

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Caracterização e Processamento de Materiais
(Mulita e Cordierita)

Bolsista: Thales de Abreu Costa

Orientador(a): Dr. Francisco Piorino Neto

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

Resumo

Foram selecionados para estudo dois tipos de materiais cerâmicos que visam ser aplicados em radomes de foguetes: a Mulita e a Cordierita. A rota de preparação consistiu na mistura dos pós constituintes em proporções adequadas para que se obtenha cada um dos materiais propostos, para este estudo. Esta mistura foi então prensada em forma de barrinhas e pastilhas para as devidas caracterizações. Dois tipos de prensagem foram avaliados neste trabalho, a uniaxial e a isostática. Inicialmente foi feito um estudo da temperatura de sinterização para otimização do material obtido, em termos de sua densificação. Foram medidas a densidade geométrica e a densidade utilizando o método de Arquimedes. As amostras foram então caracterizadas em função da sua massa específica e também da sua dureza. A difração de raio-X foi utilizada para avaliar e identificar as fases presentes em cada temperatura de sinterização. A fase Mulita foi identificada a partir da temperatura de 1650 °C e a fase Cordierita teve início a 1350 °C. Os melhores valores de massa específica foram obtidos, respectivamente, 3,06 g/cm³ para a Mulita sinterizada a 1650 °C e 2,559 g/cm³ para a Cordierita obtida a 1350 °C. A tensão de fratura foi obtida através do ensaio de flexão em 4 pontos. Os melhores valores encontrados para cada material foram de 60,0 MPa para a Mulita e 43,0 MPa para a Cordierita. A dureza foi de 1301,0 HV para a Mulita e 1161,83 HV para a Cordierita. Sinterizadas respectivamente a 1650 °C e 1350 °C.

1. Introdução

A **MULITA** (3Al₂O₃2SiO₂). É um alumino-silicato encontrado na ilha de Mull (Escócia). Devido às suas excelentes propriedades físicas, estabilidade química, baixa constante dielétrica e baixo coeficiente de expansão térmica, tem potencial para aplicação em diferentes setores sendo esta a motivação para o seu constante desenvolvimento. A mulita é rara na

natureza e seus depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas. Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente através de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições. Quase todos esses processos resultam em uma mulita com uma fase vítrea presente.

A **CORDIERITA** ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) é um vitro-cerâmico, ou seja, um material policristalino produto da cristalização controlada de vidros, e se diferem das cerâmicas convencionais, pela “ausência” de poros, e grãos muito pequenos. Tem um grande leque de aplicações em setores como: na indústria de microeletrônica, nas fundições, em equipamentos térmicos e, mais recentemente, na produção de membranas. Esta versatilidade de aplicações deve-se a várias características intrínsecas à Cordierita sintética, como: baixa constante dielétrica, alta resistividade, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência ao choque térmico, elevada estabilidade térmica e química e boas propriedades mecânicas.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação em radomes de veículos aeroespaciais. Radome corresponde a um invólucro que protege o radar ou uma antena contra a ação de intemperes e impactos físicos e/ou térmicos com um mínimo de perdas para o sistema eletromagnético.

2. Material e métodos

A rota de preparação dos materiais em desenvolvimento neste trabalho foram o de mistura de pós precursores, a compactação uniaxial e isostática e a sinterização em diferentes temperaturas. A Mulita foi preparada pela mistura de 42 % de alumina (CT-3000), 53 % de caulim e 5 % de água. A Cordierita provém da mistura de 13,78 % de óxido de magnésio, 34,86 % de alumina e 51,36 % de óxido de silício. A moagem/mistura feita em moinho de bolas (durante 1 hora) foi posteriormente seca em estufa, macerada e peneirada para facilitar a compactação. A compactação dos pós foi feita em dois tipos de matrizes: uma para formação de corpos de prova cilíndricos (pastilhas) e outra para corpos de prova em forma de barrinhas.

A prensagem uniaxial é feita com a pressão de 40 MPa, utilizando uma prensa tipo macaco hidráulico (prensa Carver Laboratory Press). Para a prensagem isostática é realizada com 300 MPa em amostras previamente compactadas uniaxialmente para que tenham a geometria necessária às diferentes caracterizações.

A densidade a verde foi medida após o processo de compactação para avaliar-se a contração final das amostras em função da temperatura de sinterização e também do tipo de prensagem. Esta medida é feita com base nas dimensões das amostras para determinação do seu volume (v) e da massa (m) da amostra $\rho_g = m/v$ (g/cm³). As amostras de Mulita foram sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1550, 1600 e 1650 °C. As amostras de Cordierita foram sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400 °C. A taxa de sinterização utilizada foi de 10 °C/min (com patamar de 1 hora) para ambas as amostras. Após a sinterização foram medidas a densidade geométrica e a densidade pelo método de Arquimedes, para comparação com a densidade geométrica das amostras à verde. Para as medidas de densidade pelo método de Arquimedes foi utilizada uma balança analítica Shimadzu modelo AUW220.

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para caracterizar o desenvolvimento das fases em função da temperatura de sinterização. Pastilhas foram utilizadas nestas avaliações.

Para as medidas de dureza, as amostras foram embutidas e submetidas ao procedimento de preparação metalográfica que consiste em lixar as amostras utilizando uma sequência de lixas com diferentes granulometrias (a cada etapa menores) de forma a diminuir os tamanhos e quantidades de riscos e imperfeições nas amostras. A mesma sequência é feita com diferentes tamanhos de grãos abrasivos (pasta de diamante) para obtenção de uma superfície polida que permita a observação e medida das impressões feitas pelo durometro. A dureza avaliada neste trabalho foi a Vickers utilizando um durômetro Digital Microhardness Tester FM com carga de 500 gramas.

A tensão de ruptura foi obtida pelo ensaio de flexão em 4 pontos utilizando uma máquina Universal de Ensaio da Marca INSTRON - MODELO 4301, As amostras para esta avaliação tinham a geometria de barrinhas de acordo com os procedimentos para esta avaliação. Foram

ensaiadas em flexão somente amostras preparadas de acordo com as melhores condições de densificação definidas pelas medidas de densidade e também da dureza.

Outra avaliação importante tendo em vista as aplicações a que o estudo em que este trabalho se insere, foi a resistência ao choque térmico. Desta forma amostras de Mulita e de Cordierita foram submetidas a um diferencial de temperatura na seguinte sequencia: 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 °C. As amostras forma aquecidas até a temperatura desejada e imediatamente imersas em água na temperatura de zero grau.

3. Resultados

As Figuras 11 a 12 correspondem às variações nos difratogramas da Mulita e Cordierita, respectivamente, em função da temperatura de sinterização.

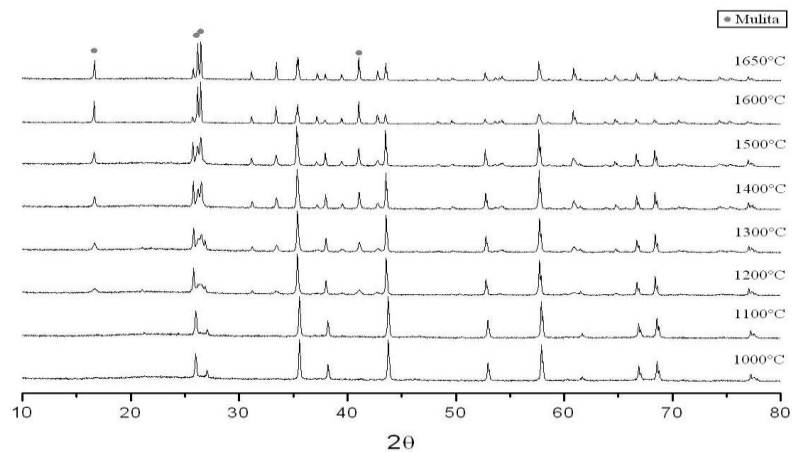


Figura 1 - Difratograma da Mulita

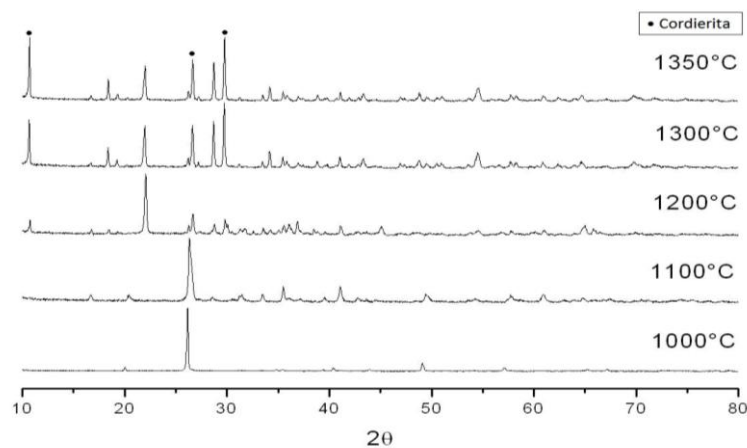


Figura 2 - Difratograma da Cordierita

Tendo como referência a densidade teórica da Mulita (de 3,15 g/cm³) e da Cordierita (de 2,60 g/cm³) as medidas da densidade geométrica das amostras à verde de Mulita e Cordierita que passaram submetidas à prensagem uniaxial equivale a 1,83 g/cm³ e 1,85 g/cm³, respectivamente. Quando submetidas a prensagem isostática os valores obtidos foram respectivamente 1,96 g/cm³ e 2,24 g/cm³, respectivamente.

A sequência de 1, 2, 3 e 4 apresentam os valores de densidade geométrica para as amostras de Mulita e Cordierita prensadas uniaxialmente e isostaticamente, após sinterização.

Onde: T = temperatura de sinterização (°C); ρ = densidade da amostra (g/cm³); % = percentagem da densidade obtida relativa à densidade teórica

TABELA 1: Densidade - Mulita uniaxial.

Mulita uniaxial		
T	ρ	%
1000	-	-
1100	-	-
1200	1,828	57,91
1300	2,050	64,95
1400	2,276	72,12
1500	2,322	73,58
1550	2,331	73,85
1600	2,487	78,80
1650	2,797	88,61

TABELA 2: Densidade - Mulita isostática.

Mulita isostática		
T	ρ	%
1000	-	-
1100	-	-
1200	-	-
1300	2,581	81,79
1400	2,719	86,14
1500	2,834	89,78
1550	2,883	91,34
1600	2,904	92,00
1650	2,944	93,27

TABELA 3: Densidade - cordierita uniaxial.

Cordierita uniaxial		
T	ρ	%
1000	1,742	67,01
1050	1,753	67,42
1100	1,762	67,77
1150	1,889	72,64
1200	2,002	76,99
1250	2,027	77,96
1300	2,031	78,13
1350	2,041	78,51
1400	2,035	78,25

TABELA 4: Densidade - cordierita isostática.

Cordierita isostática		
T	ρ	%
1000	2,097	80,64
1050	2,135	82,10
1100	2,167	83,35
1150	2,297	88,36
1200	2,303	88,56
1250	2,306	88,71
1300	2,349	90,36
1350	2,446	94,08
1400	2,354	90,52

As tabelas 5, 6, 7 e 8 apresentam os valores de Densidade obtidos pelo Método de Arquimedes das amostras após a sinterização.

TABELA 5: Densidade - mulita uniaxial.

Mulita uniaxial		
T	ρ	%
1000	1,741	55,18
1100	1,765	55,92
1200	1,885	59,74
1300	2,154	68,24
1400	2,375	75,26
1500	2,399	76,00
1550	2,425	76,84
1600	2,702	85,62
1650	2,923	92,62

TABELA 6: Densidade - mulita isostatica.

Mulita isostática		
T	ρ	%
1000	-	-
1100	-	-
1200	-	-
1300	2,644	83,78
1400	2,798	88,65
1500	2,811	89,07
1550	2,871	90,96
1600	2,969	94,06
1650	3,06	96,80

TABELA 7: Densidade - cordierita uniaxial.

Cordierita uniaxial		
T	ρ	%
1000	1,756	67,55
1050	1,774	68,22
1100	1,779	68,41
1150	1,915	73,66
1200	2,058	79,16
1250	2,063	79,36
1300	2,103	80,87
1350	2,111	81,19
1400	2,108	81,08

TABELA 8: Densidade - cordierita isostatica.

Cordierita isostática		
T	ρ	%
1000	2,200	84,63
1050	2,204	84,79
1100	2,260	86,93
1150	2,380	91,53
1200	2,421	93,13
1250	2,432	93,54
1300	2,469	94,97
1350	2,559	98,44
1400	2,490	95,77

A contração final das amostras também foram avaliadas e estão apresentadas nas tabelas 9 e 10.

TABELA 9: Porcentagem de contração da mulita.

MÉTODO	COMPARAÇÃO	CONTRAÇÃO
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem isostática a verde	6,64 %
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem uniaxial e sinterizada a 1650 °C	16,61 %
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem isostática e sinterizada a 1650 °C	17,78 %
Prensagem isostática a verde	Prensagem uniaxial e sinterizada a 1650 °C	10,67 %
Prensagem isostática a verde	Prensagem isostática e sinterizada a 1650 °C	11,61 %

TABELA 10: Porcentagem de contração da cordierita.

MÉTODO	COMPARAÇÃO	CONTRAÇÃO
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem isostática a verde	7,27 %
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem uniaxial e sinterizada a 1350 °C	10,54 %
Prensagem uniaxial a verde	Prensagem isostática e sinterizada a 1350 °C	15,27 %
Prensagem isostática a verde	Prensagem uniaxial e sinterizada a 1350 °C	3,53 %
Prensagem isostática a verde	Prensagem isostática e sinterizada a 1350 °C	8,63 %

As tabelas 11 e 12 apresentam, respectivamente, os valores de dureza obtidos para Mulita e para Cordierita.

TABELA 11: Valores de dureza - Mulita.

T (°C) de sinterização	Dureza uniaxial (HV)	Dureza isostática (HV)
1000	-	-
1100	-	-
1200	-	-
1300	-	557,90
1400	-	726,03
1500	282,80	760,43
1550	421,97	893,97
1600	541,63	1100,67
1650	981,85	1301,10

TABELA 12: Valores de dureza - Cordierita.

T (°C) de sinterização	Dureza uniaxial (HV)	Dureza isostática (HV)
1000	-	101,50
1050	-	140,17
1100	-	163,07
1150	-	291,73
1200	243,90	599,97
1250	336,03	678,23
1300	730,57	911,87
1350	1012,60	1161,83
1400	995,47	1036,33

As tabelas 13 e 14 apresentam os valores obtidos para a tensão de ruptura das amostras sinterizadas nas condições otimizadas. Apresentam também a tensão de ruptura após sofrerem o choque térmico, para os dois tipos de materiais em estudo neste trabalho.

TABELA 13: Tensão de ruptura para amostras de Mulita antes e após choque térmico.

Sinterização	Choque Térmico	Variação de Choque Térmico (ΔT)	Tensão de Ruptura (MPa)
1650	NÃO	0	60,56
1650	SIM	100	59,47
1650	SIM	200	56,23
1650	SIM	400	32,37
1650	SIM	600	25,63
1650	SIM	800	19,93
1650	SIM	1000	12,62

TABELA 14: Tensão de ruptura para amostras de Cordierita antes e após choque térmico.

Sinterização	Choque Térmico	Variação de Choque Térmico (ΔT)	Tensão de Ruptura (MPa)
1350	NÃO	0	43,77
1350	SIM	100	42,11
1350	SIM	200	37,82
1350	SIM	400	34,56
1350	SIM	600	29,54
1350	SIM	800	20,91
1350	SIM	1000	16,97

4. Conclusões

Os valores de densidade e de dureza medidos indicam a dependência que estas propriedades têm com relação ao processamento.

Análise por difração de raios X mostrou início da formação da Mulita a partir de 1300 °C com aumento da sua intensidade em 1650 °C. Para a Cordierita a formação tem início em 1300 °C e melhor intensidade a 1350 °C.

Os melhores resultados de densidade foram para amostras de mulita prensadas isostaticamente e sinterizadas a 1650 °C. Também para as amostras de Cordierita os melhores valores foram encontrados para as amostras prensadas isostaticamente. A melhor temperatura de sinterização foi em 1350 °C.

Os melhores valores de dureza tanto para a Mulita como para a Cordierita foram para as amostras prensadas isostaticamente e sinterizadas nas temperaturas otimizadas de cada

material, ou seja, 1650 °C e 1350 °C, respectivamente, e estão de acordo com dados da literatura.

Os valores de tensão de ruptura estão coerentes com os encontrados na literatura. Na avaliação dos danos provocados por choque térmico, as amostras de Mulita apresentaram maior sensibilidade ou mudança brusca de comportamento para o gradiente de 400 °C. Nesta condição a resistência caiu mais de 40%. Para a Cordierita os danos foram aumentando de forma mais contínua e constante sem um ponto de destaque. Os danos da ordem de 40 % só ocorreram para a diferença de 600 °C.

Finalmente, com os parâmetros de sinterização obtidos nesta etapa, amostras serão preparadas para as avaliações eletromagnéticas concernentes a sua aplicação como radome. Deverão ser realizados ensaios em temperaturas elevadas e analisadas a microestrutura para otimização das propriedades eletromagnéticas e também mecânicas, com ênfase a melhoria do comportamento em condição de choque térmico. Devido a problemas durante este período de bolsa algumas metas não foram possíveis de serem alcançadas.

REFERÊNCIAS

MANGELS, J. AND MIKIJELJ, B. - Ceramics Radomes for Tactical Missile Systems, **Ceradyne, inc.**, 2009.

KINGERY, W. D. - Introduction to Ceramics

FRANKILIN WANG, F. Y. - Ceramic Fabrications Process - Treatise on Materials Science and Technology.

SILVÉRIO, GUSTAVO RAMOS. **Obtenção e caracterização de corpos-de-prova cerâmicos visando aplicação em radomes.** São José dos Campos: IAE, 2011. Relatório de Pesquisa.

MATIUZZI, RAQUEL MESQUITA. **Obtenção e caracterização de corpos de prova cerâmicos visando aplicação em radomes.** São José dos Campos: IAE, 2012. Relatório de



Pesquisa.

CiDRA Precision Services. **Mineral hardness conversion chart**. Disponível em: <<http://www.cidraprecisionservices.com/mohs-conversion.html>>. 2012. Acesso em: 05 set. 2014.

Hakki, B. and Coleman, P. - A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**. MTT-8, 1960.

MACHADO, Fábio Braz. **Cordierita**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/nesossilicatos/mulita.HTML>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

MACHADO, Fábio Braz. **Mulita**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/nesossilicatos/mulita.HTML>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

DICIONÁRIO. **Cordierita**. Disponível em: <<http://www.dicionario.pro.br/index.php/Cordierita>>. Acesso em: 02 set. 2014.