



universidade
de aveiro 2019

**Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica**

Luís Filipe Santos
Figueiredo

**Sinterização FLASH como tecnologia
alternativa de sinterização do grés porcelânico**



Luís Filipe Santos
Figueiredo

**Sinterização FLASH como tecnologia alternativa de
sinterização do grés porcelânico**

Relatório de Estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Prof.^a Dra. Ana Maria Oliveira e Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, coorientado pelo Dr. Oleksandr Tkach, Investigador Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e supervisão de estágio na REVIGRES pelo Eng.º Pedro São Marcos.

O júri

presidente

Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
Professor Coordenador, Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos
Professora Associada, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Quero começar por agradecer aos meus orientadores, a professora Ana Senos e Oleksandr Tkach pelo apoio e orientação ao longo dos últimos meses. Quero agradecer também ao meu colega e amigo Ricardo Serrazina que me orientou de forma inexplicável ao longo deste trabalho, sem ele não teria alcançado os resultados que consegui alcançar. Um agradecimento também à minha colega de laboratório Camila Souza que me ajudou em muitas das tarefas e que esteve sempre disponível para o que fosse preciso.

Em seguida quero agradecer à Universidade de Aveiro por me ter recebido tão bem há 5 anos e por me ter proporcionado excelentes condições durante todo o meu ciclo de estudos. A Universidade de Aveiro é e será sempre, sem dúvida, uma das melhores universidades do país.

Depois quero agradecer à empresa Revigrés que me ofereceu um estágio fantástico, na pessoa do Engenheiro Pedro São Marcos, agradecer o apoio, orientação, simpatia, ensinamentos e paciência.

Por fim e mais importante agradecer à minha namorada Ana Filipa que é o meu pilar basilar, minha confidente e melhor amiga. Quero agradecer tudo o que fizestes, fazes e continuarás a fazer por mim. Um agradecimento muito especial aos meus pais, que tanto sacrifício fizeram para me proporcionarem a experiência de estudar na universidade, que me deram uma excelente educação e me fizeram tornar naquilo que sou hoje, a vocês devo tudo. Não podia deixar de agradecer aos meus irmãos Mário, Tiago e Tatiana e toda a restante família pelo apoio e carinho. Por fim e com muito carinho, um agradecimento aos amigos de coração que criei ao longo destes anos, Pedro, Inês, Tatiana, Zé Ricardo e todos os outros que de uma forma ou de outra estiveram do meu lado quando precisei.

Palavras Chave

Grés Porcelânico, Sinterização FLASH, Caracterização, Condutividade elétrica

Resumo

Este trabalho foi realizado no âmbito do estágio curricular, resultado da parceria entre a empresa Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda. e o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC). Este estágio teve como objetivos principais a familiarização com o processo produtivo da empresa e o desenvolvimento da técnica de sinterização FLASH em grés porcelânico.

A sinterização FLASH é uma técnica inovadora, capaz de reduzir o tempo de sinterização de horas para alguns segundos, assim como diminuir significativamente a temperatura de operação. Na sinterização FLASH é combinado um campo e corrente elétrica com temperatura (temperatura de sinterização FLASH, $T_F <$ temperatura convencional de sinterização) para densificar um pó cerâmico em alguns segundos.

Neste trabalho foi estudada a possibilidade de realizar sinterização FLASH numa composição de grés porcelânico, através da aplicação de campo e corrente elétrica direta (CD). Os pós usados foram inicialmente caracterizados ao nível estrutural, morfológico, do comportamento térmico e da compactação. Para avaliar a aplicabilidade da técnica de sinterização FLASH ao grés, foram conduzidos estudos de condutividade elétrica em compactos de pó, utilizando 350 ou 500 V/cm e um limite de corrente de 2 mA/mm². O presente estudo revelou que a aplicação de campo e corrente elétrica CD ao grés porcelânico induz a formação de uma fase vitrificada abundante que se concentra, essencialmente, no ânodo (polo positivo da aplicação do campo elétrico) e uma densificação reduzida e não-uniforme ao longo da amostra. Foram desenhadas diversas estratégias com a finalidade de eliminar a formação de fase líquida em excesso e de aumentar a densificação uniforme da amostra. Estudaram-se, para isso, diversas variáveis do pó e de processamento, tais como a alteração da composição pó, calcinação antes do FLASH a diferentes temperaturas e patamar isotérmico durante o aquecimento, antes da aplicação do campo elétrico. Verificou-se que a variável mais eficaz foi a modificação da composição, tendo-se obtido os melhores resultados para uma amostra com ausência total de feldspatos. A amostra sem fundentes apresentou uma densificação mais elevada e mais uniforme, com um valor médio de densificação de ~89% e menor formação de fase líquida.

Ao longo do estágio curricular foi realizado um estudo energético simplificado e considerando a possível alteração ou adaptação do forno convencional para um forno de sinterização FLASH que resultou em poupanças teóricas de ~53% do consumo energético e aumentos de produção de ~25%.

Keywords

Porcelain Stoneware, FLASH Sintering, Characterization, electric conductivity

Abstract

This work was carried out as part of the curricular internship, the result of a partnership between the company Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda. and the Department of Materials and Ceramics Engineering (DEMaC). This stage had as main objectives the familiarization with the productive process of the company and the development of the FLASH sintering technique in porcelain stoneware.

FLASH sintering is an innovative technique capable of reducing the sintering time from hours to a few seconds as well as significantly lowering the operating temperature. In FLASH sintering, a field and temperature electric current (FLASH sintering temperature, $T_F < \text{conventional sintering temperature}$) are combined to densify a ceramic powder within a few seconds.

In this work we studied the possibility of performing FLASH sintering in a porcelain stoneware composition through field application and direct electric current (DC). The powders used were initially characterized at structural, morphological, thermal and compaction behavior. To evaluate the applicability of the FLASH sintering technique to stoneware, electrical conductivity studies were conducted on powder compacts using 350 or 500 V/cm and a current limit of 2 mA/mm². The present study revealed that the application of DC electric current and field to porcelain stoneware induces the formation of an abundant vitrified phase that concentrates essentially on the anode (positive pole of the electric field application) and a reduced and non-uniform densification at the same time throughout the sample. Several strategies have been designed to eliminate excess liquid phase formation and to increase uniform sample densification. For this purpose, several dust and processing variables were studied, such as the change in the powder composition, calcination before FLASH at different temperatures and isothermal plateau during heating, before the electric field application. The most effective variable was found to be composition modification, and the best results were obtained for a sample with no feldspars. The sample without fluxes presented a higher and more uniform densification, with an average densification value of ~89% and less liquid phase formation.

Throughout the curricular internship a simplified energy study was carried out considering the possible alteration or adaptation of the conventional furnace to a FLASH sintering furnace which resulted in theoretical savings of ~53% of energy consumption and production increases of ~25%.

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas.....	vii
Lista de Símbolos	viii
Capítulo 1	1
1 Introdução.....	3
Capítulo 2	9
2 Revisão de Conceitos Gerais.....	11
2.1 Características do grés porcelânico	11
2.1.1 Matérias-primas cerâmicas	11
2.1.2 Matérias-primas cerâmicas plásticas.....	13
2.1.3 Matérias-primas cerâmicas não-plásticas.....	14
2.1.4 Sinterização convencional de grés porcelânico.....	15
2.2 Sinterização FLASH.....	18
2.2.1 Parâmetros operacionais da sinterização FLASH	19
2.2.2 Estágios e mecanismos da sinterização FLASH	23
2.2.3 Sinterização FLASH de grés porcelânico	25
2.2.4 Aplicação prática da Sinterização FLASH	26
Capítulo 3	29
3 Procedimento Experimental	31
3.1 Preparação de pós com diferentes composições.....	32
3.2 Preparação de compactos.....	34
3.3 Processamentos térmicos e sinterização FLASH	34

3.3.1	Secagem e calcinação	34
3.3.2	Sinterização FLASH/Medidas de condutividade.....	34
3.4	Caracterização dos pós e compactos	36
3.4.1	Difração de raios X.....	36
3.4.2	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	38
3.4.3	Análise térmica dilatométrica	40
3.4.4	Medidas de densidade.....	41
3.4.5	Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.....	41
3.4.6	Área superficial específica.....	42
3.4.7	Tamanho de partículas.....	42
Capítulo 4	43
4	Resultados e Discussão	45
Parte I	45
4.1	Caracterização dos pós	45
4.2	Sinterização FLASH.....	52
Parte II	69
4.3	Estágio na Revigrés	69
4.4	Estudo energético simplificado	70
Capítulo 5	75
5	Conclusão.....	77
Parte I	77
Parte II	77
Capítulo 6	79
6	Trabalhos Futuros.....	81
Referências Bibliográficas	83

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama do processo de fabrico de grés porcelânico (adaptado de [3]).	5
Figura 2 – Esquematização de uma peça com material reciclado na constituição da sua base.	7
Figura 3 – Diagrama ternário argila-feldspato-quartzo da formulação média do grés porcelânico (adaptado de [6]).	12
Figura 4 – Esquematização dos estágios de sinterização na presença de fase líquida (adaptado de [12]).	16
Figura 5 – Esquematização dos três mecanismos de acomodamento dos grãos durante o estágio de solução-reprecipitação: a) achatamento de contacto; b) dissolução dos grãos; c) difusão no estado sólido (adaptado de [12]).	17
Figura 6 – Esquematização do mecanismo de coalescência (adaptado de [12]).	18
Figura 7 – Gráfico de retração linear em função da temperatura do forno, usando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para a Zircónia estabilizada com ítria (3%) (adaptado de [13]).	18
Figura 8 – Esquematização de configurações possíveis para sinterização FLASH: a) amostra suspensa no forno usando dois elétrodos em fio de platina; b) amostra pressionada entre dois elétrodos de platina e mantida sobre uma carga aplicada; c) dispositivo de “FLASH spark plasma sintering” (FSPS) adaptado para sinterização FLASH; d) amostra sem contacto, onde a corrente é transportada através de um plasma (a),b) e c) adaptado de [15] e d) adaptado de [16]).	20
Figura 9 – Diferentes formatos para amostras de sinterização FLASH: a) formato de osso; b) barra; c) cilindros (adaptado de [15]).	21
Figura 10 – Os três estágios da sinterização FLASH analisados em diversos gráficos (adaptado de [20]).	24
Figura 11 – Configuração experimental para sinterização FLASH contínua (adaptado de [25]).	27
Figura 12 – Fotografia do procedimento experimental: a) moinho com bolas de alubite; b) equipamento mecânico.	32
Figura 13 – Fotografia do procedimento experimental: a) travessa cerâmica com barbotina; b) esmagamento manual do material seco.	33
Figura 14 – Fotografia da configuração experimental da moagem do material esmagado.	33

Figura 15 – Fotografia: a) do molde utilizado na prensagem com os acessórios; b) da prensa manual.	34
Figura 16 – Fotografia do forno de Sinterização FLASH localizado no DEMaC.	35
Figura 17 – Configuração experimental da montagem da amostra no forno.	36
Figura 18 – Fotografias da preparação de amostras de pó em fita cola de dupla face: a) atomizado e granulado; b) pós com diferentes composições.	39
Figura 19 – Fotografias dos diferentes equipamentos usados na preparação de amostras para análise em MEV: a) equipamento de montagem em resina; b) polidora; c) equipamento de deposição de carbono em alto vácuo.	39
Figura 20 – Difrátogramas de raios X: a) dos pós atomizado e granulado; b) dos pós com diferentes composições, com variação do teor de feldspatos.	45
Figura 21 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (x150 e x1000) de: a) pó atomizado; b) pó granulado.	47
Figura 22 – Imagens MEV com diferentes ampliações (x150 e x1000) dos diferentes pós moídos: a) 0 % feldspatos; b) 24 % feldspatos; c) 48% feldspatos.	47
Figura 23 – Análise TG da barbotina da Revigrés.	48
Figura 24 – Densidade em verde dos compactos de pó atomizado e granulado em função da pressão de compactação.	49
Figura 25 – Imagens de MEV (x1000) do compacto de pó: a) atomizado; b) granulado. .	50
Figura 26 – Curvas de dilatométrica: a) de compactos de pó granulado prensados a diferentes pressões; b) de compactos de pó atomizado e granulado prensados a 45 MPa.	50
Figura 27 – Curvas de dilatométrica de compactos com diferentes composições.	52
Figura 28 – Amostra de pó atomizado após ensaio de FLASH com campo elétrico de 350 V/cm.	53
Figura 29 – Gráfico de dados de caracterização elétricas obtido no ensaio de FLASH da amostra com um campo elétrico de 350 V/cm.	54
Figura 30 – Amostra de pó atomizado após ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm.	55
Figura 31 – Amostras de pó atomizado após o ensaio de FLASH com diferentes limites de corrente: a) 0,65 mA/mm ² ; b) 10 mA/mm ²	56
Figura 32 – Análise microestrutural após o ensaio de FLASH da amostra 350 V/cm: a) extremidade oposta à fase vítrea; b) região central; c) fase vítrea.	57

Figura 33 – Espectros dispersivos de energia em diferentes pontos das amostras e parte da sua composição em % atômica: a) 350 V/cm; b) 500 V/cm.	57
Figura 34 – Amostra de pó atomizado seca após o ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm.	58
Figura 35 – Amostras de pó atomizado após o ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm que foram previamente calcinadas a: a) 850 °C; b) 900 °C; c) 950 °C.	59
Figura 36 – Gráfico de retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH: a) das amostras do estudo de calcinação; b) dois ensaios realizados na amostra calcinada a 950 °C.	60
Figura 37 – Gráficos de: a) temperatura programada e atingida pela amostra em função do patamar isotérmico; b) densidade inicial e final da amostra em função do tempo de patamar a 1000 °C.	62
Figura 38 – Amostras após o ensaio de FLASH isotérmico a: a) 970 °C; b) 1015 °C; c) 1060 °C.	62
Figura 39 – Gráfico de: a) retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH para diferentes patamares isotérmicos; b) retração antes e após o FLASH nos compactos durante os diferentes patamares isotérmicos.	63
Figura 40 – Amostras de pó com diferentes composições após ensaio de FLASH: a) 0% feldspatos; b) 24% feldspatos; c) 48% feldspatos.	65
Figura 41 – Gráfico de retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH para amostras com diferentes composições.	65
Figura 42 – Análise microestrutural após o ensaio de FLASH nas diferentes regiões das amostras de 0% de feldspatos (a, b, c) e 24% de feldspatos (d, e, f): a) extremidade oposta; b) região central; c) fase vítrea; d) extremidade oposta; e) região central; f) fase vítrea. ...	66
Figura 43 – Amostras após o ensaio de FLASH: a) 5% ZnO e 0% feldspatos; b) 5% ZnO e 48% feldspatos.	67
Figura 44 – Forno industrial SACMI usado no estudo energético.	71
Figura 45 – Gráficos de comparação da sinterização convencional e sinterização FLASH: a) ciclo térmico convencional e novo ciclo em sinterização FLASH; b) Consumo energético cumulativo da sinterização convencional e o equivalente estimado para a sinterização FLASH.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Características técnicas do grés porcelânico segundo as normas ISO [4].	11
Tabela 2 – Identificação dos pós utilizados com composições e processamentos diferentes.	31
Tabela 3 – Parâmetros utilizados para o estudo de dilatomètria.	41
Tabela 4 – Resultados das análises de morfologia das partículas por BET e difração laser.	46
Tabela 5 – Valores obtidos de densidades e retração para diferentes composições.	51
Tabela 6 – Parâmetros dos ensaios de FLASH.....	53
Tabela 7 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após o ensaio de FLASH.	55
Tabela 8 – Valores de retração, perda de massa e densidades das amostras após os ensaios de FLASH no estudo da calcinação de compactos.....	61
Tabela 9 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após os ensaios de FLASH no estudo de patamares isotérmicos.	64
Tabela 10 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após o ensaio de FLASH no estudo da mudança de composição.	66
Tabela 11 – Resumo dos resultados obtidos neste trabalho.	68
Tabela 12 – Características do ciclo de cozedura vulgar na Revigrés.....	71
Tabela 13 – Características no novo ciclo de cozedura por sinterização FLASH.....	72
Tabela 14 – Comparação do consumo energético, tempo de ciclo e peças produzidas.	74

Lista de Abreviaturas

- ATD – Análise Térmica Diferencial;
- ATG – Análise Termogravimétrica;
- BET – Brumauner, Emmest and Teller;
- CA – Corrente alternada;
- CD – Corrente direta;
- CTCV – Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro;
- DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica;
- DRX – Difração de raios X;
- EDE – Espectroscopia de dispersão de energia;
- FAST – Field Assisted Sintering Technology;
- FSPS – FLASH Spark Plasma Sintering;
- LVDT – Transformador Diferencial Variável Linear;
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varrimento;
- SIFIDE – Sistema de Incentivos Fiscais à I&D Empresarial;
- SPS – Spark Plasma Sintering;
- YSZ – Zircónia estabilizada com ítria;
- 3Y-TZP – Zircónia estabilizada com 3% ítria.

Lista de Símbolos

A – Área;

d – Distância interplanar;

D – Diâmetro;

e – Espessura do líquido;

E – Espessura;

E_0 – Campo elétrico inicial;

I – Corrente;

J – Densidade de corrente;

L – Comprimento;

m – Massa;

n – Número inteiro;

P – Potência;

T – Temperatura;

T_F – Temperatura de sinterização FLASH;

V – Voltagem;

W – Largura;

ΔP – Pressão capilar;

θ – Ângulo de incidência;

λ – Comprimento de onda;

ρ_g – Densidade geométrica;

ρ_r – Densidade relativa;

ρ_v – Densidade em verde;

$\Delta L/L_0$ – Diferença relativa de comprimento.

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Vivemos numa sociedade materialista, em que não se olha ao excesso de consumo de energia e matérias-primas. Esta mentalidade tem-se verificado ser inimiga do estado natural do mundo em que existimos. Desta feita, existe a necessidade de procurar modificar processos energeticamente dispendiosos por outros mais ecológicos, substituir materiais sintéticos não degradáveis, por materiais biodegradáveis, entre muitas outras ações que podem minimizar o impacto negativo da produção industrial. A indústria cerâmica apresenta os seus prós e contras, por um lado processa produtos reutilizáveis e com um tempo de vida alargado, no entanto, aquando da produção destes, gasta muita energia devido à temperatura elevada de sinterização dos materiais cerâmicos, tipicamente superior a 1000°C. Portanto existe uma forte aposta na procura e desenvolvimento de novas tecnologias que possam reduzir o consumo de energia nestas indústrias.

O grande desafio no desenvolvimento de novos equipamentos e processos é reduzir a temperatura de processamento destes materiais, no entanto, tem-se mostrado um caminho difícil de percorrer. Existem já algumas técnicas não convencionais de sinterização que se encontram em desenvolvimento, sendo aprofundado neste trabalho a sinterização FLASH que é uma das técnicas com menos limitações em termos de produção (recorrente, p.e. de não ser necessário aplicar pressão externa) e, por isso, com melhores perspetivas para uma futura implementação industrial.

Motivação e objetivos

A sinterização FLASH é uma técnica inovadora, capaz de diminuir custos de produção associados ao consumo de energia e diminuir drasticamente as emissões de gases poluentes. Este potencial de sustentabilidade associado à técnica deve-se ao facto de se mostrar capaz de reduzir o tempo de sinterização de horas para alguns segundos, assim como diminuir significativamente a temperatura de sinterização. Na sinterização FLASH é combinado um campo e corrente elétrica com temperatura (temperatura de sinterização FLASH, $T_F <$ temperatura convencional de sinterização) para densificar um pó cerâmico em alguns segundos. A primeira publicação sobre sinterização FLASH ocorreu em 2010 por Cologna et al. [1].

A literatura disponível acerca da técnica sinterização FLASH aplicada em grés porcelânico é praticamente inexistente. Biesuz et al. [2] publicaram, em 2017, uma abordagem à consolidação de grés porcelânico através da sinterização FLASH. Nesta publicação concluíram que a sinterização FLASH é possível de realizar em grés porcelânico, ou seja, em materiais caracterizados por terem um processo de vitrificação durante a sinterização.

O objetivo mais específico deste trabalho é estudar as possíveis contribuições para aumentar o conhecimento da sinterização FLASH em grés porcelânico, através do estudo dos parâmetros de FLASH em pós provenientes da Revigrés. O segundo objetivo principal é acompanhar as diferentes etapas de processamento na Revigrés e procurar eventuais contributos para melhorias nas diferentes etapas, complementando com contribuições nos projetos de investigação e desenvolvimento. Inclui-se também neste último objetivo um estudo preliminar do impacto energético obtido com uma futura alteração do forno convencional de sinterização presente na empresa, por um forno de sinterização FLASH.

Resumidamente, os objetivos mais específicos deste trabalho são:

- (i) Determinação das condições de FLASH (temperatura, campo e corrente) para o pó atomizado de grés porcelânico da Revigrés;
- (ii) Levantamento de possíveis problemas e/ou complicações na reação de composições complexas como o grés porcelânico, à aplicação de campo elétrico.
- (iii) Investigar o efeito da morfologia do pó na sinterização FLASH, usando um pó granulado produzido por via seca com uma tecnologia recente, em comparação com o pó atomizado comercial da Revigrés;
- (iv) Investigar o efeito da possível alteração da composição atual da pasta da Revigrés no sentido de desenvolver materiais que respondam de forma controlada e conhecida à sinterização por FLASH;
- (v) Estudo preliminar do impacto energético alcançado com a eventual implementação da sinterização FLASH na empresa.

A empresa

A Revigrés é uma empresa especializada em fabrico de pavimentos e revestimentos cerâmicos, principalmente em grés porcelânico. Esta empresa está situada em Barrô, no concelho de Águeda e foi fundada em 1977. Atualmente, a Revigrés exporta cerca de 55% da sua produção, de um total de mais de 3 milhões de m² produzidos anualmente.

A Revigrés apresenta uma produção na sua maioria automatizada, tendo atualmente um volume de produção abaixo da sua capacidade total. Esta possibilidade de aumentar subitamente o volume de produção em casos de aumentos imprevistos de procura, tornam a Revigrés uma empresa versátil e flexível, sendo capaz de se adaptar à demanda dos consumidores.

Processo de fabrico em grés porcelânico na Revigrés

O diagrama presente na figura 1 mostra, sucintamente, o processo produtivo de um pavimento ou revestimento cerâmico (igual para grés porcelânico). Este processo inicia-se no armazém das matérias-primas, onde após a receção (antes do armazenamento), estas são analisadas no laboratório prevenindo futuros problemas no processo produtivo. As análises efetuadas no laboratório são principalmente, o controlo dos resíduos, teste de cor, retração, fusibilidade e distribuição granulométrica. Após aprovada a qualidade da matéria-prima, esta é armazenada. No armazém, as matérias-primas são depois escolhidas e doseadas tendo em conta as características desejadas para o produto final.

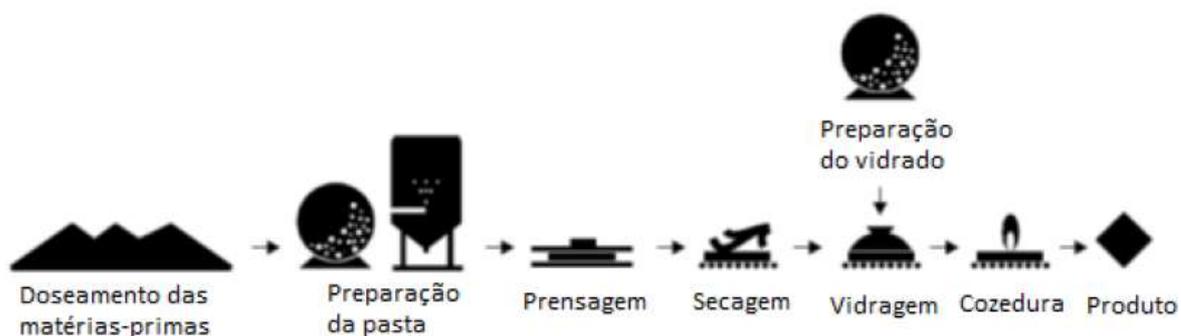


Figura 1 – Diagrama do processo de fabrico de grés porcelânico (adaptado de [3]).

Através de tapetes rolantes, as matérias-primas duras são encaminhadas para moinhos de bolas, onde são moídas por via húmida. Por sua vez, as matérias-primas plásticas

são encaminhadas para um turbo diluidor, onde são diluídas. Na Revigrés existem dois tipos de moinhos, moinhos contínuos e descontínuos. Normalmente os moinhos contínuos são utilizados na produção de grandes séries (praticamente nunca são interrompidos), enquanto para pequenas, são usados os moinhos descontínuos. Depois destes dois processos (moagem de duros e diluição dos plásticos), as suspensões unem-se num tanque onde são misturadas. Neste tanque controlam-se alguns parâmetros como a viscosidade e a densidade, garantindo a otimização dos processos seguintes (atomização, prensagem e sinterização).

De seguida, ocorre a atomização da suspensão, através da pulverização desta numa câmara com fluxos de ar quente. Os diferentes parâmetros variáveis deste processo, devem ser controlados com rigor, de forma a garantir o tamanho e a distribuição média de partícula desejada, que irão ser fundamentais na etapa de compressão (prensagem). O pó atomizado possui uma humidade residual, que geralmente corresponde a cerca de 5%.

O pó atomizado é armazenado em silos e depois transportado para as prensas onde ocorre a conformação por prensagem uniaxial. A Revigrés possui atualmente, na produção de grés porcelânico, seis prensas com gamas de pressão variáveis e que podem chegar a cerca de ~490 MPa. A escolha da prensa a usar é feita tendo em conta o tamanho da peça conformada. Após a prensagem, as peças possuem ainda uma pequena percentagem de humidade e baixa resistência mecânica, pelo que a etapa seguinte é uma secagem a cerca de 150-200 °C, diminuindo a humidade para próximo de 0,5% e aumentando ~70% a resistência mecânica.

A etapa posterior, em algumas peças, é a vidragem. Existem vários tipos de esmaltados e diversas técnicas associadas, dependendo do aspeto visual desejado. Na vidragem comum são utilizadas técnicas de aplicação de vidrados por spray, campânula e/ou vela. Após o vidrado, pode ser feita uma impressão digital que confere diferentes cores, padrões ou até relevo às peças. Sobre esta impressão, pode ainda ser aplicada uma camada de granilha. A granilha aumenta a resistência à brasão e confere uma estética mais atrativa à peça.

De seguida, com a ajuda de empilhadores automatizados, as peças são encaminhadas para a entrada do forno de rolos contínuos, onde serão sinterizadas. As peças provenientes da etapa de vidragem, antes da cozedura, são novamente sujeitas a um curto ciclo (~45 min) de secagem a 200 °C devido à absorção de água presente nos vidrados. O processo de

cozedura atinge temperaturas próximas dos 1200 °C, e o tempo de ciclo pode variar, conforme o tamanho das peças, entre 45 a 75 min. Ao longo do forno existem variações de temperaturas (curvas de aquecimento e arrefecimento) que são adaptadas às características das peças que se encontram a cozer. No final da cozedura algumas das peças são reencaminhadas para a zona de retificação. Em certas séries, a própria camada superior é polida para se obter um brilho semelhante ao das pedras naturais.

A última etapa é a de controlo de qualidade. Nesta secção estão presentes equipamentos e pessoas altamente experientes e qualificadas que irão observar se as peças possuem algum desvio do padrão estabelecido. Os aspetos analisados são os comprimentos das diferentes arestas, espessura, defeitos pontuais na cor ou no próprio relevo, entre outros erros que o operador considere oportuno de assinalar. No final dependendo dos defeitos, as peças são divididas em peças de primeira, segunda ou terceira (pouco frequente) e as peças com defeitos consideráveis são enviadas para a reciclagem (caco).

Ao longo de todo o processo de fabrico, ocorre a reciclagem das peças que sofram qualquer tipo de incidente que as tornem inutilizáveis. O reciclado antes da cozedura é armazenado e novamente incluído na etapa de diluição. No entanto, se as peças a reciclar detêm vidrados e por vezes diferentes composições químicas das que se pretende fabricar, o material reciclado é incluído numa camada intermédia ou na parte inferior, evitando assim problemas de cor ou de composições química indesejadas (Figura 2). O caco é geralmente triturado, reciclado e reincorporado em algumas variedades de peças (sujeitas a vidragem), mas em pequenas quantidades, até ~5%.

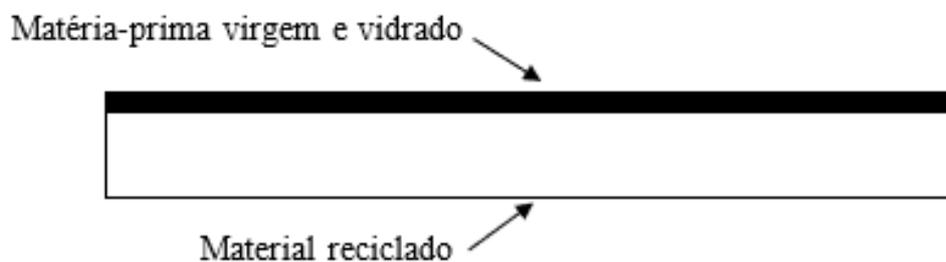


Figura 2 – Esquemática de uma peça com material reciclado na constituição da sua base.

Capítulo 2

Revisão de Conceitos Gerais

2 Revisão de Conceitos Gerais

2.1 Características do grés porcelânico

O grés é um material compacto com impermeabilidade e opacidade elevada. O termo porcelânico provém do facto deste material se assemelhar à porcelana no que toca à resistência mecânica e densidade. A nível estético, o grés porcelânico é desejado pela sua semelhança com pedras naturais (brilho, cores), apresentando melhores características técnicas que estas últimas, como por exemplo maior resistência ao desgaste e fendilhamento, densidade, ausência de defeitos, maior versatilidade nas cores e formatos, preço inferior e maior disponibilidade [4].

O grés porcelânico possui uma absorção de água igual ou inferior a 0,5%. Este baixo nível de absorção torna este material mais resistente ao gelo do que as próprias pedras. Esta baixa absorção deve-se à quase total ausência de porosidade aberta, o que impossibilita a água de penetrar e causar problemas (transformação de fase da água em gelo). O facto de ser um material cozido a altas temperaturas, torna-o mais inerte a ataques químicos ou outros agentes erosivos. Algumas características estabelecidas pelas normas ISO [3] para peças em grés porcelânico estão resumidas na tabela 1.

Tabela 1 – Características técnicas do grés porcelânico segundo as normas ISO [4].

Norma ISO	Característica técnica	Grés porcelânico
ISO 10545-2	Comprimento e largura	$\pm 0,5\%$
ISO 10545-3	Absorção de água	$< 0,5\%$
ISO 10545-4	Resistência à flexão (espessura $\geq 7,5$ mm)	> 2000 N
	Módulo de rutura	> 35 N/mm ³

2.1.1 Matérias-primas cerâmicas

Como já referido anteriormente, a primeira etapa e uma das mais importantes, é a escolha das matérias-primas para a formulação de uma pasta que vai originar uma peça com determinadas características físicas e químicas. Portanto, é relevante caracterizar as

diferentes matérias-primas, por forma a conhecermos a sua composição química e o seu comportamento ao longo do processo produtivo. Desta forma, podemos entender melhor o processamento e as propriedades da peça final. As matérias-primas utilizadas na Revigrés são na sua maioria, de origem portuguesa.

De um modo geral, as matérias-primas são classificadas em plásticas e não plásticas. Dentro das plásticas, inserem-se as diferentes argilas e caulinos, enquanto dentro das não plásticas estão incluídos os fundentes (p.e. feldspatos) e os inertes como a areia.

O grés porcelânico é composto na sua maioria por quartzo, feldspatos e argilas, pelo que a sua composição química pode ser assinalada num sistema ternário argila-feldspato-quartzo (Figura 3). A composição típica de uma pasta para produção de grés porcelânico, inclui: 0-10% de caulinos, 10-20% de argilas, 0-20% de outras argilas pseudo-plásticas, 25-35% de fundentes e 10-15% de inertes [4]. Nesta composição podem ainda ser incluídos (em pequenas quantidades) pigmentos para coloração da pasta ou diversos elementos para aumentar, por exemplo, a resistência mecânica [5].

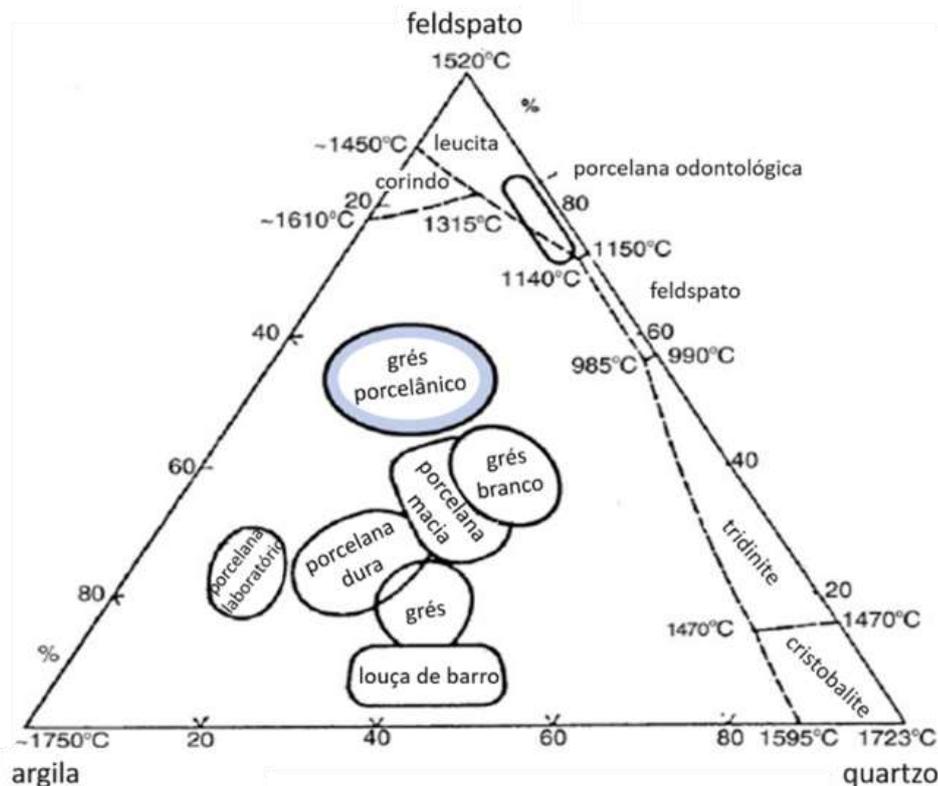


Figura 3 – Diagrama ternário argila-feldspato-quartzo da formulação média do grés porcelânico (adaptado de [6]).

2.1.2 Matérias-primas cerâmicas plásticas

Argilas

As argilas são silicatos, que na presença de água tornam-se moldáveis e endurecem depois da secagem. A presença de argila numa pasta cerâmica garante a plasticidade necessária à peça para a etapa de conformação, conferindo-lhe resistência mecânica em cru e depois de cozida (ação ligante). As argilas têm na sua constituição, geralmente oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio [7]. Estas possuem uma estrutura cristalina lamelar, onde as partículas deslizam umas sobre as outras com a ajuda da água. Uma quantidade de água adequada promove uma boa plasticidade. Outros fatores que afetam esta propriedade são a mineralogia, granulometria, forma das partículas e grau de desfloculação da argila. Existem vários tipos de argilas, que diferem na quantidade e variedade de minerais argilosos e não-argilosos presentes na sua constituição. Neste trabalho apenas serão abordados o caulino, as “ball clays” e as “fire clays” que são as argilas típicas de uma composição de grés porcelânico.

Caulino

O caulino é um mineral argiloso principalmente constituído por caulinite. Após a cozedura, o caulino adquire cor branca. Para além da caulinite, pode ainda possuir na sua composição quartzo, feldspatos, micas e outros minerais em menores quantidades [7]. O caulino deve ser otimizado para se obter uma composição com cerca de 80 a 90% de caulinite. Este tipo de mineral argiloso não deve ser usado sozinho e normalmente faz-se a mistura de no mínimo duas argilas, para garantir uma maior estabilidade da composição, uma vez que se trata de matérias-primas naturais.

“Ball clays”

As argilas “ball clays”, são extremamente plásticas e possuem uma granulometria muito fina (diâmetro de partículas inferior a 1 μm). A elevada plasticidade desta matéria-prima advém da elevada composição em matéria orgânica. Outras características desta argila são o seu poder ligante e no final da cozedura apresenta uma cor creme claro [7].

“fire clays”

As argilas “fire clays”, possuem grande poder refratário, com refratariedade superior a 1500 °C. Após cozedura, estas argilas adquirem uma cor castanho claro.

2.1.3 Matérias-primas cerâmicas não-plásticas

Fundentes

O composto mais usado como fundente é o feldspato, existindo outros menos utilizados como o talco, material reciclado e granito em pó. O objetivo dos fundentes na composição da pasta cerâmica é diminuir a temperatura de cozedura, acelerar o processo de sinterização e produzir as fases líquidas iniciais (menor ponto de fusão do que o dos restantes componentes). Após a etapa de prensagem, ainda estão presentes muitos espaços vazios que devem ser preenchidos. O preenchimento destes poros acontece na cozedura com a fusão progressiva dos fundentes. O excesso de fundentes, ou seja, excesso de fase líquida à temperatura de sinterização, aumenta a probabilidade de aparecimento de defeitos [4].

Feldspatos

Os feldspatos são fundentes que pertencem ao grupo dos silicatos, contendo na sua composição vários elementos provenientes dos minerais quartzo, sódio, potássio, cálcio e lítio. Os feldspatos originam fase líquida próximo dos 1000 °C, que representa uma temperatura inferior à da sinterização do grés porcelânico (1200 °C). Na produção deste grés são normalmente utilizados o feldspato sódico (rico em sódio) e feldspato potássico (rico em potássio) [2].

Areia

A areia é uma matéria-prima considerada inerte e é usada como fonte de sílica. A areia tem como objetivo auxiliar o processo de secagem, diminuir o grau de plasticidade e a retração durante a cozedura da peça. A areia funciona como um esqueleto das peças, ajudando ainda a evitar a sua fissuração. As areias mais usadas para o fabrico de grés porcelânico são as areias de quartzo e as areias feldspáticas.

2.1.4 Sinterização convencional de grés porcelânico

A sinterização é atualmente tema central de imensas investigações, havendo ainda diversas perguntas sem resposta. A complexidade das interações observadas durante o processo e todos os parâmetros variáveis deste, são os principais fatores que levam a uma contínua investigação.

A sinterização corresponde, na prática, à etapa de cozedura do material. O processo de sinterização pode ser visto como um processo térmico onde o principal objetivo é a obtenção de uma forte ligação entre as partículas, atingindo-se um grau elevado de densificação (redução/eliminação da porosidade) com aumento da resistência mecânica das peças e redução/eliminação da absorção de água. A sinterização é realizada a temperaturas inferiores à temperatura de fusão da maioria dos componentes. A microestrutura obtida após a sinterização do material é de extrema importância, uma vez que as propriedades da peça final dependem em larga escala desta. Os parâmetros que devem ser controlados na microestrutura são principalmente o tamanho e forma dos grãos, grau de porosidade e a composição final de fases primárias e eventuais fases secundárias. A composição final de fases típica de um grés porcelânico sinterizado é de ~55-64% fase amorfa, ~20-25% de quartzo e ~12-16% de mulite [4][8][9].

Durante o processo de sinterização, a existência de fundentes com temperatura de fusão inferior à de sinterização vai ocasionar a presença de uma fase líquida. Este processo é caracterizado por três etapas diferentes: estágio inicial, estágio intermédio e estágio final. No estágio inicial existem pequenas variações de tamanho oriundas de algumas mudanças de fases dos compostos presentes (aparecimento da fase líquida) e termina perto dos 1050-1100 °C. O estágio intermédio é caracterizado pela densificação brusca do material (rearranjo dos grãos promovido por efeitos de capilaridade dentro da fase líquida) geralmente ocorrida entre os 1100-1200 °C. Durante o estágio final continua a densificação por solução-precipitação [10].

Durante estes três estágios ocorrem diversas transformações, tais como: decomposição dos minerais “clay”, provenientes das argilas “fire clays” e/ou “ball clays”; fusões parciais de composições eutéticas de feldspato-quartzo; formação da mulite; dissolução do quartzo na fase líquida.

Segundo alguns autores, uma forma de caracterizar os três estágios é: rearranjo das partículas (1º estágio), solução-reprecipitação (2º estágio) e coalescência (3º estágio). Os três estágios encontram-se esquematizados na figura 4.

No estágio de rearranjo de partículas, ocorre o aparecimento de forças capilares que promovem a densificação, sendo a taxa de retração linear dada pela equação 1 [11].

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{\Delta P * e}{D * \eta} \quad \text{Eq. 1}$$

onde $\Delta L/L_0$ corresponde à diferença relativa de comprimento, D é o diâmetro da partícula sólida, e é a espessura do líquido e η é o coeficiente de viscosidade e ΔP a pressão capilar.

No segundo estágio, correspondente à solução-reprecipitação, existe uma dissolução das fases sólidas na fase líquida (solução), seguida de uma precipitação da fase sólida (reprecipitação). Nesta fase, o grau de densificação depende da transferência de matéria através da fase líquida. Neste estágio ocorre ainda a eliminação quase total dos poros.

Durante o estágio de solução-reprecipitação, é o acomodamento dos grãos que leva à eliminação dos poros, tal como podemos verificar na figura 4.

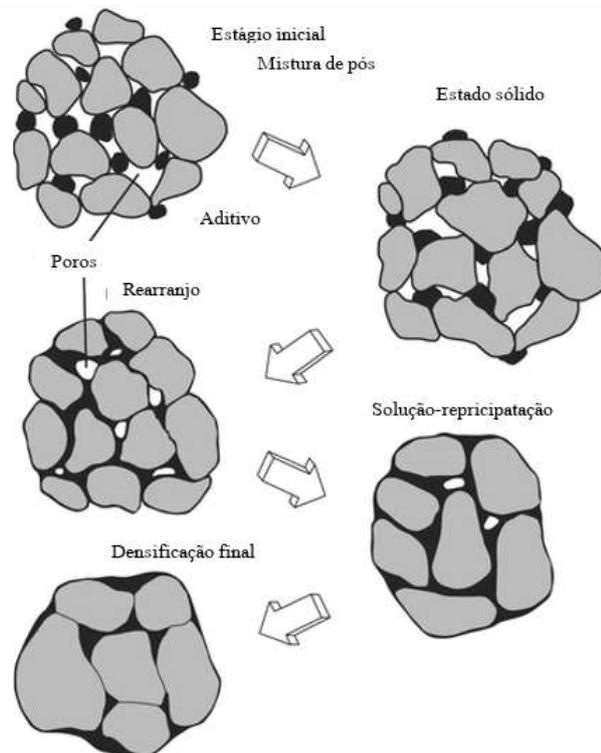


Figura 4 – Esquematização dos estágios de sinterização na presença de fase líquida (adaptado de [12]).

Este acomodamento pode ser realizado através de três mecanismos diferentes (Figura 5).

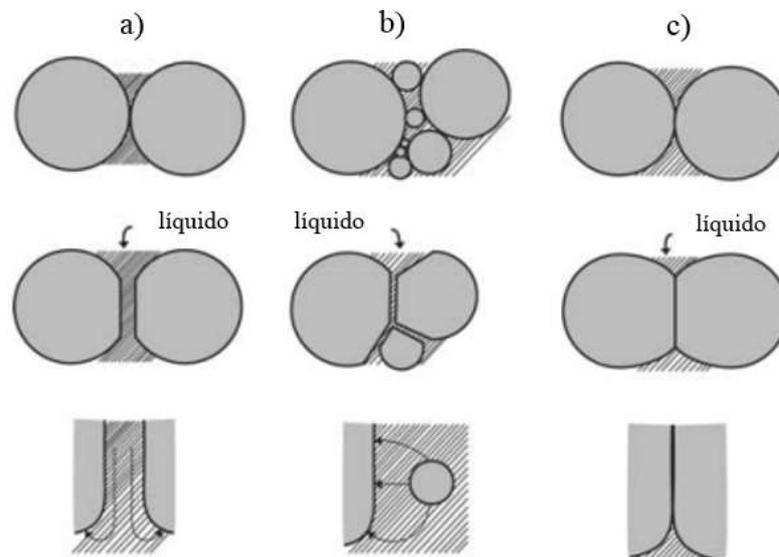


Figura 5 – Esquematisação dos três mecanismos de acomodamento dos grãos durante o estágio de solução-reprecipitação: a) achataamento de contacto; b) dissolução dos grãos; c) difusão no estado sólido (adaptado de [12]).

O primeiro mecanismo (Figura 5a) corresponde ao achataamento do contacto entre partículas, neste mecanismo existe formação de tensões nos pontos de contacto intergranular, devido a forças capilares da fase líquida. Estas forças proporcionam uma dissolução do sólido nesses pontos de contacto (reprecipitação). O segundo mecanismo (Figura 5b) é a dissolução de grãos pequenos e reprecipitação nos grãos maiores. Este mecanismo facilita a eliminação dos poros. O terceiro mecanismo esquematizado (Figura 5c) é o crescimento de um colo (pescoço) devido à difusão no estado sólido de dois grãos [11].

O estágio final da densificação (coalescência) é definido pela união final dos grãos com diferentes tamanhos. Na coalescência ocorre o contacto entre dois grãos de tamanhos diferentes, originando um colo com fronteira de grão, ocorrendo de seguida a migração da fronteira de grão através do grão mais pequeno, formando-se um só grão maior (Figura 6). Os mecanismos presentes neste estágio são semelhantes ao do estágio anterior: difusão no estado sólido, rotação de grãos para eliminação de poros, entre outros.



Figura 6 – Esquemática do mecanismo de coalescência (adaptado de [12]).

2.2 Sinterização FLASH

A sinterização FLASH é uma técnica inovadora de sinterização, onde é combinado um campo e corrente elétrica com temperatura para densificar um pó cerâmico em alguns segundos. Esta técnica não deve ser confundida com uma técnica semelhante que vulgarmente se denomina por SPS (Spark Plasma Sintering) ou FAST (Field Assisted Sintering Technology) que implica a aplicação de pressão externa elevada e valores mais reduzidos de campo elétrico (Figura 7).

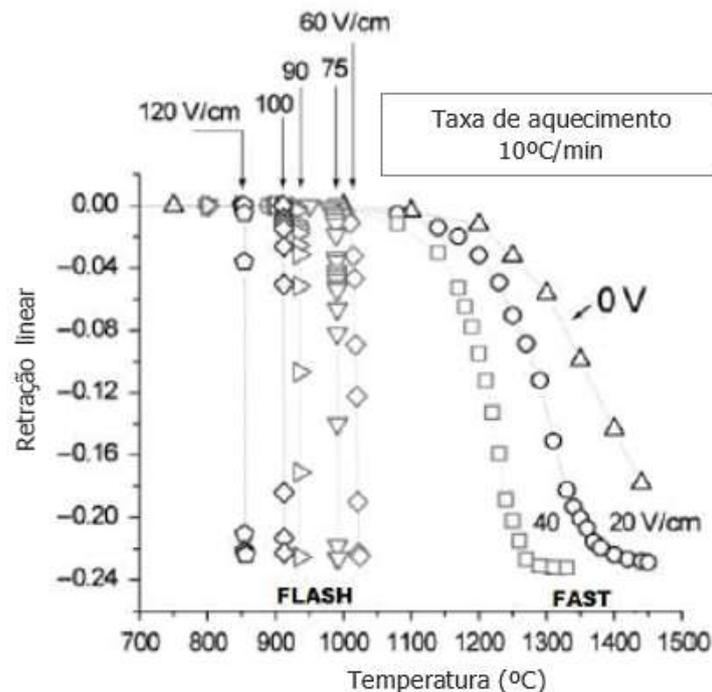


Figura 7 – Gráfico de retração linear em função da temperatura do forno, usando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para a Zircónia estabilizada com ítria (3%) (adaptado de [13]).

A primeira publicação sobre sinterização FLASH ocorreu em 2010 por Cologna et al. [13]. Nesse trabalho é descrita a sinterização de zircónia estabilizada com ítria em poucos segundos. Os autores verificaram que para se obter densificações acima dos 90% para a YSZ,

sem campo elétrico (sinterização convencional), seriam necessárias temperaturas superiores a 1450 °C. No entanto, usando sinterização FLASH, com um campo elétrico de 120 V/cm, obtiveram a mesma densificação a 850 °C e em apenas 60 s. Nos anos seguintes e até à corrente data, uma larga lista de materiais tem sido estudada na utilização de sinterização FLASH.

2.2.1 Parâmetros operacionais da sinterização FLASH

A técnica de sinterização FLASH possui uma série de variáveis que são determinantes nos resultados obtidos. Vários parâmetros iniciais podem influenciar os resultados da sinterização, tais como: características do material a sinterizar (granulometria dos pós, porosidade inicial e não uniformidade da amostra em termos morfológicos e químicos, comportamento elétrico, nomeadamente a condutividade elétrica da amostra), geometria da amostra, campo elétrico, densidade da corrente, tempo de sinterização, atmosfera, composição e configuração dos elétrodos e ciclo de aquecimento.

Os resultados que podem ser obtidos e analisados podem ser, a retração da amostra, parâmetros elétricos (relacionados com os campos e correntes aplicados) e temperatura da amostra durante o ciclo. Esta última variável é extremamente difícil de medir, uma vez que é característico desta técnica um aumento de temperatura local da amostra. A espectroscopia de emissão ótica (disponível em alguns equipamentos) poderá ser uma forma de avaliar a temperatura local da amostra durante o processo [14].

Equipamentos de sinterização FLASH e configurações

De uma forma resumida, o equipamento de sinterização é constituído por um forno de alta temperatura e uma fonte de alimentação que pode ser conectada de diversas formas a uma amostra cerâmica. Para monitorização dos parâmetros descritos anteriormente, são utilizados diversos equipamentos, como por exemplo um LVDT.

Existem atualmente várias configurações que podem ser usadas para montar um equipamento de sinterização FLASH a nível laboratorial. Entre elas destacam-se quatro configurações principais que estão ilustradas na figura 8.

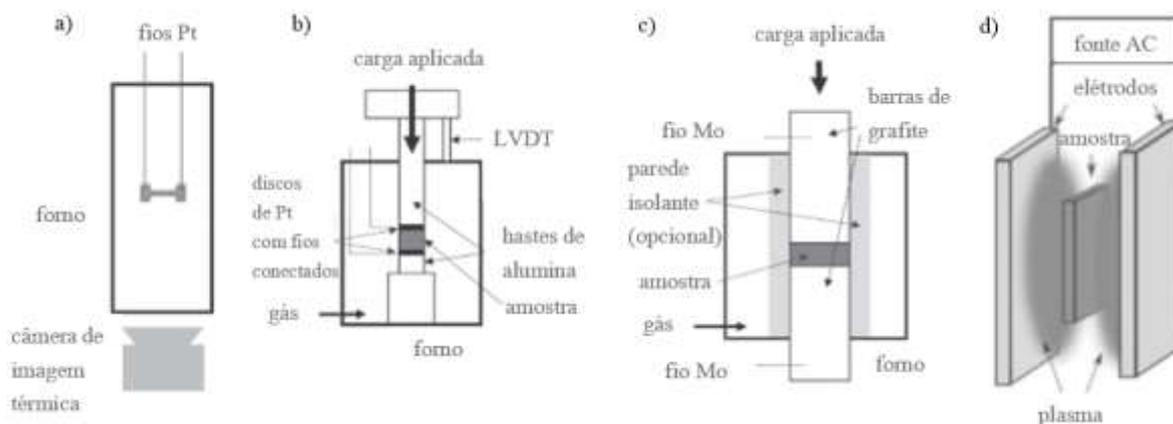


Figura 8 – Esquematização de configurações possíveis para sinterização FLASH: a) amostra suspensa no forno usando dois eléttodos em fio de platina; b) amostra pressionada entre dois eléttodos de platina e mantida sobre uma carga aplicada; c) dispositivo de “FLASH spark plasma sintering” (FSPS) adaptado para sinterização FLASH; d) amostra sem contacto, onde a corrente é transportada através de um plasma (a), b) e c) adaptado de [15] e d) adaptado de [16].

A configuração esquematizada na figura 8 (a) corresponde a um forno tubular vertical, onde uma amostra em forma de osso, do inglês “dog-bone”, é suspensa na horizontal com fios de platina (eléttodos) presos nas suas extremidades. Os fios são presos em dois orifícios da amostra e posteriormente ligados à fonte de alimentação. Na base do forno coloca-se uma câmara de imagem térmica que monitorizará a retração e expansão da amostra [1].

Na figura 8 (b) está representada uma configuração em que a amostra em forma de disco é colocada entre dois eléttodos de platina. Neste caso, existe uma pressão aplicada reduzida, necessária para manter a amostra posicionada em contacto com os eléttodos, no entanto esta carga é significativamente baixa. Para pressionar os eléttodos contra a amostra são utilizadas hastes de alumina. A fonte de alimentação é diretamente ligada aos eléttodos. Outros equipamentos como sensores de deslocamento (LVDT) são usados para monitorizar as variações dimensionais da amostra [15].

A configuração na figura 8 (c) é semelhante ao SPS. O nome dado a esta nova adaptação da SPS foi de “FLASH spark plasma sintering” (FSPS) [17]. A diferença é a ausência de molde de grafite (presente na SPS) e das altas taxas de aquecimento com um forno de indução. Esta configuração também usa pressão para manter o contacto entre a amostra e os eléttodos (grafite) [18]. Nestas experiências não é possível observar a sinterização FLASH (apenas se o forno tiver uma abertura), pelo que a deteção desta é feita

através da observação do pico de corrente e respetiva potência dissipada ou eventuais alterações no deslocamento do molde. Para materiais suscetíveis de contaminações por carbono, é possível colocar folhas metálicas refratárias (Ta, Mo e W) entre a amostra [15].

Na quarta esquematização, na figura 8 (d), está representada uma configuração que funciona com ausência de contacto, onde é utilizado um plasma (entre dois elétrodos) para permitir que a corrente atravesse a amostra. Esta configuração pode ser uma abertura para o FLASH em fornos contínuos, como os usados na empresa Revigrés [16].

Característica das amostras para Sinterização FLASH

As amostras para sinterização FLASH possuem geralmente pequenas dimensões (escala laboratorial) e são prensadas a frio. No entanto, para a configuração usando o aparelho de SPS, a amostra deve possuir resistência suficiente para suportar a carga aplicada. Os formatos principais são em formato de “osso” com secções transversais retangulares (Figura 9a), forma de barra (Figura 9b) e cilindros onde se pode variar o diâmetro e a altura (Figura 9c). O formato mais utilizado é o de geometria cilíndrica, já que o formato de osso não tem utilidade prática (defeitos proporcionados pela geometria da amostra).

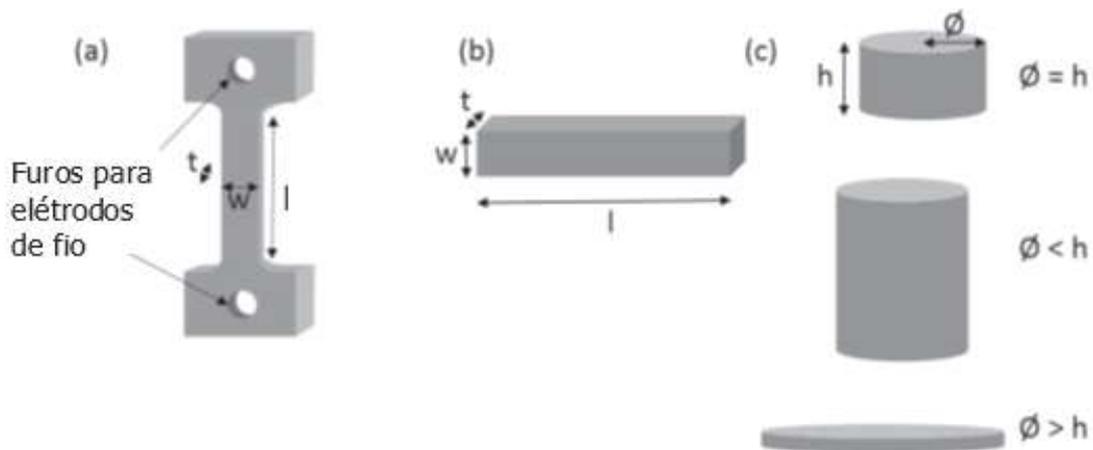


Figura 9 – Diferentes formatos para amostras de sinterização FLASH: a) formato de osso; b) barra; c) cilindros (adaptado de [15]).

Uma das características com maior importância é o grau de homogeneidade da densidade em verde nos corpos prensados, uma vez que esta pode afetar a condutividade elétrica e, por conseguinte, a sinterização.

À semelhança da pequena dimensão das amostras, também a corrente e a tensão fornecidas pela fonte de alimentação são de baixa intensidade. O campo elétrico inicial (E_0) corresponde ao campo elétrico máximo e pode ser calculado com a equação 2:

$$E_0 = \frac{V}{L} \quad \text{Eq. 2}$$

onde o V corresponde à tensão e L é o comprimento da amostra (entre os elétrodos). A densidade de corrente (J) é também dependente das dimensões da amostra e obtida através da equação 3:

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{Eq. 3}$$

onde I é a corrente e A corresponde à área da superfície da amostra em contacto com os elétrodos. Da equação 2 e 3 podemos concluir que para obtermos os melhores resultados possíveis, com maior campo elétrico inicial e densidade de corrente, as dimensões da amostra devem ser o menor possível, pois as potências das fontes de tensão laboratoriais são, geralmente, baixas.

Contacto elétrico

A condutividade elétrica é a propriedade dos materiais que lhes permite conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica corresponde ao movimento ordenado de partículas eletricamente carregadas, que se movimentam num material condutor, quando entre as extremidades deste existe uma diferença de potencial, por outras palavras, a corrente elétrica é a força responsável pelo movimento de eletrões. A diferença de potencial corresponde à falta de eletrões numa das extremidades e ao excesso na outra extremidade, ou seja, a região de carga positiva, zona onde há falta de eletrões, vai atrair os eletrões presentes na zona de carga negativa. A condutividade elétrica pode sofrer algumas alterações quando se faz variar a temperatura do material. Associado ao aumento de temperatura, geralmente ocorrem dois efeitos, que são o aumento da energia cinética dos eletrões, que vai aumentar a densidade de eletrões livres disponíveis para entrar no fenómeno da condução elétrica, ou o aumento da agitação térmica dos átomos, que inversamente, reduz a mobilidade das cargas elétricas.

Atualmente, a maioria dos elétrodos usados nas experiências de sinterização FLASH são de platina (diversos formatos), uma vez que esta possui uma alta temperatura de fusão e excelente condutividade elétrica. Em alguns casos poderá haver necessidade de alterar a

composição dos eletrodos, devido a incompatibilidade de alguns materiais, ou eventualmente para melhorar a condutividade do material [15]. Dependendo da geometria da amostra, existem diversas formas de conectar os eletrodos (Figura 8 e 9).

2.2.2 Estágios e mecanismos da sinterização FLASH

A abordagem inicial, nas primeiras tentativas de sinterização FLASH, foi aumentar gradualmente a temperatura do forno e manter o valor de campo elétrico [13]. Neste caso a sinterização ocorre espontaneamente a uma temperatura (variável) do forno. Esta abordagem apresenta alguns problemas como, por exemplo a instabilidade térmica da amostra, durante o aquecimento contínuo. Porém, atualmente os parâmetros encontram-se melhor definidos, podendo introduzir-se uma etapa isotérmica durante o aquecimento. Através desta abordagem, as experiências realizadas recentemente estabelecem que a sinterização FLASH pode ocorrer após um determinado tempo de incubação a uma dada temperatura [19].

Os estágios da sinterização FLASH, definidos por Jha et al. [20] através da compilação de estudos anteriormente, realizados em experiências isotérmicas de sinterização FLASH de 3Y-TZP, dividem-se em três (Figura 10):

- 1º estágio: corresponde aos momentos anteriores ao fenómeno FLASH, onde a temperatura aumenta no forno. A fonte de alimentação está sob controlo de tensão e a amostra aquece somente por aquecimento fornecido pelo forno. Este estágio tem um tempo de duração variável entre 1 s e várias horas até ao momento em que a amostra se torna suficientemente condutora elétrica.
- 2º estágio: neste estágio ocorre o processo de FLASH mantendo-se constante a temperatura do forno. A fonte de alimentação é alterada do modo de tensão para controlo de corrente e a sinterização ocorre em poucos segundos.
- 3º estágio: a fonte de alimentação encontra-se ainda sob controlo de corrente, mantendo-se o estado de FLASH na amostra (podem observar-se fenómenos de eletroluminescência e crescimento de grão durante este estágio) durante um tempo reduzido, normalmente inferior a 60 s. Após a densificação, a fonte é desligada e a amostra arrefece lentamente no forno.

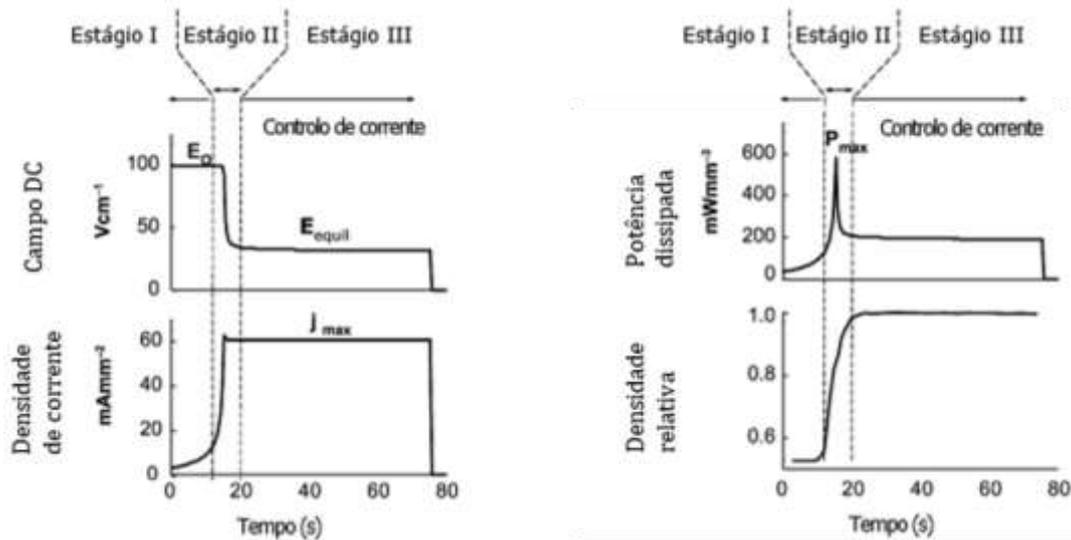


Figura 10 – Os três estágios da sinterização FLASH analisados em diversos gráficos (adaptado de [20]).

A duração de cada estágio irá depender do material a sinterizar e das condições do processo. De salientar a importância do controlo de corrente, uma vez que o sistema poderia entrar num estado de fuga elétrica, podendo derreter ou até mesmo existir explosão da amostra. Assim, na mudança de controlo de tensão para controlo de corrente, a tensão e a corrente são estáveis e a amostra entra num estado estacionário, otimizando a densificação [9].

Os mecanismos que explicam a rápida densificação durante o fenómeno FLASH são ainda alvos de investigação. Existe atualmente uma divisão entre duas teorias principais: (i) uma que explica totalmente a sinterização FLASH como um processo de fuga térmica derivado do aquecimento por efeito de Joule (aquecimento que ocorre devido às características resistivas do material); (ii) uma segunda teoria considera que existem contribuições adicionais de transporte de defeitos, como por exemplo pares Frenkel, que, segundo alguns autores, são necessários ter em conta para explicar o elevado grau de densificação observado na sinterização FLASH [15].

Fuga térmica causada pelo aquecimento de Joule

Ainda relacionado com a fuga térmica por efeito de Joule e sendo esta a teoria mais aceite como explicativa do fenómeno de FLASH, Todd et al. [21], num trabalho pioneiro, afirmaram que o interior de uma amostra de 3YSZ (amostra em forma de barra com seção transversal retangular) atingiu $\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a superfície desta $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o forno se

encontrava somente a ~ 1050 °C. Estes e outros resultados sustentam esta teoria, no entanto, existem diversas variáveis que podem influenciar a taxa de aquecimento na amostra (dissipação de potência específica máxima, calor específico do material e/ou formato da amostra). O fenómeno de fuga térmica, apesar de aceite pela comunidade científica, é incapaz de explicar situações como por exemplo a fotoemissão e a resistividade durante a sinterização FLASH [9].

Contribuições de defeitos de rede

Para tentar responder aos defeitos da teoria da fuga térmica, alguns autores propuseram que durante a sinterização FLASH, existe a produção e difusão de defeitos (p.e pares Frenkel) [22]. É credível que estes defeitos auxiliem a difusão de espécies, otimizando a sinterização e por outro lado os pares de eletrões podem explicar a eletroluminescência e a elevada condutividade elétrica observada no processo de sinterização FLASH. Este mecanismo é importante na explicação dos fenómenos observados no terceiro estágio, uma vez que neste já é desprezável o fenómeno de aquecimento de Joule [20].

A contribuição destes dois tipos de mecanismos na sinterização FLASH depende de diversos fatores, como por exemplo a composição da amostra, a atmosfera usada no processo ou intensidade de corrente.

2.2.3 Sinterização FLASH de grés porcelânico

A literatura disponível acerca da técnica sinterização FLASH aplicada em grés porcelânico é praticamente inexistente. Existem alguns estudos, no entanto, são orientados para outros materiais cerâmicos. Será abordada uma publicação referente à técnica de sinterização FLASH aplicada em grés porcelânico [2], de forma a entender as possíveis contribuições nesta área.

Biesuz et al. [2] publicaram, em 2017, uma abordagem à consolidação de grés porcelânico através da sinterização FLASH. Num trabalho anterior fizeram um estudo em que mostraram que a sinterização FLASH é possível de realizar em sistemas cerâmicos com a presença de alguma fase vítrea (alumina contendo vidro de silicato de magnésio) [23].

Nesta investigação foi utilizado um grés porcelânico com uma composição de ~ 43 - 49% pp de argilas, ~ 23 - 28% pp de feldspatos de sódio, ~ 8 - 11% pp de feldspatos de

potássio e ~13-18% pp de quartzo. A geometria da amostra utilizada foi a de formato de osso (20 mm de comprimento (L), 3 mm de largura (W) e ~1,4-1,8 mm de espessura (E)), que foi prensada uniaxialmente a 120 MPa. Previamente à sinterização FLASH, foi feita uma pré-sinterização a 950 °C durante 60 min. As amostras pré-sinterizadas foram conectadas por dois fios de platina ligados a uma fonte de alimentação CD. Passado 1 min depois de colocada a amostra no forno pré-aquecido, foi ligada a fonte de alimentação e o limite de corrente foi mantido durante 30 s. A fonte foi posteriormente desligada e as amostras retiradas do forno.

A temperatura de FLASH (T_F) foi de 1000 °C, tendo sido o limite de tensão aplicado de 1750 V/cm. O limite de corrente foi variado entre 4-20 mA/mm² com permanência de 30 s. A tensão aplicada foi igualmente variada durante os ensaios, tendo sido reduzida em 50 V/cm a cada teste até deixar de ocorrer FLASH.

Concluiu-se que a sinterização FLASH é possível de realizar em grés porcelânico, ou seja, em materiais caracterizados por terem um processo de vitrificação durante a sinterização. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos para uma temperatura de forno de 1000 °C, campo elétrico de 400 V/cm e com limite de corrente de 14 mA/mm² durante 30 s. Quando utilizadas correntes superiores observam-se fenómenos de inchamento (swelling phenomena), semelhantes aos observados na sinterização convencional. Foram ainda propostos dois modelos para explicar os resultados obtidos, o primeiro baseado na teoria convencional de aquecimento de Joule e o segundo baseado no pressuposto que o fluxo de corrente fornece contribuição adicional para a densificação. No segundo modelo, foi considerado que o fluxo de corrente altera as propriedades reológicas da fase vítrea responsável pela sinterização em presença de fase líquida, através da formação de defeitos na rede, promovendo a fragmentação desta e conseqüente diminuição da sua viscosidade.

2.2.4 Aplicação prática da Sinterização FLASH

A sinterização FLASH atraiu desde sempre um interesse forte pela indústria cerâmica, por diversos motivos, mas principalmente na questão da sustentabilidade, uma vez que pressupõe reduções de consumo de energia consideráveis (temperatura e tempo de sinterização mais baixos), o que se vai refletir em peças fabricadas de forma mais ecológica e com menor custo de produção.

Em 2011, a empresa Lucideon [24], com sede em Stoke-on-Trent no Reino Unido, desenvolveu um forno FLASH de grande escala. O forno foi instalado em 2013 e utiliza elétrodos em formato de rolo colocados paralelamente acima e abaixo da amostra, realizando assim sinterização FLASH em modo contínuo.

Também, muito recentemente, Sortino et al. [25], propuseram uma aproximação à sinterização FLASH de forma contínua (Figura 11).

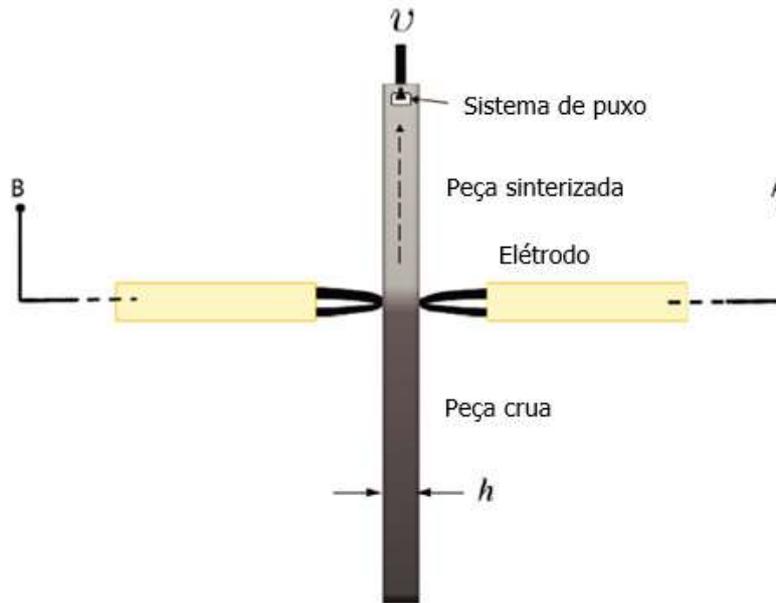


Figura 11 – Configuração experimental para sinterização FLASH contínua (adaptado de [25]).

Nesta configuração, os elétrodos usados (feitos de chapa metálica de uma superliga) são pressionados contra a amostra que sofre movimentação na vertical com a ajuda de um sistema de puxo. O campo aplicado pela fonte de alimentação foi CD (corrente direta) e os elétrodos mantêm uma linha de contacto sobre a amostra com a ajuda de molas com pressão reduzida. A temperatura usada dentro do forno foi de 900 °C.

Através desta montagem experimental Sortino et al. concluíram que no FLASH contínuo, os três estágios da sinterização FLASH não dependem somente dos valores de tensão e corrente aplicados, mas também da velocidade de puxo da peça. O tempo de incubação é mais rápido se a velocidade for menor e o campo elétrico maior.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3 Procedimento Experimental

No capítulo seguinte encontram-se descritas as diferentes técnicas utilizadas nas diversas etapas do trabalho. A preparação de pós com diferentes composições foi realizada na Revigrés, enquanto que a sinterização FLASH e a caracterização estrutural e microestrutural das amostras foi feita no DEMaC. Durante o trabalho foram utilizados vários tipos de pós, com composições e processamentos diversos como se sumariza na tabela 2.

Tabela 2 – Identificação dos pós utilizados com composições e processamentos diferentes.

Pó analisado	Fornecedor	Composição	Processamento
Atomizado BA219	Revigrés	~48% feldspatos (3) + ~35% argilas (3) + ~5-10% caulinos + ~5-10% quartzo	Moagem via húmida + atomização
Granulado LB	LB (Itália)	idem	Moagem via seca + granulação
Moído (48% de feldspatos)	Processado em laboratório	idem	Moagem via húmida + moagem via seca
Moído (24% de feldspatos)	Processado em laboratório	~24% feldspatos (3) + ~45% argilas (3) + ~10-15% caulinos + ~10-15% quartzo	Moagem via húmida + moagem via seca
Moído (0% de feldspatos)	Processado em laboratório	~0% feldspatos (3) + ~70% argilas (3) + ~10-15% caulinos + ~10-15% quartzo	Moagem via húmida + moagem via seca
Moído (0% de feldspatos e 5% ZnO)	Processado em laboratório	~0% feldspatos (3) + ~70% argilas (3) + ~10-15% caulinos + ~10-15% quartzo + ~5% ZnO	Moagem via húmida + moagem via seca
Moído (48% de feldspatos e 5% ZnO)	Processado em laboratório	~48% feldspatos (3) + ~35% argilas (3) + ~5-10% caulinos + ~5-10% quartzo + ~5% ZnO	Moagem via húmida + moagem via seca

A empresa Revigrés forneceu dois tipos de pós diferentes para análise neste trabalho, um pó atomizado utilizado atualmente para produção industrial de produtos em grés porcelânico e um pó moído por via seca e granulado na empresa LB (Itália), atualmente em fase experimental para uma possível aplicação industrial. Foram, posteriormente, produzidos a nível laboratorial pós com diferentes composições. Estes pós foram moídos

inicialmente por via húmida (mistura de matérias-primas) e depois por via seca para obtenção do pó.

3.1 Preparação de pós com diferentes composições

A preparação de novos pós, com composições diferentes, foi inteiramente realizada no laboratório da Revigrés. Começou-se por preparar pós de forma a estudar a influência dos feldspatos nos resultados de sinterização FLASH. Seguindo esta linha, foram preparados três pós. Um pó com composição equivalente à composição comercialmente utilizada na produção da Revigrés, com 48% de feldspatos (Tabela 2), uma vez que o método de preparação dos pós laboratorial é diferente do industrial e, desta forma, elimina-se a influência do processo de produção nos resultados obtidos nas diferentes composições. Prepararam-se outros dois pós (Tabela 2) um com 24% de feldspatos e outro em que se eliminou por completo os feldspatos, 0% de feldspatos. Nestes pós, a quantidade de cada matéria-prima a adicionar à composição, foi recalculada para uma base de 100%.

O procedimento adotado para a preparação destes pós começa pelo cálculo da massa de cada matéria-prima para um total de 500 g de sólidos secos. De seguida, procede-se à pesagem de cada matéria-prima numa balança digital. As matérias-primas depois de pesadas são inseridas dentro do moinho com bolas de alubite (Figura 12a). É incluído neste moinho 225 ml de água da torneira e 3 ml de desfloculante. O moinho é posteriormente inserido no equipamento MMS 444 (Figura 12b) onde irá moer e preparar a barbotina durante 18 min.

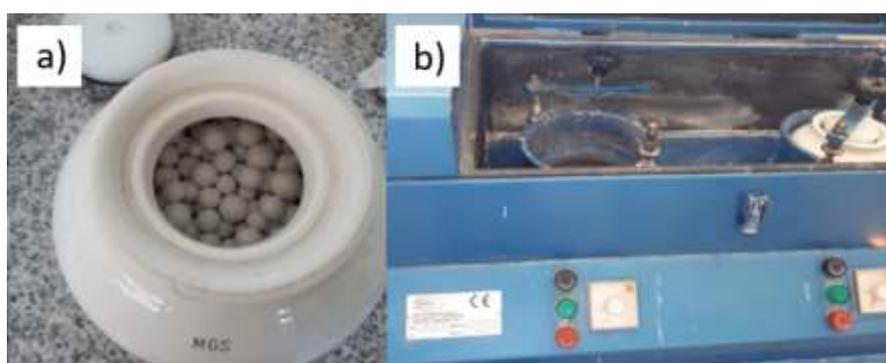


Figura 12 – Fotografia do procedimento experimental: a) moinho com bolas de alubite; b) equipamento mecânico.

Depois de moída, a barbotina é vertida para uma travessa cerâmica (Figura 13a) e levada a secar dentro de uma estufa durante ~24 h a 140 °C. O material seco é removido da travessa e procede-se a um primeiro esmagamento com um martelo (Figura 13b).

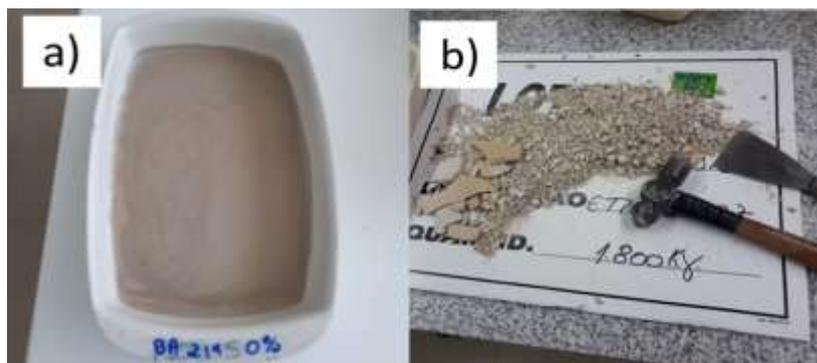


Figura 13 – Fotografia do procedimento experimental: a) travessa cerâmica com barbotina; b) esmagamento manual do material seco.

O material esmagado é posteriormente pesado e calcula-se a quantidade de água necessária a adicionar para se obter um pó com ~5% de humidade. Com a ajuda de um pulverizador adiciona-se lentamente água ao material e por fim o material húmido é transformado em pó com a ajuda de um triturador de cozinha da FLAMA 700 W e peneirado de forma a excluir granulados de tamanho superior a ~1 mm (Figura 14).



Figura 14 – Fotografia da configuração experimental da moagem do material esmagado.

O procedimento repetiu-se para todas as preparações de pós com composições diferentes, realizadas ao longo deste trabalho. Espera-se que os pós produzidos laboratorialmente sejam comparáveis entre eles, embora devam ter morfologia diferente da dos pós atomizado e granulado, sendo que será necessário perceber se esta terá uma influência significativa nos resultados de sinterização FLASH.

3.2 Preparação de compactos

Para a produção dos compactos utilizados na sinterização FLASH e nas análises dilatométricas foi utilizado um molde de secção retangular com 1,5 cm de comprimento e 0,5 cm de largura (Figura 15a). Estabeleceu-se o uso de ~0,5-0,6 g de pó na prensagem, obtendo-se amostras compactas com ~0,3-0,4 cm de espessura. A prensagem foi realizada numa prensa manual CARVER (Figura 15b). Foram produzidas amostras de pó atomizado e pó granulado a diferentes pressões uniaxiais: ~33, 45 e 60 MPa. O pó com diferentes composições foi somente prensado a ~45 MPa. O tempo de aplicação da pressão máxima foi de 30 s.

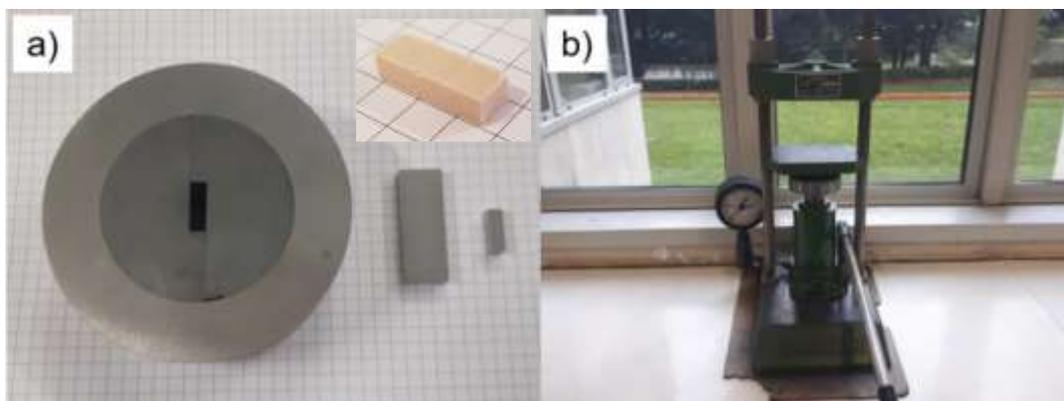


Figura 15 – Fotografia: a) do molde utilizado na prensagem com os acessórios; b) da prensa manual.

3.3 Processamentos térmicos e sinterização FLASH

3.3.1 Secagem e calcinação

A secagem e a calcinação de algumas amostras prensadas e de alguns pós foram realizadas no mesmo forno, do tipo mufla, com uma taxa de aquecimento/ arrefecimento de 10 °C/min até à temperatura definida e um patamar de 3h à temperatura máxima.

3.3.2 Sinterização FLASH/Medidas de condutividade

Os compactos cerâmicos são geralmente de natureza não condutora, ou seja, apresentam uma resistividade elevada à passagem de corrente elétrica. No entanto, se elevarmos suficientemente a temperatura, será atingido um ponto em que o material

cerâmico aumenta significativamente a sua condutividade. Para a realização da sinterização FLASH é necessário conhecer essa temperatura (temperatura de FLASH).

Para determinarmos na prática esta temperatura, utilizamos o forno desenvolvido no DEMaC para o estudo das variáveis FLASH e apresentado na figura 16.



Figura 16 – Fotografia do forno de Sinterização FLASH localizado no DEMaC.

Começou-se por estabelecer, tendo como base os resultados obtidos por Biesuz et al [26], os valores de voltagem, amperagem e temperatura mínimos para a amostra potencialmente começar a conduzir. Desta forma, preveniram-se eventuais fusões indesejadas e acidentes elétricos que poderiam afetar a integridade dos nossos elétrodos e equipamentos. Depois de obtidos estes valores, estipulou-se um ciclo térmico e definiu-se na fonte de tensão os valores de voltagem e amperagem. A amostra foi minuciosamente manobrada com a ajuda de uma pinça e colocada entre os dois elétrodos, em que um deles está sujeito a uma força aplicada por uma vareta de alumina que irá ajudar a manter o contacto entre os elétrodos e a amostra e iniciou-se o aquecimento com a voltagem a ser aplicada a partir dos 500 °C. A configuração experimental da montagem da amostra no forno é ilustrada na figura 17.



Figura 17 – Configuração experimental da montagem da amostra no forno.

Quando a fonte de alimentação automaticamente se altera para controlo de corrente (inicialmente em controlo de voltagem), significa que a amostra apresenta uma condutividade suficientemente elevada para ocorrer o FLASH e deixou-se a fonte ligada durante um determinado tempo, pré-estabelecido (p.e. 30 s). Após este tempo desligou-se a fonte e deixou-se a amostra arrefecer dentro do forno consoante o ciclo térmico escolhido. Para o estudo de patamar isotérmico, o procedimento é idêntico, no entanto a fonte é ligada apenas após os 30 min de patamar.

Estes ensaios de FLASH foram repetidos para cada amostra, uma vez que nas primeiras tentativas a fonte encontrava-se sem proteção e ocorreram diversas avarias devido à dificuldade de esta limitar as descargas locais. Posto isto, foi aplicada uma proteção para ajudar na limitação de descargas e repetidos todos os ensaios. Apenas serão analisados os segundos ensaios de retração em função da temperatura, uma vez que fisicamente os resultados foram semelhantes e, após a proteção da fonte, estes apresentam-se mais estáveis no início do FLASH.

3.4 Caracterização dos pós e compactos

3.4.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica rápida, utilizada principalmente para a identificação das fases de um material cristalino. Para além desta informação, esta técnica ainda permite determinar a estrutura cristalina e o grau de organização atómica, determinar a orientação cristalográfica preferencial dos cristais e determinar o tamanho e estado interno de tensão de cristais.

Esta técnica é efetuada num difratómetro de raios X composto por tubo de raios X, suporte de amostras e detetor de raios X. O método baseia-se na geração de raios X no tubo de raios catódicos, onde o aquecimento de um filamento produz um feixe acelerado de eletrões de elevada energia que bombardeiam um alvo metálico de cobre ou molibdénio, resultando no desalojamento de eletrões do interior do material alvo e consequente produção de raios X característico e raios X contínuos, entre outros sinais. Seguidamente, os raios X formados são direcionados para a amostra e os raios difratados são recolhidos pelo detetor.

Uma vez que a radiação incidente é radiação policromática é necessário a utilização de monocromadores para selecionar apenas um único comprimento de onda, que normalmente é o mais intenso. Os monocromadores podem ser de dois tipos: filtros monocromadores, que utilizam as descontinuidades na absorção dos raios X pela matéria; cristais monocromadores, que utilizam o fenómeno de difração por um monocristal (cristal analisador) com distância entre planos atómicos para selecionar a energia do feixe.

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva) vão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta relação é expressa pela lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 4}$$

onde d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina, θ é o ângulo de incidência dos raios X ou ângulo de Bragg, e é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, n é um número inteiro que indica a ordem da difração e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Assim sendo, quando a geometria dos raios X incidentes que colidem na amostra satisfaz a equação de Bragg, ocorre a interferência construtiva assim como um pico de intensidade. O detetor regista e processa este sinal de raios X, converte-o e envia-o para o computador.

Neste trabalho foi utilizado, para identificação das fases dos pós um difratómetro Panalytical - X'pert-Pro com radiação $K\alpha$ emitida por uma ampola de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As intensidades de difração foram medidas usando uma velocidade de varredura de 0,024 °/s na faixa de 2θ de 2° a 60° à temperatura ambiente.

Para identificação das fases presentes, são comparados os picos de intensidade obtidos no difratograma da nossa amostra com arquivos JCPDs padrão inseridos num banco de dados. Esta análise é facilitada quando se conhece os elementos presentes nas amostras, tal como se sucedeu no nosso caso, onde é conhecida a presença dos seguintes elementos: silício, oxigénio, alumínio, cálcio, sódio, hidrogénio, magnésio, potássio e ferro.

3.4.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

O microscópio eletrónico de varrimento (MEV) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de um material. A imagem é formada ponto-a-ponto por um processo de varrimento de superfície do material pelo feixe de eletrões. Devido à maneira com que as imagens são criadas, estas têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra, assim como, por exemplo, a sua microestrutura, composição química e cristalografia

No MEV, os eletrões são emitidos a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio e acelerados por uma certa tensão. São depois focados através de um sistema de lentes eletromagnéticas. O tungstênio é tipicamente usado por ser o metal com ponto de fusão mais alto e pressão de vapor mais baixa, permitindo assim que seja aquecido para a emissão de eletrões. Quando o feixe primário interage com a amostra, os eletrões perdem energia por dispersão e absorção num dado volume, conhecido como volume de interação. O tamanho do volume de interação depende da energia dos eletrões, do número atómico dos átomos da amostra e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de eletrões e a amostra resulta na emissão de eletrões secundários, eletrões retro dispersados, eletrões de Auger, raios X contínuo, raios X característico, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta. Os detetores recolhem o sinal emitido pela superfície bombardeada, maioritariamente na forma de eletrões secundários. Os eletrões secundários têm origem nos processos de interação não elástica dos eletrões primários e retro difundidos com os eletrões de maior energia de ligação. A profundidade dos eletrões não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros. A observação de imagens obtidas através da deteção de eletrões secundários tem forte contraste topográfico, sendo o contraste uma consequência da emissão dos eletrões retro difundidos, cuja intensidade é crescente com o número atómico. O facto de os eletrões secundários provirem de um volume de interação pequeno torna possível a obtenção de excelentes imagens, possibilitando a observação do contraste topográfico.

Neste trabalho a caracterização morfológica dos compactos foi realizada usando um microscópio eletrônico de varrimento Hitachi S-4100 ou um Hitachi SU-70, ambos presentes no DEMaC. As amostras eletricamente não condutoras, na sua preparação, foram cobertas com uma camada de material condutor (carbono), depositado por evaporação de alto vácuo no equipamento Emitech K950X (Figura 19c). No caso da análise de pós, foi usada uma fita cola de dupla face condutora para garantir o contato elétrico entre o porta-amostras e a posterior película de carbono depositada (Figura 18).

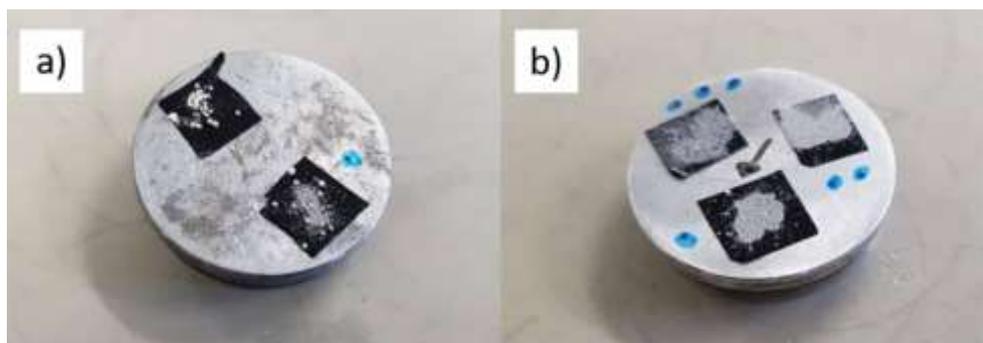


Figura 18 – Fotografias da preparação de amostras de pó em fita cola de dupla face: a) atomizado e granulado; b) pós com diferentes composições.

Na análise de amostras prensadas, existem duas vias, a primeira é a utilização igualmente da fita cola de dupla face e posterior deposição. A segunda, usada apenas quando foi necessário polir a face a analisar, consistiu na montagem da amostra numa estrutura polimérica de araldite. Esta estrutura foi montada no equipamento Struers CitoPress-5 (Figura 19a), sendo posteriormente polida com lixas 200, 400, 800, 1000 e, por último, 1200 numa polidora Struers LaboPol-5 (Figura 19b).

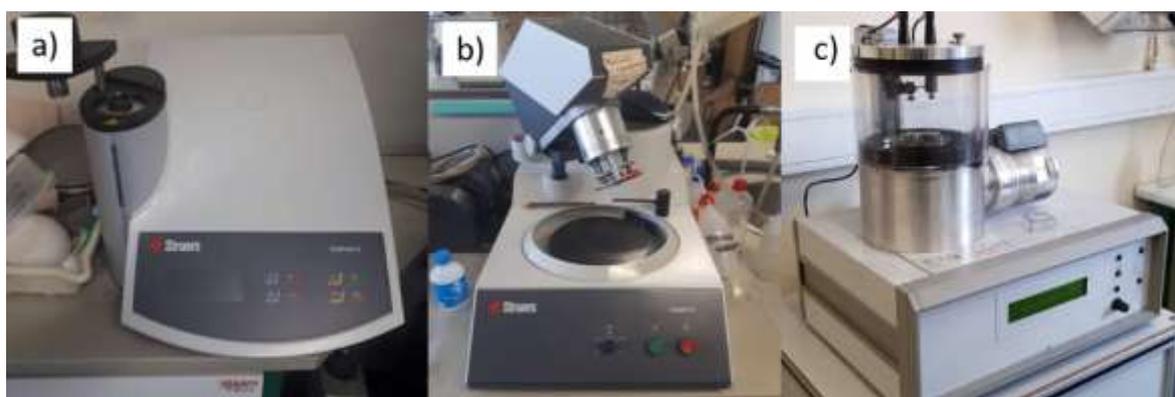


Figura 19 – Fotografias dos diferentes equipamentos usados na preparação de amostras para análise em MEV: a) equipamento de montagem em resina; b) polidora; c) equipamento de deposição de carbono em alto vácuo.

Espectroscopia de dispersão de energia por raios X

A espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDE) é usada para obter uma análise da composição da amostra. Esta técnica consiste na detecção de raios X secundários emitidos após a ionização de átomos de uma amostra (consequência da interação do feixe de elétrons com a amostra). Na prática o feixe de elétrons ejeta elétrons das camadas internas do material, dando origem a buracos. Os elétrons das camadas externas, tendem a ocupar estes buracos. A diferença de energia entre os diferentes níveis (única para cada elemento químico), é libertada na forma de raios X que são depois recolhidos por um detetor permitindo a identificação e quantificação das fases presentes na amostra.

A análise de EDE foi realizada através do equipamento Bruker QUANTAX 400 adaptado ao microscópio eletrónico Hitachi SU-70, que é capaz de detetar raios X. As amostras utilizadas na análise de EDE são as homólogas às utilizadas nas análises de MEV.

3.4.3 Análise térmica dilatométrica

A análise térmica dilatométrica corresponde na prática à medição das mudanças dimensionais de um determinado material quando submetido a um ciclo térmico. A determinação destas dimensões foi realizada no mesmo forno onde foi realizada a sinterização FLASH (Figura 16). O equipamento tem acoplado um software dedicado para registo da temperatura do forno, temperatura perto da amostra, campo e corrente elétrica e dimensões da amostra (comprimento). Estes ensaios foram realizados em amostras dos dois pós (atomizado e granulado), em que para o atomizado foi utilizada somente uma amostra prensada a ~45 MPa e para o granulado foram testadas amostras prensadas com diferentes pressões (33, 45 e 60 MPa). Realizaram-se ainda estes ensaios nos pós com diferentes composições. Após as análises dilatométricas, calculou-se a densidade das amostras, procedendo-se da mesma forma que para o cálculo da densidade em verde, descrito de seguida.

O estudo dilatométrico dos vários pós foi realizado seguindo os parâmetros indicados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para o estudo de dilatometria.

Temperatura Final - <i>setpoint</i>	Taxa de Aquecimento	Patamar	Taxa de arrefecimento	Atmosfera
1250 °C	10 °C/min	30 min	10 °C/min	ar

3.4.4 Medidas de densidade

Densidade aparente geométrica e densidade relativa

A densidade geométrica (ρ_g) de todas as amostras foi determinada usando a seguinte equação para as amostras paralelepípedicas padrão:

$$\rho_g = \frac{m}{L*W*E} \quad \text{Eq. 5}$$

onde m é a massa em gramas, L o comprimento, W é a largura e E é a espessura em cm das amostras compactas. As dimensões foram obtidas usando uma craveira (W e E fez-se a média de três medições ao longo da amostra: extremidades e centro) e a massa obtida usando uma balança digital de ultra precisão AND GR-200.

A densidade relativa corresponde na prática à percentagem de material densificado quando comparado com o mesmo material 100% denso. A densidade relativa neste trabalho foi calculada tendo como base um valor teórico da densidade do grés porcelânico de $\sim 2,5 \text{ g/cm}^3$ depois de cozido. A equação utilizada está seguidamente apresentada.

$$\text{Densidade relativa} = \frac{\rho_g * 100}{2,5} \quad \text{Eq. 6}$$

3.4.5 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica

A análise térmica diferencial consiste na análise da variação da energia calorífica do material e a análise termogravimétrica consiste na análise da variação da massa, ambos em função da temperatura. Em ambas as técnicas, a variação da temperatura é medida através de um termopar. Os valores são registados no software obtendo-se gráficos da massa e energia calorífica em função da temperatura.

A curva gravimétrica é usada, por exemplo, para obter informações sobre a decomposição do material e perda de humidade. Por sua vez, a curva térmica diferencial é usada para obter informações sobre mudanças de fase e reações que apresentem variação de energia térmica (exotérmicas ou endotérmicas).

Na prática a análise TG foi realizada no laboratório do Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro (CTCV), onde foi usada uma Termobalança STA 449 de elevada sensibilidade acoplada a um forno de alta temperatura.

3.4.6 Área superficial específica

A área superficial específica é determinada através da adsorção física de um gás na superfície do material, calculando-se a quantidade de gás que é adsorvido para formar uma camada monomolecular na superfície deste. Esta adsorção é resultado das forças de Van der Waals, relativamente fracas, entre as moléculas de gás adsorvidas e a área de superfície adsorvente do pó.

Neste trabalho foi realizado o cálculo da área superficial específica pelo método isotérmico de Brunauer-Emmet-Teller (BET) em todos os pós usados na preparação de amostras. Foi utilizado um analisador de área de superfície micromeritics Gemini V-2380 e as amostras foram desgaseificadas em vácuo a 120 °C, durante 12h, para remover gases e vapores que podem ter sido adsorvidos na superfície após e durante a produção dos pós. As análises foram realizadas utilizando nitrogénio como gás adsorvente.

3.4.7 Tamanho de partículas

Através do método de difração de laser é possível contar e medir o tamanho das partículas, através da deteção e medição de mudanças na resistência elétrica de uma partícula suspensa num líquido condutor quando esta passa por uma abertura, de pequenas dimensões (μm). À medida que as partículas passam pela abertura, aumenta momentaneamente a resistência elétrica entre dois elétrodos submersos, um de cada lado da abertura. Isso gera um pulso elétrico que pode ser contado e medido. O número de pulsos dá-nos o número de partículas e o tamanho do pulso é proporcional ao volume de cada partícula.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento Coulter LS230, em que foi calculado o diâmetro das partículas no intervalo de 0,040 a 2000 μm .

Capítulo 4

Resultados e discussão

4 Resultados e Discussão

A análise de resultados e respetiva discussão encontra-se dividida em duas partes, onde a primeira parte corresponde à análise dos resultados da caracterização de todos os pós, sinterização FLASH e caracterização dos sinterizados. Na segunda parte é realizado um resumo da experiência alcançada durante o estágio na Revigrés e o estudo preliminar do impacto energético potencial provocado pela alteração ou modificação na Revigrés do forno convencional por um forno FLASH.

Parte I

4.1 Caracterização dos pós

Como referido na introdução deste capítulo, foi realizada uma caracterização do pó atomizado, do pó granulado por via seca e dos pós com diferentes composições (Tabela 2).

Caracterização estrutural

Os resultados da análise por difração de raios X para o pó atomizado, pó granulado e pós com diferentes composições, estão representados na figura 20.

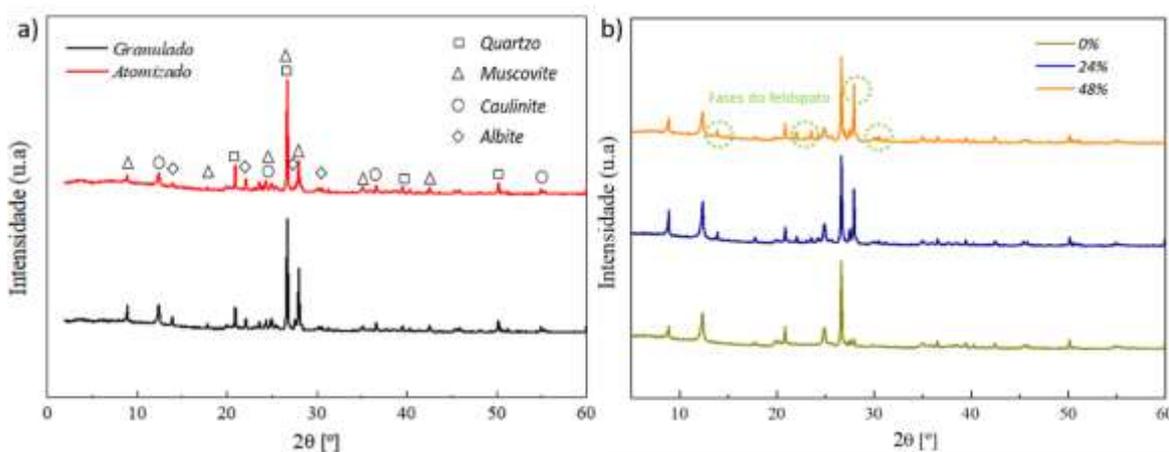


Figura 20 – Difratogramas de raios X: a) dos pós atomizado e granulado; b) dos pós com diferentes composições, com variação do teor de feldspatos.

Os gráficos da figura 20 (a) mostram a presença das mesmas fases cristalinas no pó atomizado e no pó granulado: quartzo, muscovite, caulinite e albite. As intensidades relativas são idênticas, com exceção do segundo pico de maior intensidade referente à muscovite. Esta

diferença pode dever-se a dissemelhanças na orientação cristalina. A análise por DRX dos pós com mudança de composição, com teores variáveis de feldspatos (Figura 20b), mostra, como previsto, que consoante se reduz o teor de feldspatos, os picos dos difratogramas correspondentes às fases cristalinas dos feldspatos (muscovite e albite) diminuem de intensidade com a diminuição do teor de feldspatos. Para a identificação destas fases foram utilizados os seguintes ficheiros PDF/JCPDS: (SiO₂) 04-006-1757, (NaAlSi₃O₈) 04-008-7923, (Al₂Si₂O₅(OH)₄) 01-075-1593 e ((K_{0,79}Na_{0,04}Ca_{0,03})(Al_{1,84}Fe_{0,07}Mg_{0,1})(Si_{3,16}Al_{0,84}O₁₀(OH)₂)) 01-082-3724.

Caracterização morfológica

Os resultados das análises de morfologia das partículas por BET e difração laser (Coulter) estão apresentados na tabela 4, onde se verifica que a área superficial do pó moído aumenta com a diminuição de feldspatos na composição e, por outro lado, o tamanho médio de partículas diminui, mas de forma pouco relevante. Nota-se ainda que o método de preparação dos pós com novas composições não terá um impacto significativo nos próximos resultados, uma vez que apresenta um tamanho médio de partículas semelhante ao pó atomizado, embora apresentando uma área superficial específica díspar.

Tabela 4 – Resultados das análises de morfologia das partículas por BET e difração laser.

Amostra	Área superficial específica (m ² /g) BET	Tamanho médio de partículas (µm) Coulter
Granulada	10,7	14,2
Atomizada	11,7	11,4
Moída 48% feldspatos	9,8	12,0
Moída 24% feldspatos	12,3	11,4
Moída 0% feldspatos	16,2	10,0

Foi realizada uma análise microscópica de todos os pós. Apresenta-se primeiramente a análise microscópica do pó atomizado e granulado onde é visível a diferença morfológica de ambos, promovida pelo processamento. Os aglomerados do pó atomizado (Figura 21a)

apresentam uma superfície mais lisa e bem definida, ao contrário dos aglomerados do pó granulado com superfícies mais rugosas e mal definidas (Figura 21b).

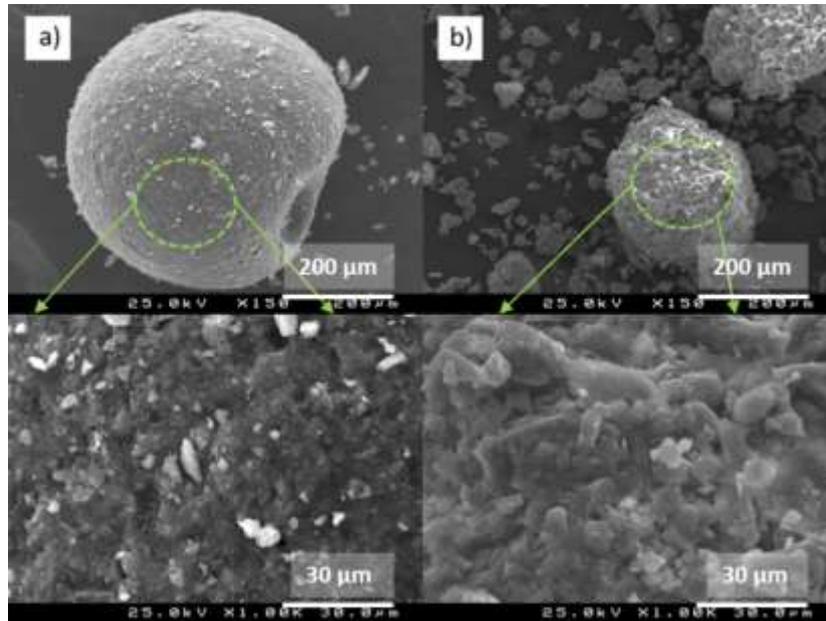


Figura 21 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (x150 e x1000) de: a) pó atomizado; b) pó granulado.

A microscopia realizada aos pós com diferentes composições é apresentada na Figura 22 e serve para caracterizar a morfologia destes pós que foram preparados em pequenas quantidades por um método diferente, tal como referido na parte experimental.

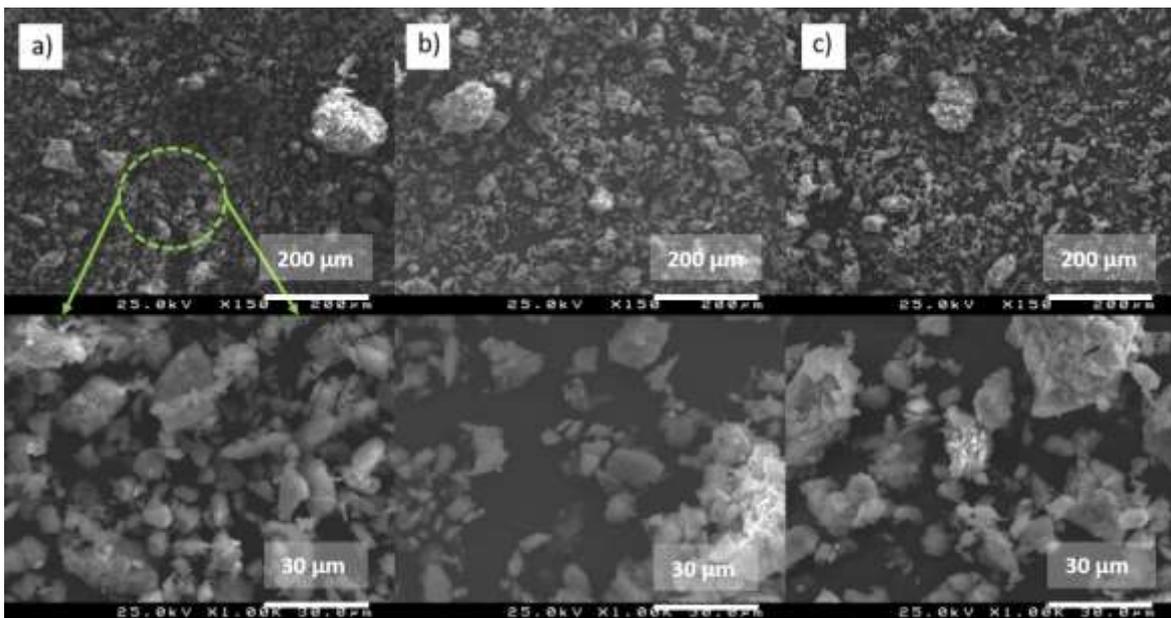


Figura 22 – Imagens MEV com diferentes ampliações (x150 e x1000) dos diferentes pós moídos: a) 0 % feldspatos; b) 24 % feldspatos; c) 48% feldspatos.

Através da análise microscópica dos pós moídos verifica-se que independentemente da composição de feldspatos, a morfologia final do pó mantém-se semelhante. A morfologia do pó moído é substancialmente diferente do pó atomizado e granulado, apresentando uma superfície ainda mais rugosa e mal definida, principalmente os aglomerados de pequenas dimensões. Posto isto, pode-se dizer que esta poderá ser uma variável interferente nos resultados de sinterização.

Estudo do comportamento térmico

Na figura 23 está representada uma análise de TG da barbotina da Revigrés que foi posteriormente processada para originar o pó atomizado. O pó granulado tem uma curva termogravimétrica semelhante uma vez que tem a mesma composição nominal. Nesta análise é possível verificar as principais reações que ocorrem durante o aquecimento até ~1200 °C. São elas a eliminação da humidade residual a ~70-80 °C, a desidroxilação do caulino formando-se metacaulino a ~500 °C e a ~970-1000 °C a formação de mulite.

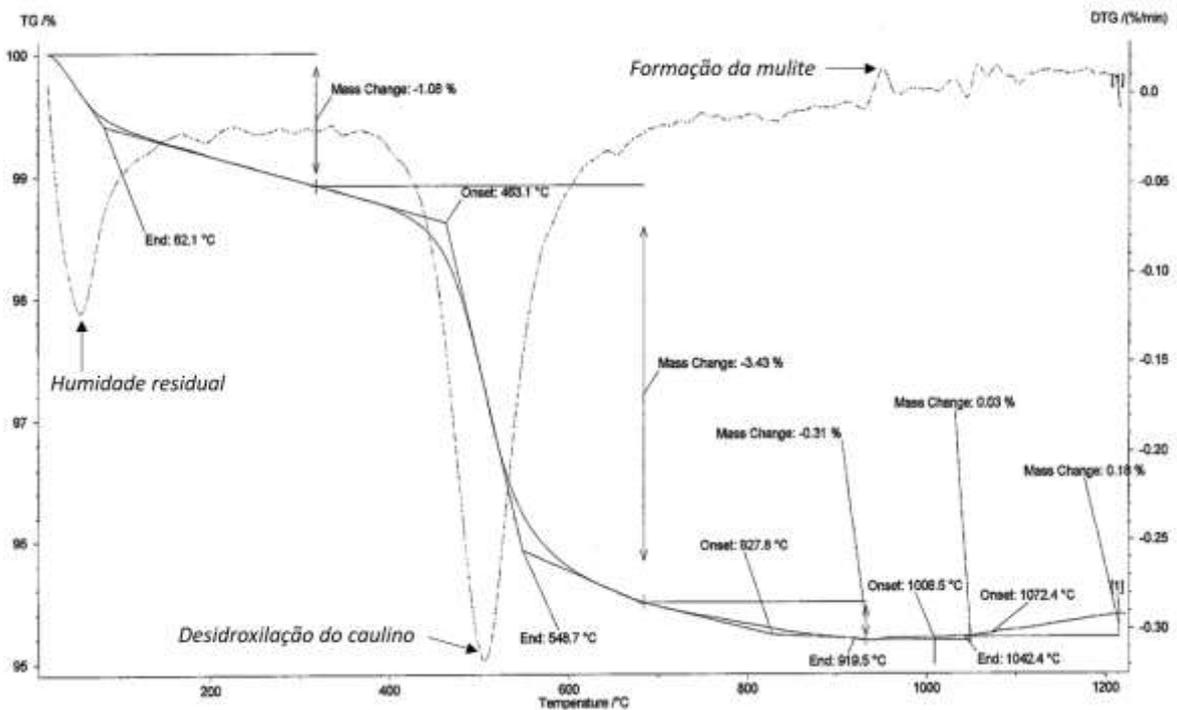


Figura 23 – Análise TG da barbotina da Revigrés.

Estudo da compactação

Foi realizado um primeiro estudo de compactação dos pós atomizado e granulado para determinar a pressão de compactação mais adequada. Após prensagem uniaxial com diferentes pressões, foi calculada a densidade geométrica das amostras em verde, dados esses apresentados num gráfico de densidade em função da pressão de prensagem (Figura 24).

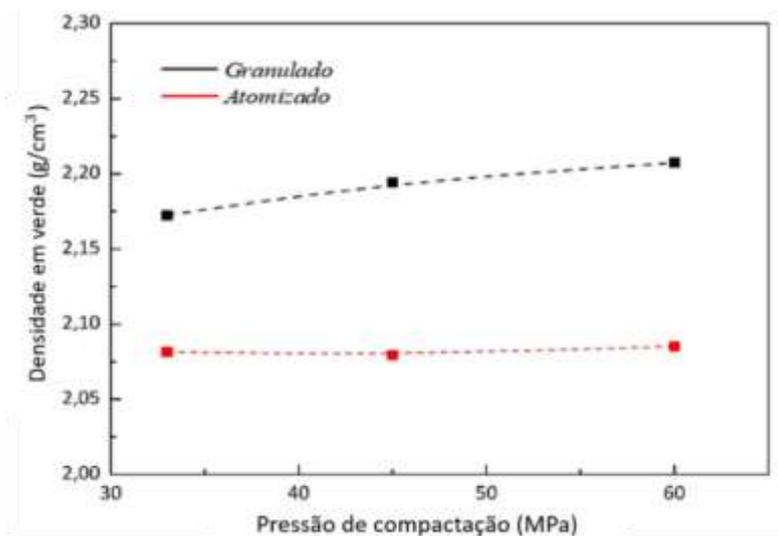


Figura 24 – Densidade em verde dos compactos de pó atomizado e granulado em função da pressão de compactação.

Pela análise do gráfico, nota-se que a densidade em verde das amostras preparadas com o pó atomizado não apresenta uma variação significativa, na gama de pressões ensaiadas. Em contrapartida, para as amostras preparadas com o pó granulado observa-se um aumento da densidade em verde associado ao aumento da pressão de compactação. Para além disso, os valores de densidade em verde são superiores quando comparados aos valores adquiridos para as amostras do pó atomizado à mesma pressão. Este facto pode dever-se a um maior empacotamento adquirido aquando da distribuição das partículas, uma vez que as características do pó granulado são diferentes das do pó atomizado, tendo o pó atomizado partículas com maior tamanho médio e grânulos mais densos que podem contribuir positivamente em termos de empacotamento nestes resultados.

Na figura 25 estão presentes imagens dos dois tipos de compactos, atomizado e granulado, prensados a 45 MPa, onde se verifica um empacotamento bastante uniforme em ambos os casos.

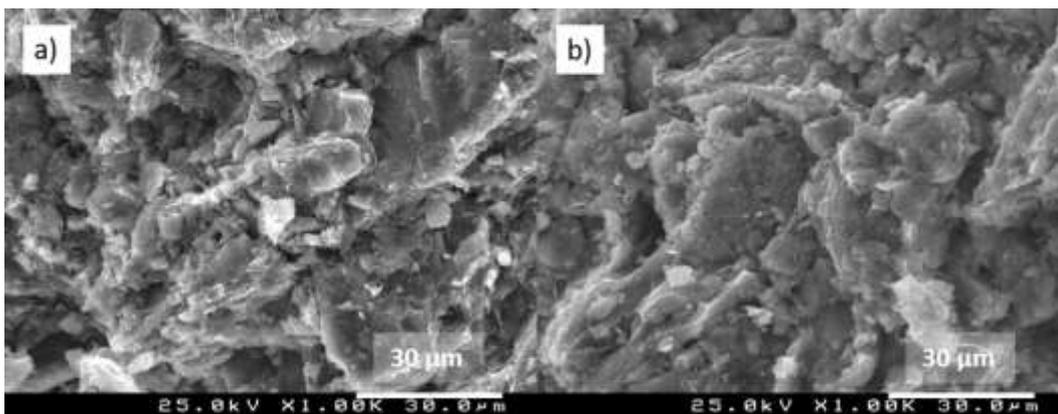


Figura 25 – Imagens de MEV (x1000) do compacto de pó: a) atomizado; b) granulado.

Na figura 26 estão apresentadas as curvas dilatométricas dos compactos de pó granulado prensados a diferentes pressões e para os compactos de pó atomizado e granulado prensados a 45 MPa.

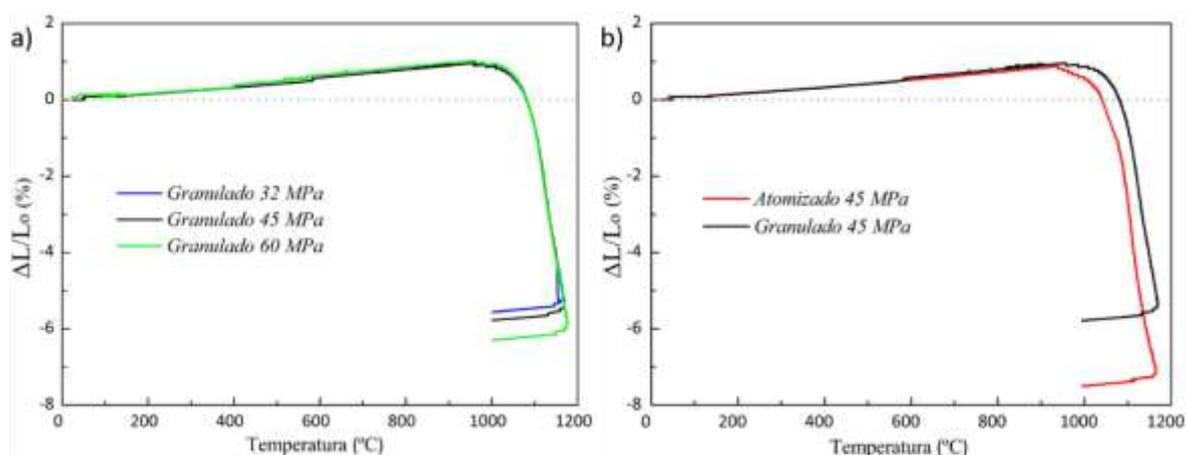


Figura 26 – Curvas de dilatometria: a) de compactos de pó granulado prensados a diferentes pressões; b) de compactos de pó atomizado e granulado prensados a 45 MPa.

Com a análise do gráfico da figura 26 (a) pode-se verificar que nos compactos de pó granulado, quanto maior a pressão de carga utilizada na prensagem, maior será a retração verificada para a mesma temperatura máxima de $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ e verifica-se, ainda, que a densificação se iniciou para os três compactos à mesma temperatura de $\sim 970^{\circ}\text{C}$. Nos compactos prensados à mesma pressão (Figura 26b), é visível que o compacto do pó granulado retrai menos ($\sim 5,5\%$) do que o de pó atomizado ($\sim 7,2\%$).

Após a realização das análises dilatométricas, calculou-se a densidade geométrica aparente e relativa de cada compacto. Estes valores e os valores de densidade em verde e de retração encontram-se na tabela 5.

Pode observar-se na tabela que a maior retração dos compactos de pó atomizado relativamente aos de pó granulado, prensados a 45 MPa, não implica diferença significativa na densidade final. Este facto deve-se à densidade em verde (ρ_v) ser superior no compacto de pó granulado (Tabela 5), o que, por consequência, implica menor retração para atingir a mesma densificação geométrica (ρ_g) e relativa (ρ_r).

Tabela 5 – Valores obtidos de densidades e retração para diferentes composições.

Compacto	ρ_v (g/cm ³)	Retração (%)	ρ_g (g/cm ³)	ρ_r (%)
Granulado – 35 MPa	2,17	5,3	2,44	98
Granulado – 45 MPa	2,20	5,5	2,47	99
Granulado – 60 MPa	2,19	6,0	2,47	99
Atomizado – 45 MPa	2,10	7,5	2,45	98
Moída 48% Feldspatos	2,17	8,0	2,47	99
Moída 24% Feldspatos	2,18	7,5	2,48	99
Moída 0% Feldspatos	2,20	5,0	2,41	96

A tabela 5 mostra que os valores de densidade após sinterização são pouco sensíveis à variação da pressão de prensagem na gama estudada. Com estes resultados definiu-se que a pressão de 45 MPa (pressão aplicada no processamento industrial da Revigrés) é adequada à densificação durante a sinterização quer nos compactos de pó atomizado quer de pó granulado.

Os novos pós com diferentes composições em que se reduziu a quantidade de fundentes (feldspatos) foram prensados a 45 MPa. Os valores de densidade em verde destas amostras prensadas estão apresentados na tabela 5.

Com a sucessiva diminuição da quantidade de feldspatos na composição, não se observa variação significativa da densidade em verde. Estes valores de densidade são semelhantes aos das amostras de pó granulado (~2,20 g/cm³) e superiores aos das de pó atomizado (~2,10 g/cm³). É notório, mais uma vez, que o modo de processamento do pó interfere na morfologia do pó e logo no grau de empacotamento durante a prensagem. Mesmo apresentando os pós moídos valores de densidade em verde superiores aos pós

atomizados, não significa que na prática sejam viáveis, uma vez que são demasiado finos e aquando da prensagem vão originar problemas de escoamento.

Relativamente aos ensaios dilatométricos dos pós com diferentes composições, podemos verificar através das curvas do gráfico da figura 27 que a retração se inicia para todos os compactos a uma temperatura de ~ 930 °C. As amostras de 24 e 48% de feldspatos apresentaram uma retração semelhante à do pó atomizado ($\sim 7,5\%$), e como esperado, a de 0% apresentou a menor retração devido à ausência de fundentes.

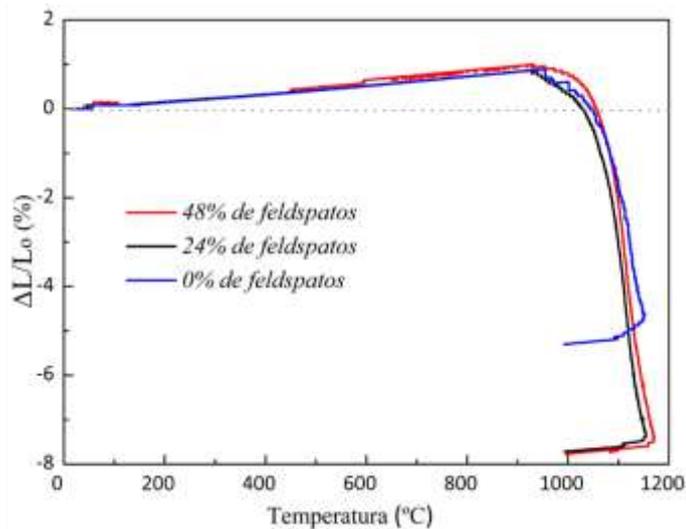


Figura 27 – Curvas de dilatométrica de compactos com diferentes composições.

Os valores da densidade geométrica das amostras no final do ensaio e os valores de retração linear encontram-se apresentados na tabela 5. Como esperado as densidades geométrica superiores foram obtidas para as composições com 24 e 48% de feldspatos, semelhantes às densidades geométricas obtidas para o pó atomizado e granulado ($\sim 2,46$ g/cm³)

4.2 Sinterização FLASH

Com o conhecimento do comportamento térmico convencional dos compactos de pós da Revigrés, foi realizado um primeiro estudo sobre o campo elétrico a utilizar nos ensaios de sinterização FLASH, tendo como base os parâmetros utilizados no artigo de referência [2]. Os parâmetros utilizados para realizar os ensaios de FLASH em amostras de pó atomizado estão indicados na tabela 6, tendo sido, ao longo do trabalho, somente variados os parâmetros de campo elétrico e de limite de corrente.

Tabela 6 – Parâmetros dos ensaios de FLASH.

Temperatura de sinterização	1150 °C
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Atmosfera de sinterização	ar atmosférico
Material do eletrodo	Platina
Campo elétrico	350 e 500 V/cm
Limite de corrente	0,65, 2 e 10 mA/mm ²
Tempo de FLASH	30 s

A temperatura de ocorrência do fenômeno de FLASH para um compacto de pó atomizado com campo elétrico aplicado de 350 V/cm foi de ~1010 °C. Após o arrefecimento do forno, a amostra foi retirada com dificuldade, uma vez que ocorreu uma reação com o eletrodo de platina positivo, devido à formação de fase vítrea, como ilustra a figura 28.



Figura 28 – Amostra de pó atomizado após ensaio de FLASH com campo elétrico de 350 V/cm.

Nos resultados obtidos para a composição estudada no artigo de referência [2], não é referida a ocorrência de vitrificação nas amostras. Este resultado é possivelmente indicativo de um excedente de fundentes na nossa composição ou da ausência de um tratamento térmico de pré-sinterização como foi realizado nas amostras do artigo. A fase vítrea ficou localizada, na sua maioria, no eletrodo positivo, justificado possivelmente pela deslocamento preferencial de íons nesse sentido.

Para além disso, no limite da ocorrência do fenômeno de FLASH, onde ocorre a troca do controle de voltagem para corrente, os valores de corrente obtidos pelo software foram incoerentes devido a um erro de leitura do mesmo. Associou-se essa anomalia à reação extremamente violenta ocorrida no fenômeno de FLASH, quando da formação da fase

vítrea (formação de oxigénio molecular e libertação de ar dos poros) que promove dificuldades de limitação de descargas locais por parte do equipamento.

Na figura 29 está apresentado o gráfico obtido durante o primeiro ensaio de FLASH, onde os resultados de energia dissipada, campo elétrico e densidade de corrente representados na área destacada com círculo vermelho foram alvo de eliminação de dados incoerentes (valores negativos e valores excessivamente elevados) para se obter um gráfico legível. Em situações normais o campo elétrico durante um ensaio FLASH cai progressivamente e sucessivamente aumenta a densidade de corrente.

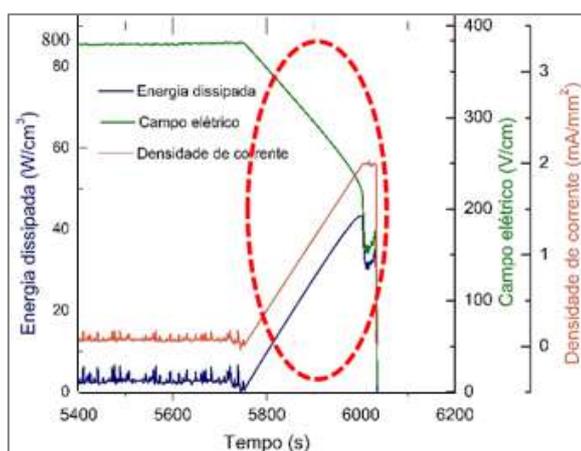


Figura 29 – Gráfico de dados de caracterização elétrica obtido no ensaio de FLASH da amostra com um campo elétrico de 350 V/cm.

Posto este cenário, não foram recolhidos dados de caracterização elétrica em nenhum dos testes posteriores numa tentativa de proteção do equipamento de medida, já que a dificuldade de a fonte de tensão limitar as descargas locais provocou danos irreversíveis no sistema de aquisição de dados.

Visto que a diminuição da temperatura de ocorrência do fenómeno FLASH pode decorrer da aplicação de campos elétricos de maiores magnitudes, realizou-se um segundo teste aumentando o campo elétrico aplicado: 500 V/cm. Ao contrário do que se esperava, a temperatura de FLASH, T_F não decresceu significativamente, apenas ~ 10 °C (T_F de ~ 1000 °C). Analogamente ao FLASH nas condições anteriores, a amostra também mostrou acumulação de fase vítrea no eléctrodo positivo, porém em menor quantidade. A figura 30 mostra a amostra cerâmica após o FLASH. Com estes resultados optou-se por um valor de campo elétrico para os futuros testes de 500 V/cm.



Figura 30 – Amostra de pó atomizado após ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm.

Na tabela 7 apresentam-se os resultados de retração, perda de massa e densidade da última amostra (500 V/cm), onde é possível verificar a baixa densificação obtida neste ensaio pela sinterização FLASH (~83%).

Tabela 7 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após o ensaio de FLASH.

Amostra	Pó Atomizado (referência)
Temperatura de FLASH (°C)	1000
Retração comprimento (%)	1,7
Retração largura (%)	1,0
Retração espessura (%)	1,7
Retração média (%)	1,5
Perda de massa (%)	3,0
Densidade em verde (g/cm ³)	2,04
Densidade: aparente (g/cm ³) – relativa* (%)	2,07 – 83

*Assumindo o valor de referência de 2,5 para a densidade teórica

Realizou-se também um estudo para definir o melhor valor de densidade de corrente. No artigo de referência [2] a configuração experimental é diferente e o valor mínimo de densidade de corrente utilizado é de 4 mA/mm². Tendo já sido obtido resultados para uma densidade de corrente de 2 mA/mm² e por forma a despistar a interferência deste limite de corrente aplicado ser demasiado alto ou baixo para o nosso material, foram realizados dois testes de condutividade elétrica com limite de corrente inferior (0,65 mA/mm²) e superior (10 mA/mm²).

Na figura 31 estão ilustrados os resultados destes ensaios. A temperatura de FLASH nas duas amostras foi $T_F \sim 1010^\circ\text{C}$, comprovando que o único parâmetro elétrico interferente nesta temperatura é o campo elétrico. O resultado mais importante deste teste foi a quantidade de fase vítrea formada: a amostra submetida a um menor limite de corrente apresentou uma menor formação de fase vítrea, enquanto que na amostra submetida a um valor superior de limite de corrente formou-se muita fase vítrea, correspondente a praticamente metade da amostra. Verifica-se, neste estudo inicial, que a formação de fase vítrea é um fenómeno evolutivo ao longo da amostra (do polo positivo para o polo negativo). Neste último caso, se fosse deixada a amostra por mais tempo no FLASH, poder-se-ia ter uma amostra totalmente vitrificada. Conclui-se que o limite de corrente é um fator muito importante na formação de fase vítrea. De acordo com os resultados apresentados, selecionou-se para este trabalho o uso de uma densidade de corrente de 2 mA/mm^2 .



Figura 31 – Amostras de pó atomizado após o ensaio de FLASH com diferentes limites de corrente: a) $0,65\text{ mA/mm}^2$; b) 10 mA/mm^2 .

Em todos os ensaios de FLASH apresentados observou-se sempre a formação de fase vítrea do lado do eléctrodo positivo. De forma a tentar perceber o motivo pelo qual ocorre esta vitrificação preferencial no contacto com o eléctrodo positivo realizou-se uma análise EDE nas amostras submetidas a FLASH (correspondentes ao estudo de campo elétrico, 350 e 500 V/cm , 2 mA/mm^2). Nas amostras foi escolhida uma área localizada na fase vítrea e outra na extremidade oposta onde não se observou reação e ainda numa delas uma área central. Os resultados obtidos estão representados nos gráficos da figura 33.

Na figura 32 estão apresentadas as imagens de MEV das três diferentes áreas analisadas da amostra de 350 V/cm .

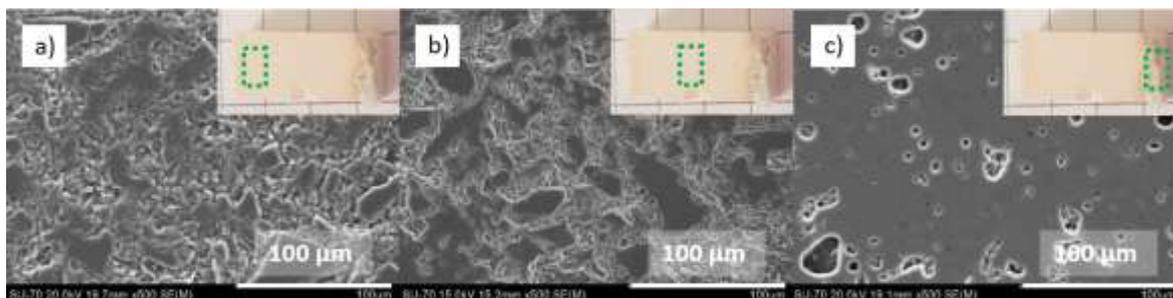


Figura 32 – Análise microestrutural após o ensaio de FLASH da amostra 350 V/cm: a) extremidade oposta à fase vítrea; b) região central; c) fase vítrea.

Como previsto, a fase oposta e a região central apresentam-se pouco densificadas (polo negativo), enquanto a fase vítrea (polo positivo) apresenta-se com uma densificação mais elevada. Verifica-se alguma densificação na região central e no polo oposto, mas muito reduzida.

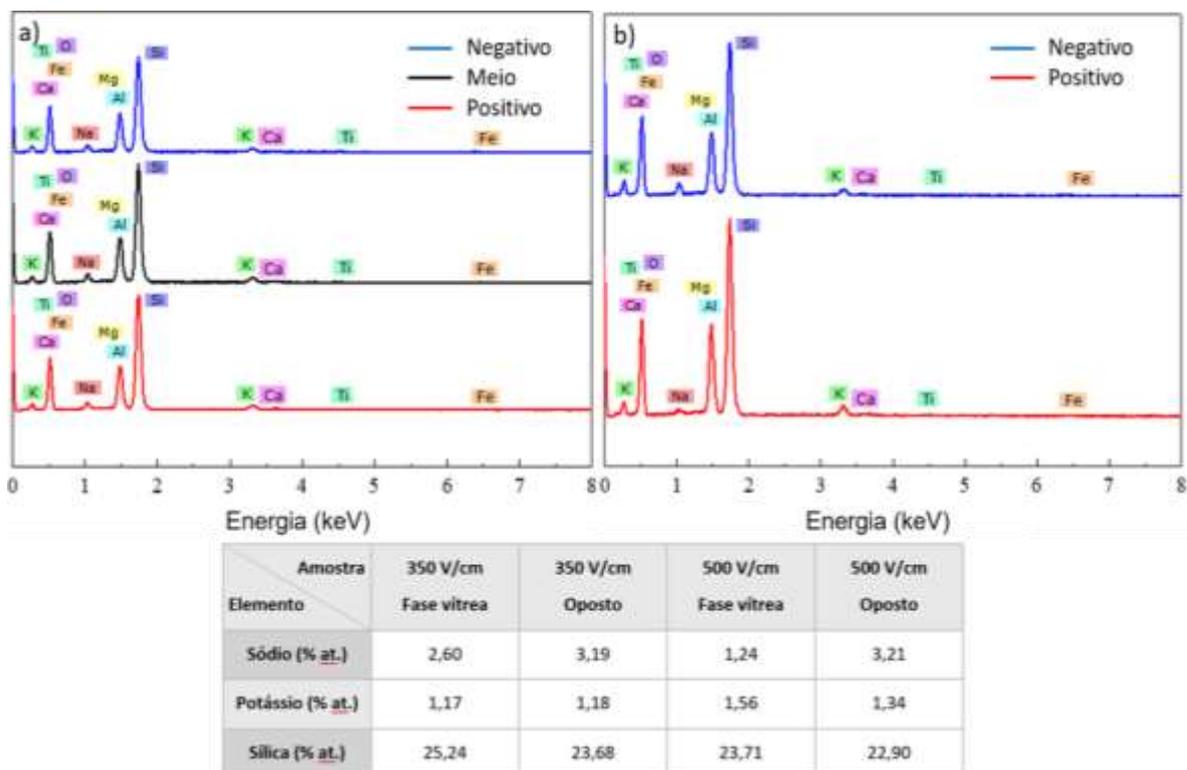


Figura 33 – Espectros dispersivos de energia em diferentes pontos das amostras e parte da sua composição em % atómica: a) 350 V/cm; b) 500 V/cm.

Analisando os espectros dispersivos de energia e os valores de composição atómica de ambas as amostras, podemos afirmar que a composição é semelhante em todos os pontos da amostra. Há uma ligeira diferença na percentagem de sódio nos dois polos, uma vez que pode ter ocorrido volatilização de alguns elementos, aquando da fusão.

Posto este cenário de vitrificação e densificação reduzida (Tabela 7) e não-uniforme das amostras, procurou-se estudar diferentes variáveis para contornar tais dificuldades. As tarefas alternativas sugeridas foram baseadas em conclusões de estudos publicados na literatura e também desenvolvidos na investigação de FLASH noutros materiais (ZnO e KNN) na universidade de Aveiro.

As diferentes variáveis estudadas neste trabalho foram o efeito: (i) da humidade residual presente nos compactos (secagem); (ii) das reações de desidroxilação do caulino e decomposição de outras matérias-primas (calcinação); (iii) da formação de mulite e da fase vítrea (calcinação e patamar isotérmico); (iv) da quantidade de feldspatos na composição e adição de óxido de zinco (mudança de composição dos pós).

Secagem dos compactos

Foi realizada uma secagem em duas amostras de pó atomizado a 300°C, durante 3 h. Ambas as amostras apresentaram perdas de humidade semelhantes (~1%). Foi realizado um ensaio de FLASH numa das amostras, em que o campo elétrico usado foi de 500 V/cm e um limite de corrente de 2 mA/mm².

Analisando a amostra (Figura 34), verifica-se novamente a formação de fase vítrea no polo positivo, no entanto em menor quantidade. Denota-se que a presença de alguma humidade (sem secagem) nas amostras promovem a formação de fase vítrea. A temperatura de ocorrência de FLASH foi semelhante às anteriores $T_F \sim 1000$ °C. A amostra apresentou uma densificação semelhante à da amostra de pó atomizado sem secagem (~83%).

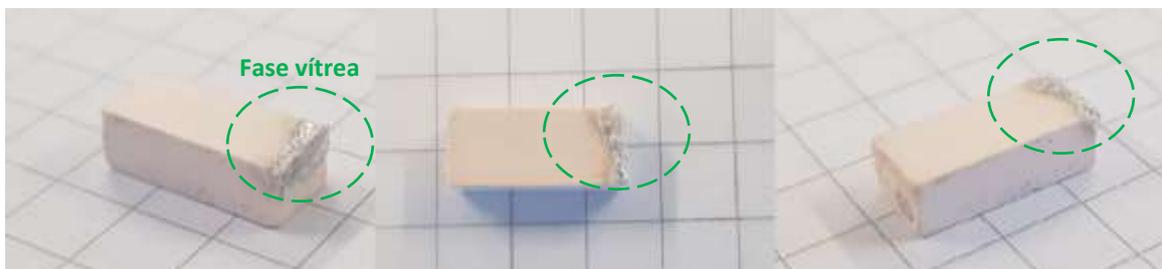


Figura 34 – Amostra de pó atomizado seca após o ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm.

Calcinação de compactos

A etapa de calcinação a temperaturas entre 850 °C e 950 °C, durante 3 h foi aplicada de duas maneiras: (i) diretamente no pó atomizado; (ii) nos compactos. Os resultados da densificação FLASH foram semelhantes nos dois casos, pelo que apenas se apresentam os resultados de FLASH dos compactos calcinados. Nestes ensaios foram utilizados novamente um campo elétrico de 500 V/cm e um limite de corrente de 2 mA/mm². Verificou-se uma formação de fase vítrea idêntica nas diferentes amostras (Figura 35). O FLASH ocorreu em todos os testes a ~1000-1010 °C, exceto na amostra calcinada a 950 °C onde $T_F \sim 850-870$ °C.



Figura 35 – Amostras de pó atomizado após o ensaio de FLASH com campo elétrico de 500 V/cm que foram previamente calcinadas a: a) 850 °C; b) 900 °C; c) 950 °C.

Os gráficos da figura 36 representam a retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH para a amostra de pó atomizado sem calcinação e para as três amostras do estudo da calcinação. A curva dilatométrica da amostra calcinada a 950 °C foi repetida, figura 36b, para confirmação dos resultados.

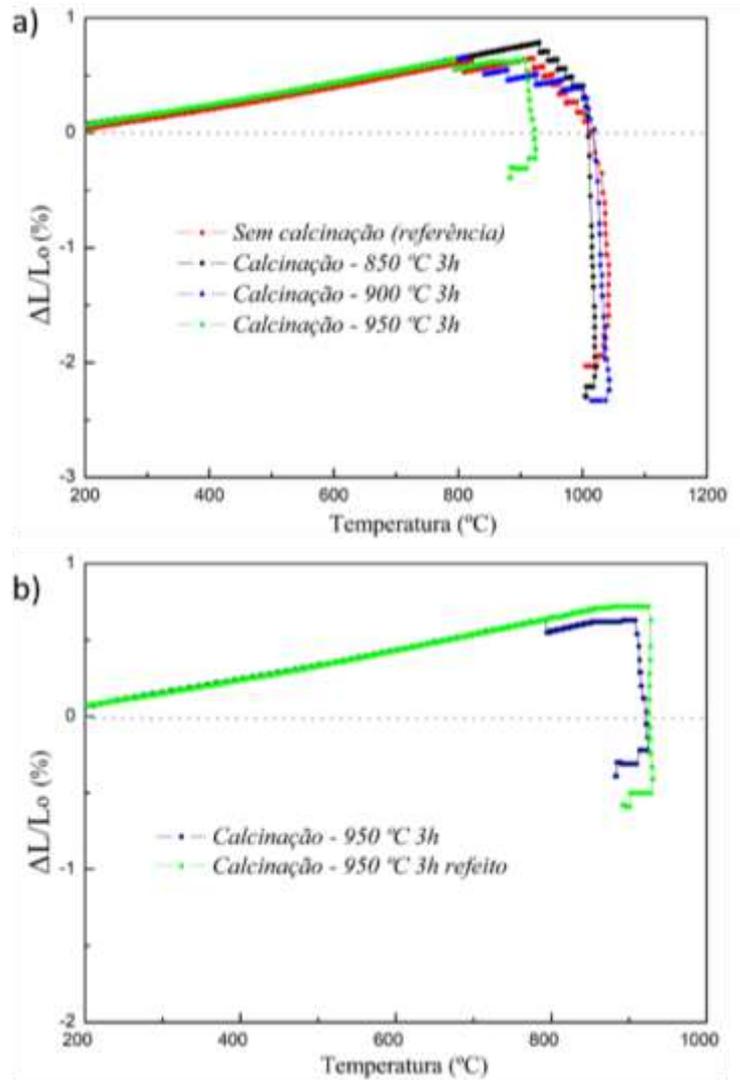


Figura 36 – Gráfico de retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH: a) das amostras do estudo de calcinação; b) dois ensaios realizados na amostra calcinada a 950 °C.

Analisando o gráfico da figura 36 (a) e os valores da tabela 8 podemos verificar que a calcinação a 850 e 900 °C resultam em curvas dilatométricas da sinterização FLASH semelhantes à da amostra sem calcinação, o que indica que uma calcinação abaixo dos 900 °C não tem interferência significativa no comportamento elétrico da amostra. No entanto, quando a amostra é calcinada a 950 °C durante 3 h, o que se verifica é uma temperatura de FLASH notoriamente mais reduzida, $T_F \sim 850$ °C, o que pode indicar que esta calcinação formou na estrutura novas fases, p.e mulite, que devem possuir uma condutividade elétrica superior, diminuindo por isso T_F . Na figura 36 (b) verifica-se que este comportamento dilatométrico na sinterização FLASH da amostra calcinada a 950 °C é reprodutível.

Tabela 8 – Valores de retração, perda de massa e densidades das amostras após os ensaios de FLASH no estudo da calcinação de compactos.

Amostra	Sem calcinação	850 °C	900 °C	950 °C
Temperatura de FLASH (°C)	1000	1010	1005	850
Retração comprimento (%)	1,7	2	2,3	0,5
Retração largura (%)	1,0	2,3	2,0	0
Retração espessura (%)	1,7	3,8	3,2	1,5
Retração média (%)	1,5	2,7	2,5	0,7
Perda de massa (%)	3,0	0,8	1,2	1,0
Densidade em verde (g/cm ³)	2,04	1,98	1,92	1,91
Densidade: aparente (g/cm ³) – relativa (%)	2,07 – 83	2,08 – 83	2,05 – 82	1,92 – 77

Estudo de FLASH isotérmico

Realizou-se previamente aos ensaios de FLASH isotérmico, um estudo preliminar do tempo de patamar isotérmico necessário para estabilizar as amostras durante estes ensaios. O estudo foi dividido em duas etapas: (i) perceber qual o patamar isotérmico necessário para estabilizar a temperatura próximo da amostra (Figura 37a); (ii) perceber a variação da densificação em função do patamar isotérmico aplicado (Figura 37b). Da análise do gráfico da figura 37 (a), podemos verificar que, após 30 min, a temperatura próxima da amostra fica estável, não sendo, portanto, necessário um patamar superior a este. Na segunda etapa, foi obtido o gráfico da figura 37 (b) em que é possível verificar que a diferença entre as densidades iniciais e finais, para um tempo de patamar até 120 min a 1000°C, é praticamente constante. Considerou-se, por isso, um patamar isotérmico de 30 min nos estudos de FLASH, tempo suficiente para estabilizar a temperatura e a densificação da amostra.

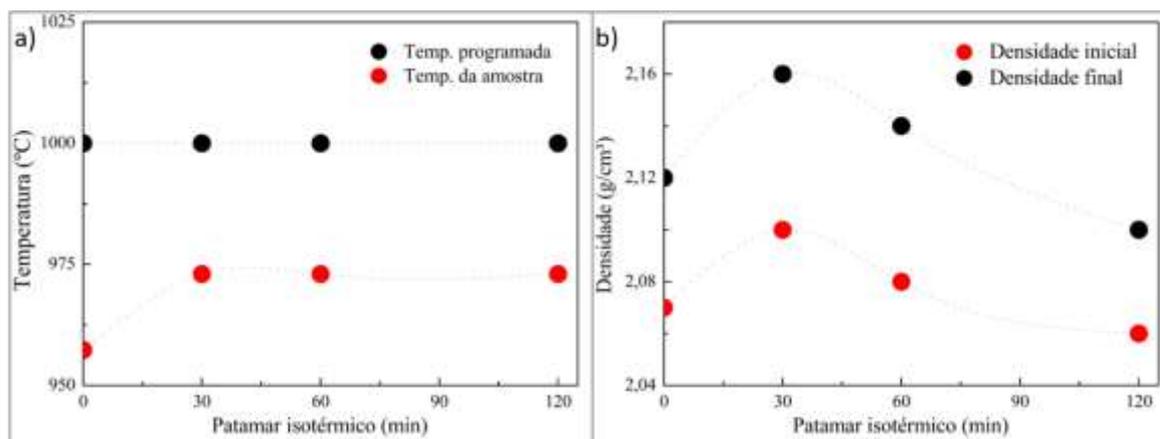


Figura 37 – Gráficos de: a) temperatura programada e atingida pela amostra em função do patamar isotérmico; b) densidade inicial e final da amostra em função do tempo de patamar a 1000 °C.

Tendo em conta este estudo definiu-se para os ensaios de FLASH isotérmico, o uso de 30 min de patamar às temperaturas de 970, 1015 e 1060 °C ($T > T$ de formação de mulite e da formação de fase vítrea). Os parâmetros elétricos utilizados foram um campo elétrico de 500 V/cm e um limite de corrente de 2 mA/mm². Verificou-se repetidamente a formação de fase vítrea nas diferentes amostras (Figura 38). O FLASH em todas as amostras ocorreu à temperatura do patamar isotérmico (~970 °C, ~1015 °C e ~1060 °C).



Figura 38 – Amostras após o ensaio de FLASH isotérmico a: a) 970 °C; b) 1015 °C; c) 1060 °C.

O gráfico da figura 39 (a) mostra que para os patamares de 970 °C e 1015 °C verifica-se uma retração final semelhante à amostra sem patamar isotérmico (referência) verificando-se que um patamar a temperaturas inferiores a 1015 °C não tem implicações nos valores de retração e densificação finais (Tabela 11). Analisando os gráficos da figura 39 (b), verifica-se que a retração experimentada após o fenómeno de FLASH (zonas assinaladas com um círculo cinzento) para o patamar de 970 °C é maior (~2%) que a do patamar de 1015 °C (~1,60%) e posteriormente maior do que o de 1060 °C (~1%), no entanto anteriormente ao fenómeno de FLASH a tendência inverte-se, sendo no patamar de 1060 °C verificado a maior retração (~3%). Na amostra do patamar de 1060 °C verifica-se ainda que a retração após o

fenômeno de FLASH é semelhante à retração total das restantes três amostras (Figura 39a), pelo que uma melhor retração e posterior densificação final (Tabela 9) não se devem somente ao fenómeno, mas também ao patamar isotérmico aplicado. De acrescentar que as perdas de massa são superiores às esperadas pela perda de humidade e decomposição das matérias-primas (~4-5%) o que indica alguma volatilização.

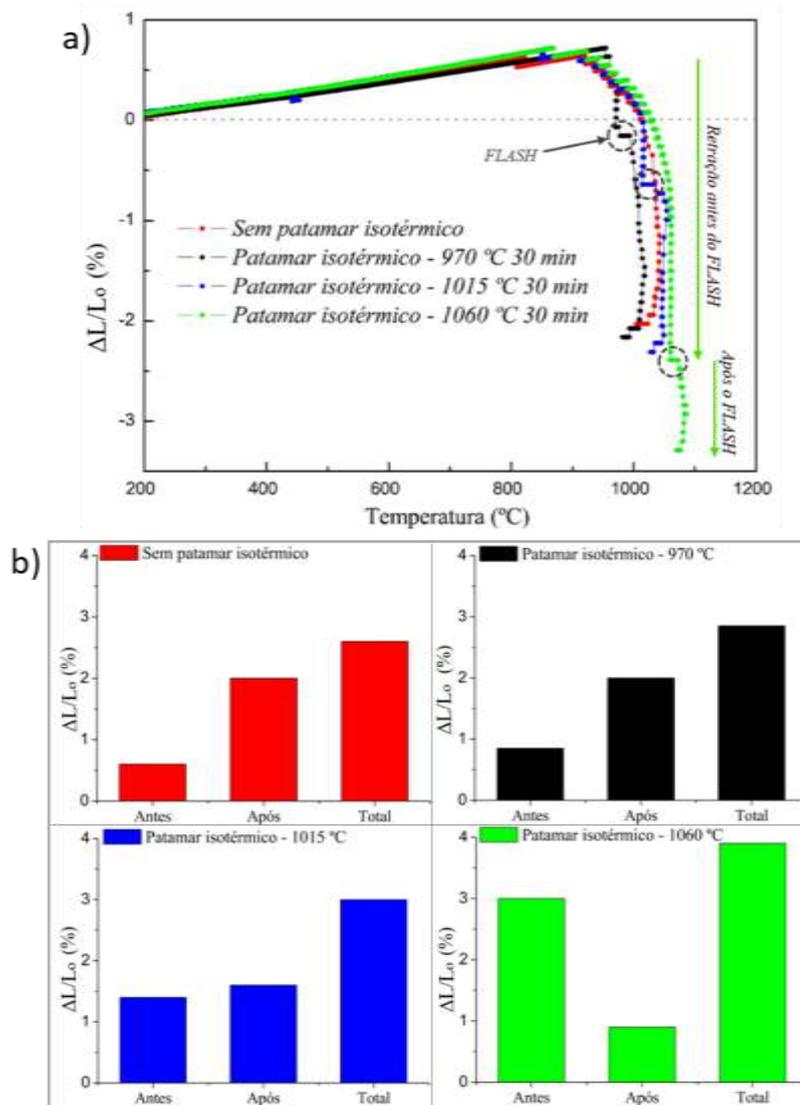


Figura 39 – Gráfico de: a) retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH para diferentes patamares isotérmicos; b) retração antes e após o FLASH nos compactos durante os diferentes patamares isotérmicos.

Com este estudo conclui-se que a aplicação de um patamar isotérmico não é o procedimento indicado, uma vez que não se observaram grandes melhorias na densificação das amostras (exceto para um patamar isotérmico a 1060 °C durante 30 min) e complementou-se a conclusão de que com os parâmetros FLASH usados e a composição

atual do pó da Revigrés não é possível estabilizar o fenômeno de FLASH, ocorrendo inevitavelmente a formação descontrolada de fase vítrea.

Tabela 9 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após os ensaios de FLASH no estudo de patamares isotérmicos.

Amostra	Sem patamar	970 °C	1015 °C	1060 °C
Temperatura de FLASH (°C)	1000	970	1015	1060
Retração comprimento (%)	1,7	1,7	1,0	3,0
Retração largura (%)	1,0	2,0	1,0	2,0
Retração espessura (%)	1,7	4,4	3,3	3,3
Retração média (%)	1,5	2,4	1,8	2,8
Perda de massa (%)	3,0	5,0	5,7	5,6
Densidade em verde (g/cm ³)	2,04	2,00	2,06	2,07
Densidade: aparente (g/cm ³) – relativa (%)	2,07 – 83	2,03 – 80	2,04 – 82	2,13 – 85

Modificação da composição da pasta

O ensaio de FLASH foi realizado em três amostras com as diferentes composições, nas mesmas condições dos ensaios anteriores, com um campo elétrico de 500 V/cm. Analisando as três amostras, verifica-se novamente a formação de fase vítrea no polo positivo (Figura 40) nas amostras de 24 e 48%, no entanto, na amostra de 0% de feldspatos o que se verifica é uma possível queima da amostra promovida por uma reação de redução (cor acinzentada), havendo diminuição/eliminação da fase vítrea acumulada no eletrodo positivo. A temperatura de ocorrência de FLASH aumenta gradualmente com a diminuição da percentagem de feldspatos, sendo $T_F \sim 1000$ °C na amostra de 48% de feldspatos (semelhante à do pó atomizado), $T_F \sim 1020$ na amostra de 24% e para a amostra de 0% de feldspatos T_F aumentou para ~ 1050 °C.



Figura 40 – Amostras de pó com diferentes composições após ensaio de FLASH: a) 0% feldspatos; b) 24% feldspatos; c) 48% feldspatos.

A curva dilatométrica (Figura 41) indica que a diminuição de feldspatos para metade (24%) do que é usado na composição original mantém a amostra com um comportamento semelhante, aumentando ligeiramente a retração final e T_F , mas a eliminação do feldspato altera positivamente a retração FLASH da amostra. Assim, com a eliminação dos feldspatos na composição da pasta, aumenta T_F , e a retração final, obtendo-se uma amostra com a melhor densificação obtida até ao momento, e diminuição acentuada/eliminação da fase vítrea acumulada junto ao eléctrodo. As perdas de peso aumentaram significativamente, o que pode ser uma consequência do aumento da percentagem de argilas na composição da pasta e alguma volatilização.

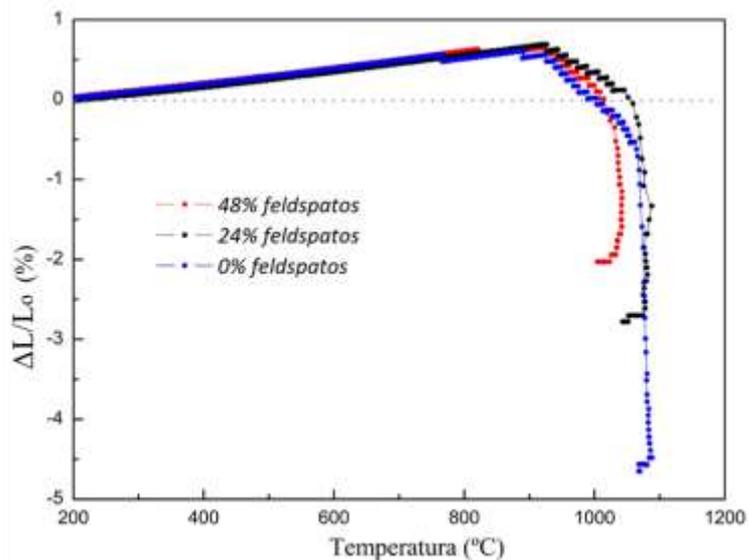


Figura 41 – Gráfico de retração em função da temperatura durante o ensaio de FLASH para amostras com diferentes composições.

Como se pode verificar pelos valores da tabela 10, a amostra de 0% feldspato atingiu o melhor valor de densificação até ao momento (~89%), indicando que uma mudança da composição pode ser interessante no que concerne à melhoria da densificação, mesmo aumentando um pouco T_F .

Tabela 10 – Valores de retração, perda de massa e densidade das amostras após o ensaio de FLASH no estudo da mudança de composição.

Amostra	48%	24%	0%
Temperatura de FLASH (°C)	1000	1020	1050
Retração comprimento (%)	1,7	2,5	5,0
Retração largura (%)	1,0	2,0	3,0
Retração espessura (%)	1,7	2,6	7,5
Retração média (%)	1,5	2,4	5,2
Perda de massa (%)	3,0	6,0	8,7
Densidade em verde (g/cm ³)	2,04	2,07	2,05
Densidade: aparente (g/cm ³) – relativa (%)	2,07 – 83	2,11 – 84	2,22 – 89

De forma a conhecer a microestrutura obtida para as amostras com alteração da composição, realizou-se uma análise por MEV nas amostras com 0 e 24% de feldspatos (Figura 42).

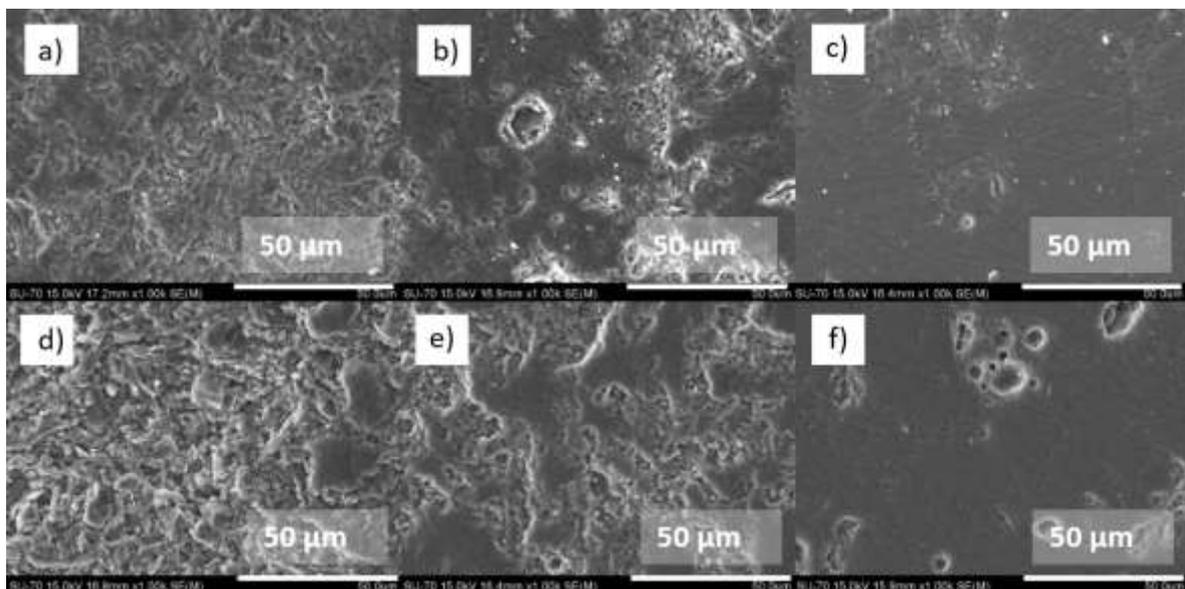


Figura 42 – Análise microestrutural após o ensaio de FLASH nas diferentes regiões das amostras de 0% de feldspatos (a, b, c) e 24% de feldspatos (d, e, f): a) extremidade oposta; b) região central; c) fase vítrea; d) extremidade oposta; e) região central; f) fase vítrea.

Com a análise das imagens de MEV, o que se verifica é o esperado pelos valores apresentados na tabela 10. A amostra com 0% de feldspatos apresenta uma maior densificação em todo o corpo quando se compara com as mesmas regiões na de 24% de feldspatos. A densificação é também mais uniforme ao longo da amostra, mas ainda se observa uma maior densificação ao longo do comprimento da amostra, com densificação mais elevada junto ao eléctrodo positivo (Figuras 42c) como já observado para a amostra de pó atomizado, com 48% de feldspato (Figura 32). Nota-se ainda que a amostra de 0% de feldspatos apresenta poros com tamanhos menores. Estes resultados apontam para a alteração da composição como um fator muito importante para o sucesso da sinterização FLASH nestes materiais e que deve continuar a ser investigada.

Adição de óxido de zinco

Tendo em conta as conclusões anteriores, ainda no âmbito deste trabalho foi sugerida a adição de um semiconductor ou de um elemento condutor na composição por forma a melhorar a sua condutividade elétrica e diminuir, assim, a temperatura de ocorrência do fenómeno de FLASH. Foram produzidos dois pós diferentes, um com 5% de óxido de zinco e composição original da Revigrés e outro com 5% de óxido de zinco e sem feldspatos. Os ensaios de FLASH foram efetuados com um campo elétrico de 500 V/cm. As amostras depois dos ensaios apresentam-se na figura 43.



Figura 43 – Amostras após o ensaio de FLASH: a) 5% ZnO e 0% feldspatos; b) 5% ZnO e 48% feldspatos.

Os resultados com a adição de óxido de zinco mostram uma diminuição de T_F de ~20-40 °C, embora não se tenham obtido melhores resultados de densificação, nem eliminação da fase vítrea localizada. Na amostra com ausência de feldspatos ocorreu novamente o aparecimento do tom acinzentado. O facto de T_F ser inferior pode ser explicado com o aumento ligeiro de condutividade promovendo a condução elétrica a temperaturas inferiores.

Com todos os resultados apresentados até ao momento é conclusivo que com a fonte de alimentação em modo CD não foi possível evitar a formação de fase vítrea no nosso material. Uma explicação pode ser dada, juntando todos os resultados dos estudos anteriores, para a formação de fase vítrea. A corrente elétrica em modo CD tem apenas um sentido, em que os iões se movimentam do polo negativo para o polo positivo. Quando se atinge o ponto em que a amostra se torna condutora, todos os iões livres desta se vão movimentar para o polo positivo, promovendo um aumento abrupto da temperatura na superfície entre a amostra e este elétrodo. Este aumento, segundo a literatura, pode ser na ordem dos 500 °C, ou seja, localmente a amostra poderá atingir temperaturas superiores a 1400-1500 °C, formando-se a típica fase vítrea acumulada junto ao elétrodo. No entanto, esta interpretação não justifica o motivo pela qual a restante amostra não densifica.

Na tabela 13 estão sumariados os resultados mais relevantes obtidos neste trabalho para melhor comparação entre as diferentes condições ensaiadas. Como é observado a melhor densificação final foi obtida numa amostra com 0% de feldspatos. De referir que as perdas de peso são elevadas para as amostras de pó com mudança de composição.

Tabela 11 – Resumo dos resultados obtidos neste trabalho.

Amostra	Temperatura de FLASH (°C)	Retração média (%)	Perda de massa (%)	Densidade: aparente (g/cm ³) – relativa (%)
Pó atomizado (referência)	1000	1,5	3,0	2,07 – 83
Calcinado 850 °C	1010	2,7	0,8	2,08 – 83
Calcinado 900 °C	1005	2,5	1,2	2,05 – 82
Calcinado 950 °C	850	0,7	1,0	1,92 – 77
Isotérmica 970 °C	970	2,4	5,0	2,02 – 80
Isotérmica 1015 °C	1015	1,8	5,7	2,04 – 82
Isotérmica 1060 °C	1060	2,8	5,6	2,13 – 85
24% de feldspatos	1020	5,2	6,0	2,11 – 84
0% de feldspatos	1050	6,1	8,7	2,22 – 89

Parte II

4.3 Estágio na Revigrés

A temporada inicial do estágio assentou no conhecimento dos pilares bases da empresa: regras, direitos, organização administrativa, hierarquia e métodos de trabalho. Este conhecimento foi adquirido através de visitas às várias seções da empresa, participação em reuniões de algumas seções, como por exemplo nas reuniões do departamento de desenvolvimento de produto, nas reuniões diárias e semanais em que participam todos os responsáveis dos diversos setores da fábrica para organizar o dia e a semana, respetivamente. Foi ainda importante a participação em algumas formações internas, nomeadamente sobre *softwares* específicos da empresa e formações de integração aos novos colaboradores. Existiu, ainda, um acompanhamento contínuo dos diversos projetos de inovação em curso.

Durante parte do tempo do estágio, o trabalho foi centrado no laboratório a fazer alterações da composição dos pós, como descrito no Capítulo 3. Deste trabalho resultaram pós com as mais variadas composições e que possibilitaram alcançar os resultados já analisados na primeira parte deste capítulo.

Adicionalmente, o laboratório na Revigrés controla diversas etapas do processo, começando no controlo de matérias-primas, controlo do processamento (moagem, prensagem, parâmetros do forno), controlo de produto acabado e desenvolvimento de novas formulações. Foi possível perceber e ajudar a realizar os seguintes ensaios:

- (i) Matérias-primas: (resíduos, teste de cor, retração, fusibilidade e distribuição granulométrica);
- (ii) Barbotina: (viscosidade, teste de cor, resíduo ao peneiro, retração e absorção de água);
- (iii) Pó atomizado: (distribuição granulométrica);
- (iv) Peças cozidas: ensaios mecânicos (flexão), testes de manchabilidade e controlo dimensional.

Durante o estágio houve ainda oportunidade de ajudar na procura e caracterização de diferentes inovações implementadas no processo fabril, através de registo fotográfico e recolha de elementos tais como, desenhos técnicos de novas estruturas, catálogos e outros documentos com informações relevantes. O objetivo desta caracterização detalhada foi a obtenção de relatórios para concorrer aos fundos do Sistema de Incentivos Fiscais à I&D Empresarial (SIFIDE). Foi possível verificar que a Revigrés é efetivamente uma empresa inovadora nos mais variados pontos do processo.

Foi ainda possível passar algum tempo nas diferentes etapas do processo, conhecer as pessoas e as suas tarefas/obrigações, nomeadamente na zona dos fornos em que são realizados alguns testes preliminares em algumas peças (intervalo de peças bem definido), principalmente a análise do empeno destas. Se em algum momento o responsável do forno verificar que existe um desvio significativo desta característica em várias peças seguidas, automaticamente procura regular a temperatura do forno de forma a contrariar a curvatura preferencial que estas estejam a apresentar. No entanto, o maior desafio verificado nesta secção é, sem dúvida, a cozedura de peças com novos formatos (normalmente formatos maiores), uma vez que não é conhecido o comportamento destas peças às diferentes temperaturas experimentadas no forno. É necessário definir, para além das diferentes temperaturas ao longo dos queimadores, o ciclo de cozedura. Este aperfeiçoamento do ciclo de cozedura leva vários dias até estar concluído. Antes de chegar a esta etapa, teve de realizar-se um estudo intensivo na escolha de matérias-primas, nas cores e padrões que este novo formato poderá ter, entre outras características. Este estudo é realizado pelo departamento de inovação e desenvolvimento.

Resumidamente, durante o meu estágio na Revigrés, foi-me dada flexibilidade para conhecer todas as etapas de processo da empresa, desde a escolha e controlo das matérias-primas até à embalagem dos produtos. No entanto, a maioria do tempo foi passado no departamento de inovação e desenvolvimento e na zona dos fornos para o estudo que irá ser apresentado de seguida.

4.4 Estudo energético simplificado

Numa parte deste estágio foi realizado um estudo sobre a sustentabilidade energética de uma eventual alteração dos fornos de sinterização convencional por uns futuros fornos

contínuo de sinterização FLASH, assumindo a adaptação dos fornos existentes (fornos de rolos).

Este estudo incidiu num formato de peça vulgarmente produzido na Revigrés (Tabela 12).

Tabela 12 – Características do ciclo de cozedura vulgar na Revigrés.

Formato (cm)	T _{máx} (°C)	Ciclo (min)	Consumo de gás total (Nm ³ /m ²)
60 x 60	1210	55	1,46

O forno industrial em que foi realizado o estudo está presente na unidade 2 da fábrica e tem 126 m de comprimento e 2 m de largura. No caso em estudo, as peças seguiam em três fiadas ao longo do forno. O forno possui 192 queimadores divididos por 12 secções com 16 queimadores cada e distribuídos na parte inferior e na parte superior do forno (Figura 44).



Figura 44 – Forno industrial SACMI usado no estudo energético.

A taxa de aquecimento industrial é de ~110-130 °C/min (Figura 45a), significativamente superior à taxa de aquecimento possível de realizar no laboratório com o equipamento desenvolvido para o FLASH (~10 °C/min).

Através dos resultados obtidos na Parte I, sobre a sinterização FLASH, podemos assumir que a temperatura experimental de FLASH neste material de grés porcelânico é ~1000 °C. Assumindo que, com a aplicação de campo elétrico a esta temperatura, será possível atingir um grau de densificação das peças de grés porcelânico equivalente ao das

sinterizadas convencionalmente, procedeu-se a uma análise do consumo energético do processo de FLASH.

Para o cálculo do consumo energético foi necessário ainda assumir que:

- (i) O ciclo de aquecimento até à temperatura de FLASH e de arrefecimento até à temperatura ambiente são os mesmos.
- (ii) O consumo de gás varia linearmente com a temperatura de cozedura. Este pressuposto implica que o consumo de gás para o FLASH está calculado por excesso já que que na realidade o consumo de gás aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Foi ainda necessário recorrer à seguinte equação:

$$P = V * I \quad \text{Eq. 7}$$

onde P corresponde à potência, V é a voltagem e I a corrente. Com esta equação foi obtido o consumo da fonte durante o estágio 3 da sinterização FLASH. Foi realizada uma média da potência durante o fenómeno FLASH e obtido o valor, após conversões para o nosso volume (W/m^3) e tempo (Wh/m^3), de $3,5 \text{ kWh}/\text{m}^2$. Considerou-se que a potência aplicada é totalmente transferida para o material, não existindo fugas energéticas.

Considerando o valor total do consumo de gás na nossa experiência $1,46 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$ (Tabela 12), este equivale a $15 \text{ kWh}/\text{m}^2$ de gás natural por conversão direta ($1 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 = 10,28 \text{ kWh}/\text{m}^2$). Dividindo-se o consumo total de gás ($15 \text{ kWh}/\text{m}^2$) pelas 12 secções e assumindo que no novo ciclo a temperatura máxima é de $\sim 1000^\circ\text{C}$, isto traduz-se na exclusão do consumo das secções do forno situados acima desta temperatura. Posto isto, e apenas sendo necessárias as três primeiras secções, obtém-se o consumo do forno no novo ciclo térmico de $\sim 3,5 \text{ kWh}/\text{m}^2$ (+ consumo da fonte de $\sim 3,5 \text{ kWh}/\text{m}^2$). Na tabela 13 apresentam-se as características no novo ciclo de cozedura por sinterização FLASH.

Tabela 13 – Características no novo ciclo de cozedura por sinterização FLASH.

$T_{\text{máx}}$ ($^\circ\text{C}$)	Campo elétrico (V/cm)	Densidade de corrente (mA/mm^2)	Tempo de aplicação do FLASH (s)	Consumo energético total (kWh/m^2)
1000	500	2	30	7

Nestas condições já conseguimos verificar nos resultados anteriores (Parte I) que o fenómeno de FLASH ocorre, no entanto de forma ainda pouco controlada. Posto todos estes dados e considerações, é possível obter um gráfico do novo ciclo térmico e do ciclo térmico convencional (Figura 45a), assim como do consumo energético do ciclo convencional e um eventual consumo no novo ciclo térmico (Figura 45b).

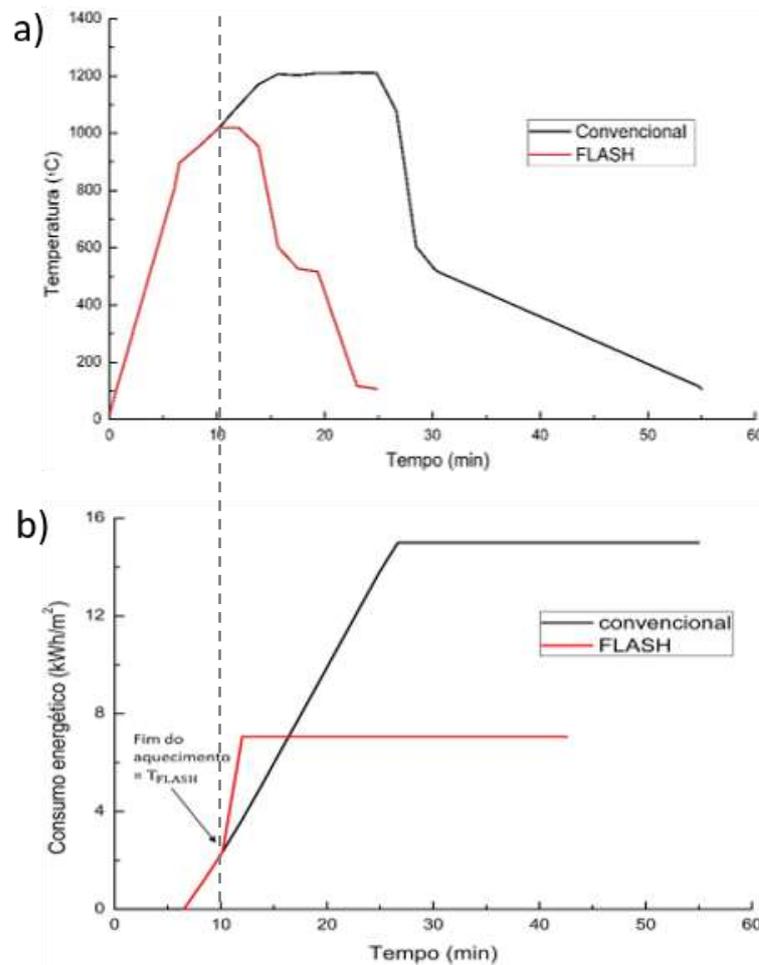


Figura 45 – Gráficos de comparação da sinterização convencional e sinterização FLASH: a) ciclo térmico convencional e novo ciclo em sinterização FLASH; b) Consumo energético cumulativo da sinterização convencional e o equivalente estimado para a sinterização FLASH.

Analisando o gráfico do novo ciclo térmico podemos verificar que o tempo total de ciclo diminui. A temperatura máxima é ~200 °C inferior traduzindo-se, como se pode ver na figura 45 (b), numa diminuição drástica do consumo energético, uma vez que na cozedura convencional o tempo até à temperatura máxima de 1210 °C é de 26 min e, no caso de um forno de sinterização FLASH estima-se ser somente de ~10 min até atingir os 1000°C.

Considerando o caso de estudo obtêm-se os resultados apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Comparação do consumo energético, tempo de ciclo e peças produzidas.

Sinterização	Consumo energético (kWh/m ²)	Tempo de ciclo (min)	Peças produzidas (h)
Convencional	15	55	680
FLASH	7 (↓53%)	44 (↓19%)	852 (↑25%)

Com estes resultados estimados, ou seja, mais de 53% de redução do consumo energético, menos 19% de duração do ciclo de cozedura, equivalente a um aumento da produção de mais 25%, é visível o impacto positivo que esta possível alteração dos fornos poderia representar para a Revigrés e todas as empresas do setor. Uma diminuição do consumo energético e de tempo de ciclo implicaria diminuição de despesas e aumento da capacidade de produção. Este estudo mostra, por isso, a relevância da continuidade da investigação FLASH na produção industrial destes materiais, conquanto se baseie em premissas de qualidade de produto que ainda não foram alcançadas e numa adaptação direta dos fornos contínuos existentes, ainda a desenvolver.

Capítulo 5

Conclusão

5 Conclusão

Parte I

Com a caracterização do pó atomizado standard de grés porcelânico da Revigrés e do pó granulado, preparado por via seca, concluímos que mesmo possuindo pequenas diferenças na sua morfologia e no grau de compactação, os pós apresentam um comportamento térmico equivalente. Ao contrário, os pós moídos a húmido e granulados no laboratório têm composições e características morfológicas diferentes e, apresentam, por isso, comportamentos térmicos distintos.

Com este trabalho e usando somente pó atomizado nos ensaios de sinterização FLASH, conseguimos provar que é possível realizar sinterização por FLASH em grés porcelânico, usando fonte CD, a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, durante 30 s. No entanto as amostras apresentam uma densificação final insuficiente ($< 90\%$ de densidade teórica), não-uniforme e com aparecimento de uma fase vítrea em excesso, concentrada numa parte da amostra, o que impossibilita ainda a sua aplicação na produção industrial de material porcelânico.

Concluimos que a secagem e a calcinação prévia dos compactos, a aplicação de um patamar isotérmico e a adição de um semiconductor não trouxeram, de uma maneira geral, melhorias significativas aos resultados da sinterização FLASH. De referir que a introdução da calcinação prévia do pó a 950°C , alterou o seu comportamento elétrico e a temperatura de FLASH foi mais reduzida, de $\sim 850^{\circ}\text{C}$, mas com ausência quase total de densificação. Por outro lado, a mudança de composição com redução/eliminação do fundente, mostrou-nos resultados promissores, principalmente a composição com 0% de feldspato que atingiu a densificação mais uniforme e mais elevada.

Parte II

No decorrer do estágio foi realizado um estudo do impacto energético provocado pela alteração do forno de sinterização convencional por um futuro forno de sinterização FLASH, da qual se conclui que as melhorias seriam consideráveis. Estimou-se, com algumas aproximações e simplificações que a produção de peças por hora poderia aumentar em 25%, diminuindo-se o consumo de energia no mínimo em 53%.

Embora não seja fácil estimar os impactos desta mudança, acredita-se que esta possa não ter necessariamente de passar pela compra de um forno novo, mas sim uma modificação do próprio forno já existente, uma vez que este já se encontra otimizado para sinterizar material, faltando apenas uma zona em que seja aplicado o fenómeno de FLASH. A implementação da técnica a nível industrial, sem necessidade de aquisição de um forno dedicado, maximiza o impacto económico, energético e ambiental.

A conclusão que retiro a título pessoal da minha experiência na Revigrés é que a implementação de processos inovadores e sustentáveis na indústria atual é muito importante, mas, apresenta muito obstáculos que devem ser ultrapassados e onde a engenharia de materiais tem um papel fulcral. A Revigrés é uma empresa inovadora, com produtos de enorme qualidade e acredito que num futuro em que a sinterização FLASH se encontre otimizada a nível industrial, o trabalho desenvolvido neste projeto poderá ajudar a que seja uma das empresas pioneiras na implementação desta técnica.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

6 Trabalhos Futuros

Das conclusões e da experiência alcançada com a realização deste trabalho pode-se sugerir alguns trabalhos futuros, de forma a acrescentar e melhorar conhecimento acerca da sinterização FLASH em materiais cerâmicos que apresentam elevada densificação.

- Tentar perceber os mecanismos ocorridos durante o fenómeno FLASH no grés porcelânico e como é que estes explicam as temperaturas tão reduzidas para a densificação deste material;
- Testar a alteração da fonte de alimentação para CA;
- Aprofundar o impacto da composição dos vários elementos constituintes da pasta da Revigrés de forma a melhorar os resultados obtidos durante o processo de sinterização FLASH;
- Entender e explicar o aparecimento de fase vítrea em excesso concentrada no elétrodo positivo em Sinterização FLASH para as amostras de composição de feldspatos elevada. Perceber se é possível controlar esta reatividade e analisar potenciais vantagens desta reação;
- Estudar a possibilidade de adotar ao equipamento um aparelho de análises termográficas para estudar o gradiente de calor da amostra no fenómeno FLASH.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, “Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2827–2837, Dec. 2011.
- [2] M. Biesuz, W. D. Abate, and V. M. Sglavo, “Porcelain stoneware consolidation by flash sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 1, pp. 71–81, Jan. 2018.
- [3] E. Sánchez, “Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos,” *Cerâmica Ind.*, vol. 2, no. 3/4, pp. 32–40, 1997.
- [4] A. Ferreira, “Formulação de um grés porcelânico super-branco e translúcido,” Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2014.
- [5] “R2W || Matérias-Primas.” [Online]. Available: http://www.r2w-ceramica.pt/materias_primas.html. [Accessed: 09-Jan-2019].
- [6] Z. Chiara, M. Raimondo, G. Guarini, and M. Dondi, “The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 16, pp. 3251–3260, 2011.
- [7] J. M. L. Meira, “ARGILAS: O QUE SÃO, SUAS PROPRIEDADES E CLASSIFICAÇÕES,” *Comun. técnicas - Visa Consult.*, vol. IX, p. 7, 2001.
- [8] A. Palmeira, “Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃,” Tese de doutorado, Universidade de Sao Paulo, 2012.
- [9] N. Ferreira, “Desenvolvimento de componentes de ZnO a baixa temperatura por sinterização Flash,” Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2018.
- [10] C. Zanelli, M. Raimondo, M. Dondi, G. Guarini, and P. M. T. Cavalcante, “Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles,” *Qualicer 2004 - Congr. Mund. la Calid. del Azulejo y del Paviment. Cerámico*, no. November 2014, pp. 247–259, 2004.
- [11] J. Marchi, “Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos,” Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, 2003.
- [12] R. M. German AE Pavan Suri AE Seong Jin Park, R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, “Review: liquid phase sintering,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 1–39, 2009.
- [13] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, “Flash Sintering of Nanograin Zirconia in < 5 s at 850°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, Nov. 2010.
- [14] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, and M. J. Reece, “Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 116, no. 1, pp. 24–60, 2017.
- [15] C. E. J. Dancer, “Flash sintering of ceramic materials,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 10, pp. 1–25, 2016.
- [16] T. Saunders, S. Grasso, and M. J. Reece, “Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 27222, Jul. 2016.

- [17] S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal, B. Milsom, A. Tudball, and M. Reece, “Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of a and b SiC,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 5, pp. 1534–1543, 2016.
- [18] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, and R. I. Todd, “Ultra-fast and energy-efficient sintering of ceramics by electric current concentration,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8513, Jul. 2015.
- [19] J. S. C. Francis and R. Raj, “Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 9, pp. 2754–2758, Sep. 2013.
- [20] S. K. Jha, K. Terauds, J.-M. Lebrun, and R. Raj, “Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 124, no. 4, pp. 283–288, 2016.
- [21] R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, S. Bonilla, T. Sneddon, and P. R. Wilshaw, “Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1865–1877, 2015.
- [22] J. Narayan, “Grain growth model for electric field-assisted processing and flash sintering of materials,” *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 10, pp. 785–788, May 2013.
- [23] M. Biesuz, “Flash Sintering of Alumina-based Ceramics,” Tese de doutoramento, Universidade de Trento, 2017.
- [24] “About Flash Sintering Technology | Lucideon.” [Online]. Available: <https://www.lucideon.com/materials-technologies/flash-sintering/the-technology>. [Accessed: 17-Jan-2019].
- [25] E. Sortino, J. M. Lebrun, A. Sansone, and R. Raj, “Continuous flash sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 4, pp. 1432–1440, 2018.
- [26] M. Biesuz, W. D. Abate, and V. M. Sglavo, “Porcelain stoneware consolidation by flash sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 1, pp. 71–81, 2018.