com a fórmula acima e fornece o valor da dureza. Nesse caso foram efetuadas cinco medidas para cada amostra, utilizando uma carga de 200 KgF (8).

2.3.7. MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura permite a visualização de superfícies (polidas ou rugosas) de amostras com grande profundidade de campo e resolução. Os sinais mais utilizados para a formação de imagens são os secundários e os retroespalhados (9). Neste trabalho, foram feitas micrografias do pó de minério de ilmenita fornecida pela INB, pó de ilmenita moída e da superfície fraturada, ilmenita sinterizada à 1100°C e 1350°C, utilizando o módulo de elétrons secundários. Os pós foram fixados nos suportes de amostras com o auxílio da cola de prata e os materiais sinterizados, com a fita dupla face de carbono. As amostras foram recobertas com camada condutora para melhor análise.

2.3.8. TGA- Análise Termogravimétrica

O ensaio de TGA verifica a perda ou ganho de massa da amostra com o aumento da temperatura. O material (pó de ilmenita) foi colocado em um porta amostra de platina (12 mg

de pó de ilmenita), levado ao equipamento e realizado o ensaio com temperatura inicial de 25°C e elevada a 1000°C com taxa de aquecimento de 10 min/ °C em ar como atmosfera.

2.3.9. FRX- Espectrometria de Fluorescência de Raios X

O ensaio de FRX realizado neste trabalho foi por espectrometria por dispersão de comprimento de ondas (WDS). Este é um método de análise dos elementos químicos, baseado na medição dos comprimentos de onda e intensidade de suas linhas características de raios X (10). A análise foi semiquantitativa e o tubo emissor de raios X foi o de ródio.

2.4. DRX- Difractometria de Raios X

O ensaio de DRX consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um plano cristalino, gerando uma interferência construtiva (11). O tubo emissor é de cobre com filtro de níquel. Os picos difratados foram analisados pelo método de Hanawalt (a determinação dos três maiores picos) e comparados com as fichas dos padrões do JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Centre for Diffraction Data), sabendo-se que os elementos de maior concentração determinados por FRX são o Fe e Ti, e estão na forma de óxido. As fases foram também conferidas pelo diagrama de fases do sistema Fe_2O_3 e TiO_2 .

3. Resultados

Na primeira parte do trabalho foi realizado o ensaio de FRX com amostra compactada do pó moído de ilmenita que apresentou 55,54% de TiO_2 , 38,87% de Fe_2O_3 , 2,54% de Al_2O_3 e outros óxidos cerâmicos em menor porcentagem.

O gráfico de TGA apresentado abaixo (Figura 3) mostra que o material teve maior perda de massa entre 25°C e 600°C e depois se estabilizou até a temperatura final de ensaio (1000°C). Após a sinterização convencional com taxa de aquecimento 10°C/ min e patamar de 1 hora, as amostras foram analisadas. Na Tabela 1, encontram-se os dados da amostra sinterizada de ilmenita. A amostra sinterizada a 1350°C teve maior retração, apresentando melhor resultado de massa específica e microdureza, sendo que a perda de massa foi um pouco maior.

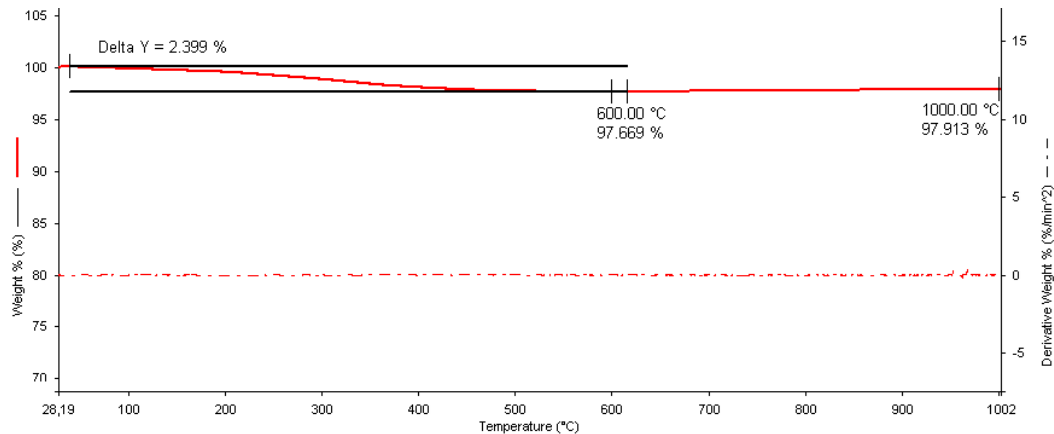


Figura 3: Gráfico gerado pelo ensaio de TGA.

Tabela 1: Resultado de retração linear e volumétrica, massa específica das amostras, microdureza Vickers e perda de massa.

Amostra Sinterizada	Retração linear (%)	Retração volumétrica (%)	Massa específica (g/mm ³)	Microdureza Vickers (HV)	Perda de massa (%)
1100°C	1,66	4,47	2,9587	158 +/- 5	3,57
1350°C	10,55	27,79	3,9558	472 +/- 31	3,94

Os difratogramas abaixo mostram as fases que compõem o minério de ilmenita (Figura 4) e a ilmenita sinterizada á 1350°C e 1100°C (Figura 5).

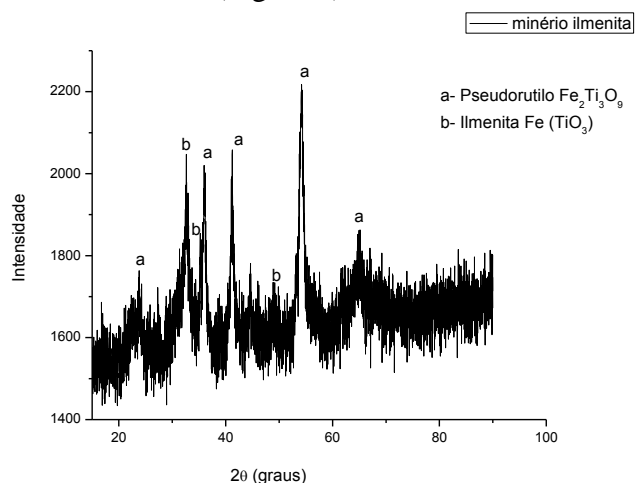


Figura 4: Difratograma do pó moído de minério de ilmenita. Fichas JCPDS-ICDD: Imenita (01-075-0519) e Pseudorutile (00-047-1777).

A Figura 6 mostra as micrografias de MEV do material estudado. O pó de minério de ilmenita contém partículas maiores, na ordem de 100 µm, mais dispersos e mais difíceis de serem compactados, enquanto o pó moído o tamanho das partículas é menor, da ordem de 1

μm , as partículas ficam mais facilmente aglomeradas e a assim facilitando compactação do pó. Na amostra fraturada sinterizada á 1100°C os poros são mais abertos e os grãos são equiaxiados, enquanto a amostra fraturada e sinterizada a 1350°C apresenta poros mais fechados e os grãos mais facetados.

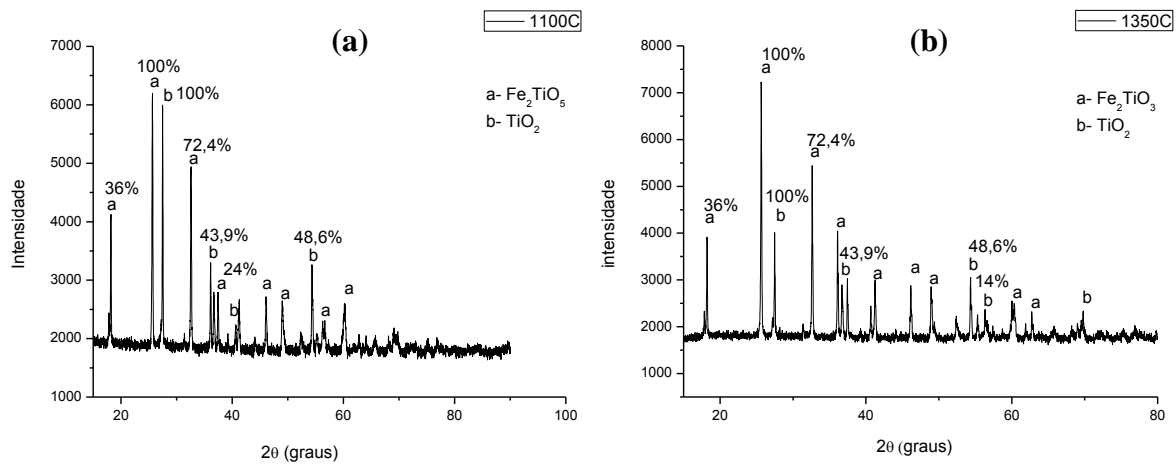


Figura 5: Difratomogramas das amostra de ilmenita sinterizadas: (a) 1100°C e (b) 1350°C . Fichas JCPDS-ICDD: Rutilo (01-076-0649) e Pseudobrookita (01-073-1631).

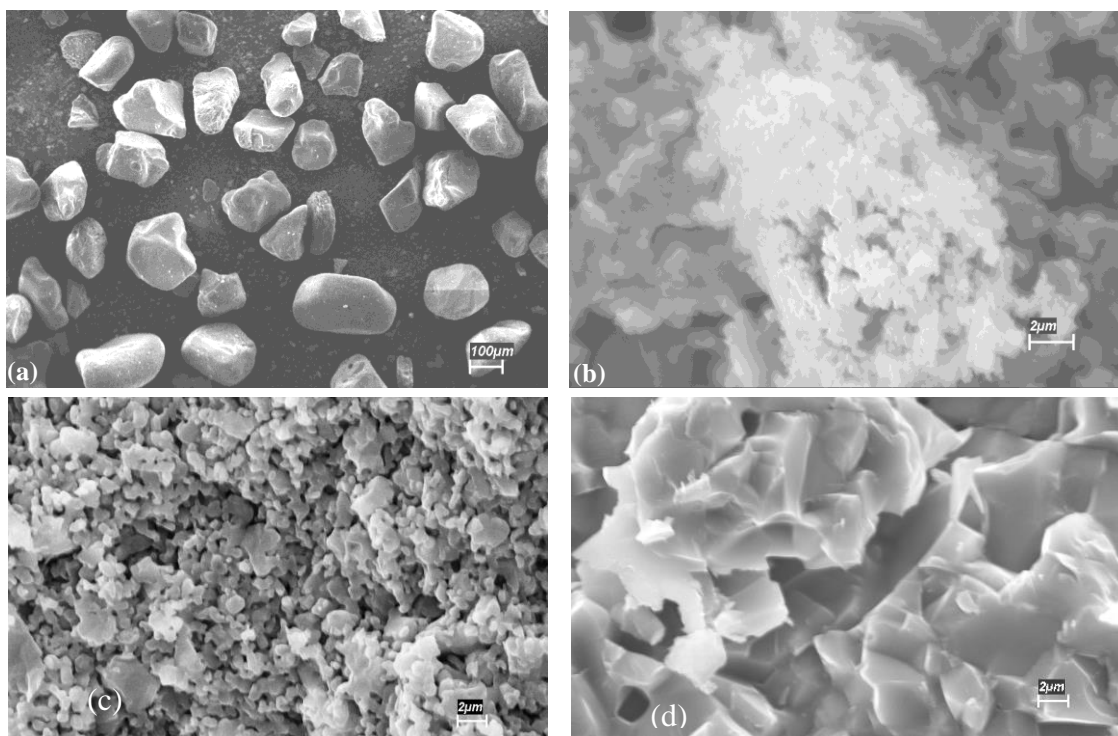


Figura 6: – Micrografias de MEV – Pó de minério de ilmenita: (a) como fornecido pela INB e (b) após moagem (cor branca: o pó moído e ao fundo em cinza: a cola de prata). Amostras sinterizadas, superfície fraturada: (c) 1100°C ; (d) 1350°C .

4. Conclusões

A de preparação de amostra em pó depende do tipo de ensaio e do tipo do material a ser analisado. Para DRX, a amostra pode ser prensada manualmente no próprio suporte de amostra, pois a superfície exposta para o ensaio está voltada para cima. Para FRX, a amostra precisa de prensa uniaxial, pois a superfície da amostra exposta é voltada para baixo, e dependendo do material é preciso uso de aditivo ligante. A escolha do minério de ilmenita foi bastante produtivo para o estudo técnicas de processamento de pós cerâmicos para caracterização de materiais. Fazer a sinterização foi importante para estudar os métodos de preparação de amostras (em pó ou é volumétrica) e a temperatura influencia os resultados.

5. Divulgação dos Resultados

Os resultados serão submetidos para apresentação em congressos da área, podendo também ser proposto para publicação em revistas.

Referências

- (1). SILVA, A.G.P. Propriedades Mecânicas. In: _____ **Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos**. [S.l.:s.n] p.143-171 (apostila). Disponível em <aulaseagps.infp/ceramicos1/CAPITULOVIVF.pdf> Acesso 22 Janeiro 2015.
- (2). VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo-Edgard Blucher, 1973; p.109-207.
- (3). GUERREIRO, M. L. **Estudo da dissociação da ilmenita natural induzida por mecanossíntese e tratamentos térmicos**. 2006. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- (4). CÂMARA, R. de C. Extração do óxido de titânio de ilmenita sem a geração de resíduos tóxicos. **Fórum ambiental da Alta Paulista**, v. 7, n. 1, p. 58-61, 2011.
- (5). BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. de. Minerais de titânio. In:_____. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. ParteII. Cap. 31. P.655-676;
- (6). MOREIRA, J. P.; SILVA, O. M. M. **Prensa isostática**. 2007. Procedimento Interno.
- (7). ROCHA, R. M. da; PETRONI, S. L. **Ensaio de determinação de massa específica aparente: Balança Shimadzu e kit de densidade SMK-401**. 2014. Procedimento Interno.
- (8). GARCIA, A; SPIM, J. A; SANTOS. C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro-LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A., 2000; p.80-86.
- (9). MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro- E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- (10). BERTIN, E. P. **Principles and practice of X- ray spectrometric analysis**. New York- Plenum Press, 1970.(11). PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: Microestrutura, propriedades**. São Paulo- Hemus Editora LTDA, 1997.