

ESTUDO DE PROPRIEDADES DE ALUMÍNIO REFORÇADO 50 % DE CARGA DE CINZA LEVE PROVENIENTE DA QUEIMA DE CARVÃO TERMOELÉTRICO

André Carvalho Tavares¹
Vinícius Martins²
Diego Pacheco Wermuth³
Sara Gabriela Wirti⁴
Lírio Schaeffer⁵

¹ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. andre_c_t@hotmail.com

² Professor do Instituto Federal Sul rio-grandense IFSul – Campus Sapucaia do Sul
Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. viniciushiper@yahoo.com.br

³ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. diegopw@bol.com.br

⁴ Acadêmica do curso de Engenharia de Energias, vinculado ao Departamento de Metalurgia da UFRGS/LdTM. Porto Alegre, RS, Brasil sara.wirti@ufrgs.br

⁵ Prof. Dr. -Ing. Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. schaeffer@ufrgs.br

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo

A utilização de um metal base e um segundo elemento cerâmico para formação de um compósito (cermets), são materiais usualmente utilizados em busca de componentes que proporcionam materiais que tenham uma mescla de propriedades dos dois materiais. A queima do carvão mineral fornece uma grande quantidade variedade de óxidos, em duas formas de cinzas uma de maior granulometria e outra de menor granulometria, sua composição apresenta uma predominância de óxidos SiO_2 dentre outros que quando interagem com alumínio formam uma reação de redução e formação de Alumina (Al_2O_3). Os cermets são empregados para a fabricação de componentes que exijam resistência a abrasão e alta dureza, juntamente com um componente de matriz metálica de menor dureza, obtendo-se a combinação de características como resistência a deformação compressiva e alta resistência ao desgaste combinada a baixa densidade aparente. Amostras contendo percentuais de 50% Al e 50% de cinza leve (de granulométrica menor) proveniente da queima do carvão mineral foram compactadas utilizando-se valores crescentes de pressão uniaxial e posteriormente sinterizadas em múltiplas faixas de temperatura afim de se avaliar as modificações das temperaturas de sinterização, tendo como adotado duas pesas uma para melhor densificação durante a compressão e uma após sinterização, as temperaturas de sinterização variaram entre 550°C e 650°C, variando a cada 25°C. Resultados das microestruturas mostraram que é possível a obtenção cermets a partir da cinza da moagem de carvão contendo valores acima de 50% de Al, com esse percentual foi possível obter peças com resistência mecânica podendo se especular as possíveis aplicação desse material sinterizados que possui baixa densidade, mas deve-se continuar

estudando esta possibilidade. Avaliou-se contração linear, volumétrica, densidade do sinterizado e microdureza.

Palavras-chave: Cermets, cinza de carvão, alumínio, metalurgia do pó, resistência mecânica .

STUDY OF PROPERTIES OF REINFORCED ALUMINIUM 50% LOAD OF GREY LIGHT FROM THE BURNING OF COAL THERMOELECTRIC.

Abstract

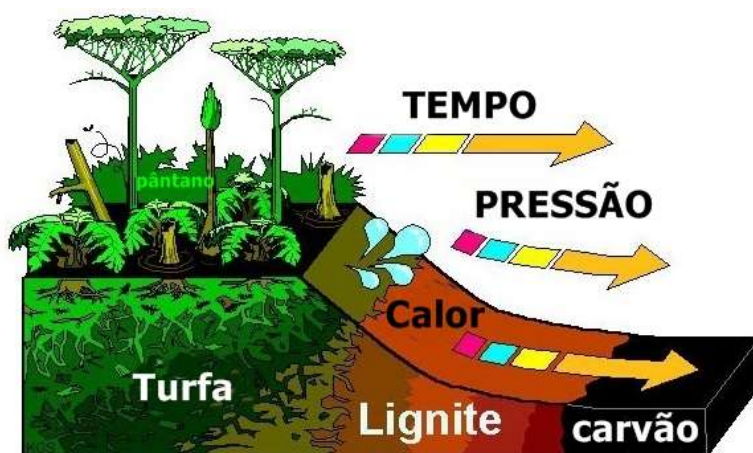
The use of a base metal and a second element for forming a ceramic composites (cermets) are materials commonly used in searching for material components having a proportional mix of properties of both materials. The burning of coal provides a lot variety of oxides, in two forms one of the largest ash particle size and other smaller particle size, composition shows a predominance of oxides SiO_2 and others when they interact with aluminum form a reduction reaction and training Alumina (Al_2O_3). The cermets are used for the manufacture of components which require high abrasion resistance and hardness together with a matrix component metal of lower hardness, yielding the combination of characteristics such as resistance to compressive deformation and high wear resistance combined with low density apparent. Samples containing Al percentage of 50% and 50% fly ash (the particle size smaller) from the burning of coal were compacted using increasing values of uniaxial stress and then sintered in multiple temperature ranges in order to evaluate changes in temperature sintering adopted as having one to two expenditure better densification during the compression and after sintering, the sintering temperatures varied between 550°C and 650°C , varying every 25°C . Results of microstructures showed that it is possible to obtain cermets from the ashes of coal grinding containing values above 50% Al, with this percentage was possible to obtain parts with mechanical strength can speculate the possible application of this material which has low density sintered but should continue studying this possibility. We evaluated linear shrinkage, volumetric density of the sintered and microhardness.

Key words: Cermets, coal ash, aluminum, powder metallurgy, mechanical resistance..

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral – ou simplesmente carvão – este é um combustível fóssil sólido gerado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, como pode ser observados na Figura 1, sofrem a ação do tempo e pressões abaixo da terra, se transformando em um primeiro estágio em turfa, posteriormente, com a adição de calor em camadas mais abaixo passa a se tornar Lignite (carvão marrom) que é um pré estágio do carvão, com características de baixa combustão. (World Coal Org, 2011) Fundamental para a economia mundial, o carvão é maciçamente empregado em escala planetária na geração de energia elétrica. (HUMBERTO, 2004) (Oliveira, Junho de 2009)

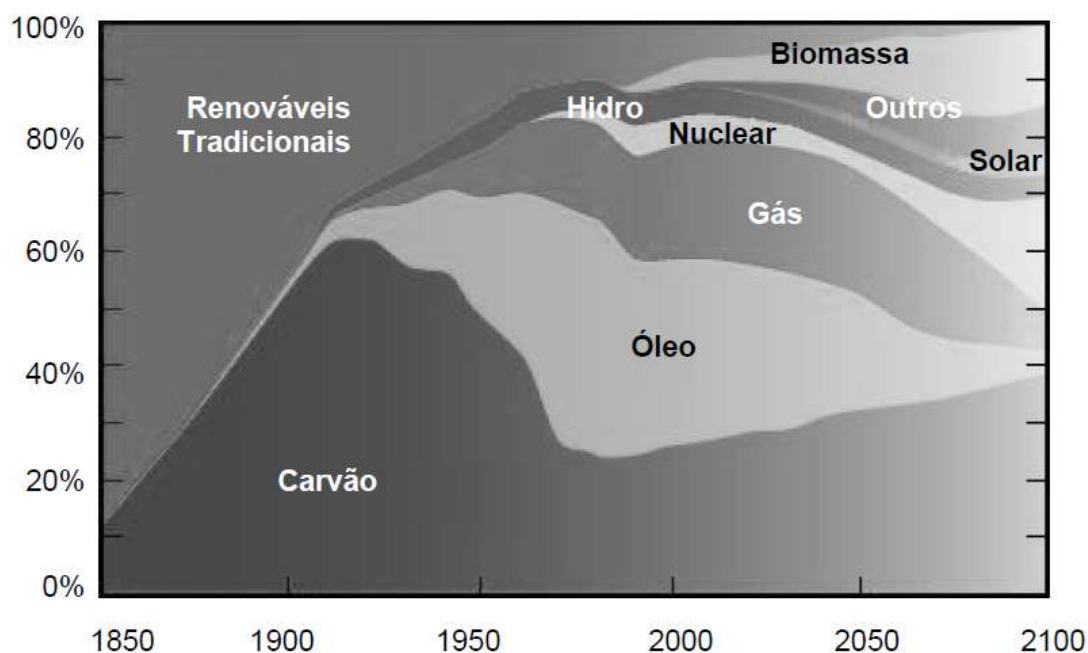
Figure 1 - Depósitos sedimentares de carvão mineral



Fonte : (World Coal Org, 2011)

O carvão mineral já ostentou ser a maior fonte energética utilizada mundialmente ao longo dos anos esse quantidade de utilização vinha sofrendo reduções, com o crescimento da utilização de combustíveis fosseis, com a necessidade de renovação de fontes a partir do ano 2000 inicia uma nova tendência, de emprego dessa fonte de combustível , como pode ser visto na Figura 2, esse nova retomada de utilização se deve a esse material ainda possuir reservas abundantes e estar bem dividida ao redor do globo terrestre . (Oliveira, Junho de 2009)

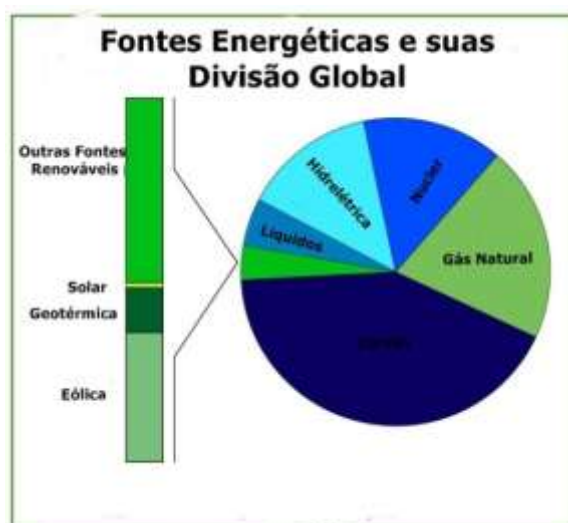
Figure 2- Tendências de consumo energéticos.



Fonte : (Oliveira, Junho de 2009)

Usinas termoeletricas podem trabalhar com carvão mineral, gás natural e óleos combustíveis, demonstrado na Figura 3, este tipo de usina é também a principal fonte de geração de energia elétrica no mundo. (Oliveira, Junho de 2009) (Code and Data, 2011)

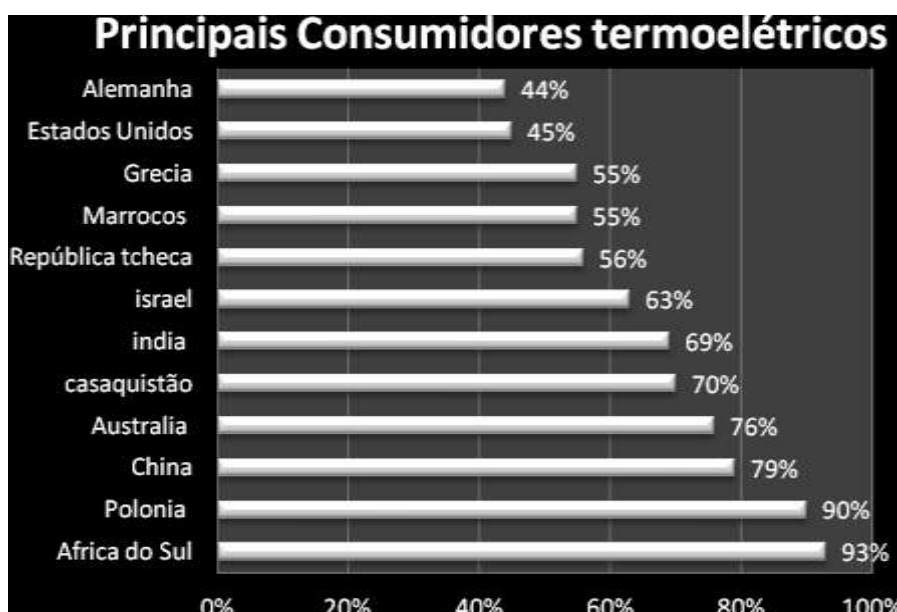
Figure 3- Fontes energéticas Globais



Fonte : (Code and Data, 2011)

A utilização do carvão mineral empregado em termoeletricas esta por suas vez são grandes fontes de energias e em alguns países estão se tornando a única ou a maior fonte energética como pode ser visto na Figura 4. (World Coal Association, 2012)

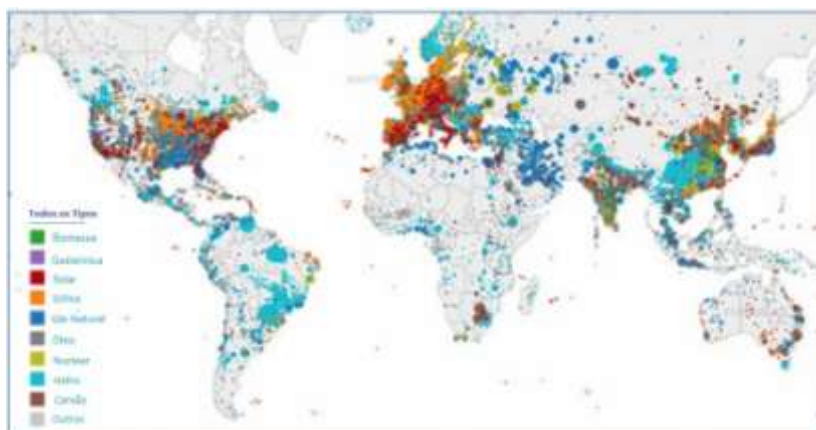
Figura 4 - Dependência do carvão na geração elétrica de alguns países



Fonte : (World Coal Association, 2012)

O carvão é o combustível fóssil que possui as maiores reservas mundiais espalhadas em mais de 70 países, representando cerca de 40% da matriz elétrica mundial, o mapa mundial na Figura 5 nos traz uma perspectivas de como esta dividida essa matriz elétrica mundial. (Oliveira, Junho de 2009) (Plumer, 2012)

Figure 5 - Mapa da Matriz Energética Mundial



Fonte : (Plumer, 2012)

As fontes energéticas térmicas são extraordinária fonte de energia, o emprego do carvão mineral como matéria de queima produzem uma grande quantidade de resíduos sólidos (cinzas), estes podendo ser classificados em dois tipos de cinzas: cinza leve e cinza e pesada (DEPOI, 2005). Somente o Brasil é responsável por gerar cerca de 3 milhões de toneladas de cinzas anuais, sendo que 80% de resíduos são cinza leve também chamada de “mosca”, Figura 6 , e 20% de cinza pesada. (ROCHA, et al.)

Figure 6 - Cinza leve "mosca" de Termoelétrica



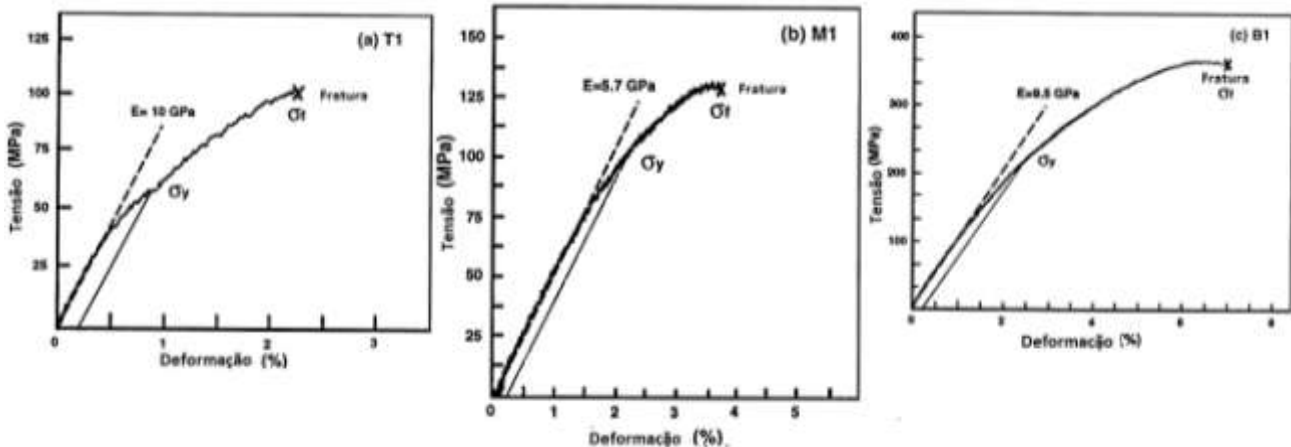
Fonte : Do autor

A busca por emprego destes resíduos vem sendo estudado em diversos locais do mundo, atualmente a única finalidade que este produto vem sendo empregado comercialmente de maneira viável é como substituinte do clínquer em cimento (produção de clínquer, utilizado para a fabricação do cimento *Portland*), de pavimentação (LEANDRO, 2001), estudos para achar uma finalidade comercial no emprego desse material cerâmico junto com materiais metálicos vem sendo buscado. Atualmente outra finalidade já vem sendo realizada, testes estão sendo feitos para a aplicação de filtros cerâmicos, pois esses resíduos proporcionam componentes com baixa densidade e relativamente alta resistência, características essas que preenchem as necessidades destes componentes, pois são utilizados na separação de metais pesados de lamas e mananciais tendo como outro benefício a possibilidade de emprego em altas temperaturas. (CHEESEMAN, 2005)

Trabalhos anteriores (LEANDRO, 2001), (CHEESEMAN, 2005) e (HUANG, 1999.), nos mostram que compósitos metal-cerâmico (*Cermets*) conferem uma adição as propriedades mecânicas da cerâmica pura. Da mesma forma que (Schicker S, 1999), quando compara-se materiais cerâmicos monofásicos com cermets constata-se que estes compósitos proporcionam características mecânicas elevadas, principalmente resistência a fratura e tenacidade, como pode ser vista no comparativo da Figura7. (Hyung-Jun Kim, 1999)

Figure 7 - Comparativo do gráficos tensão deformação de materiais (a) Cerâmico , (b) Cermets e (c) Metálicos

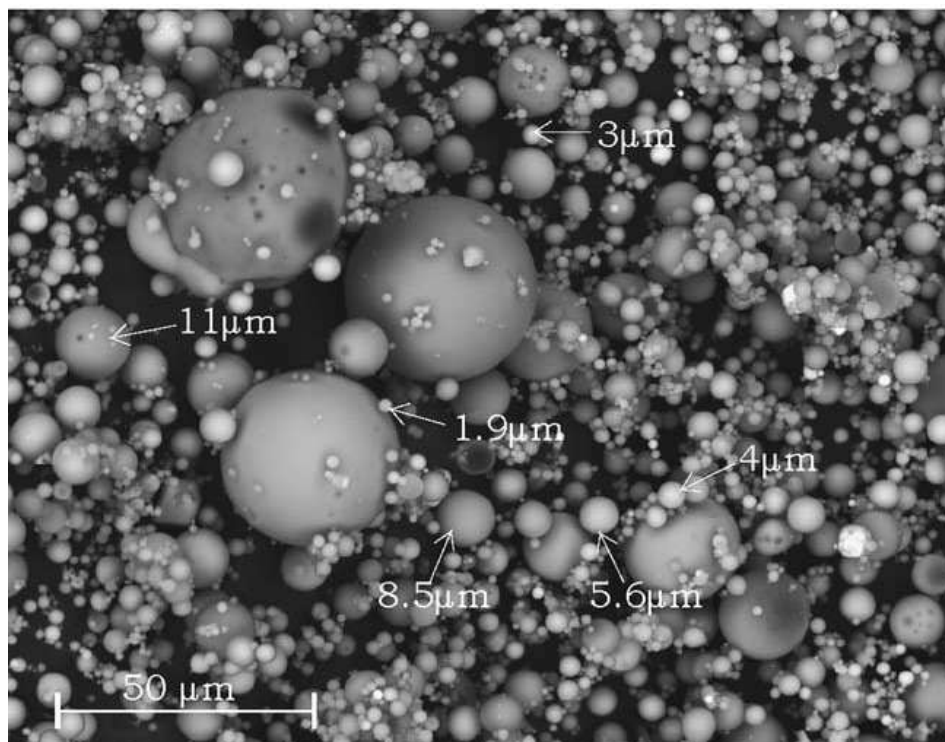
Fonte : (Hyung-Jun Kim, 1999)



As cinzas provenientes da combustão do carvão mineral apresentam as características anteriormente citadas, tornando um dos motivos que este material vem sendo estudado e pesquisado por ser possível se gerar materiais de alto desempenho aplicáveis a engenharia e provenientes de matéria prima de baixo custo. O uso destes óxidos representa ainda um benefício ao meio ambiente pela redução de resíduos que serão liberados no meio ambiente. Em dezembro de 2008, um aterro em uma no Vale do Tennessee, protagonizou um desastre com esse tipo de resíduos, na cidade Kingston, Tennessee, uma unidade de armazenamento de cinzas do tipo mosca , falhou e liberados 5,4 milhões de metros cúbicos de cinzas no Rio de Emory. Custos de limpeza destes foram estimados em aproximadamente \$ 1,2 bilhões. (Shepard, 2006-2013)

Segundo (S. Bethanis, 2002), cinzas em seu estado natural tem forma morfológica predominantemente esférica, visto na Figura 8 , tendo tamanho granulométrico entre 3 e 150 μm com uma densidade aparente baixa (de 0,5 a 2 g/cm^3). (Goodarzi, 2006) .

Figure 7 - Morfologia e tamanho granulométrico de partículas de Cinza Leve



Fonte : (Goodarzi, 2006)

A composição dessa cinza varia de acordo com a região e o local proveniente do carvão, a formação de diversos óxidos e presença de diversos elementos químicos em percentuais distintos, como pode ser visto em estudo de (S. Bethanis, 2001), (Goodarzi, 2006), porém como composto química apresenta basicamente SiO_2 e Al_2O_3 , apresentando também certa quantidade de carbono (CHEESEMAN, 2005), (SONG, 2011), (S. Bethanis, 2002) as Tabelas 1 e 2 apresentam a composição química de cinzas leves de dois locais distintos do mundo.

A Tabela 1 nos traz dados são provenientes de resíduos oriundos do Canadá, neste estudo foram analisadas : quatro amostras de cinza leve que continham baixo teor de enxofre oriundas de um carvão sub-betuminoso (amostras 1-4), uma cinzas volantes de um carvão betuminoso contendo baixo teor de enxofre (amostra 5), e duas cinzas volantes de carvão com alto teor de enxofre, obtidos de material betuminoso (amostras 6 e 7). O autor retrata que as amostras são provenientes de carvão pulverizado tendo sido formado a partir da queima a 1300°C em , o autor ainda retrata que na amostra 7 foi elevado o nível de enxofre, a partir de uma câmara de combustão de leito fluidizado. (Goodarzi, 2006)

Tabela 1 - Maiores percentuais em peso de óxidos em cinzas provenientes do Canadá , determinado utilizando XRF(Fluorescência de raio X)

| Óxidos | 1 | 2 | 3* | 5 | 6 | 7 | |
|--------------------------------|--------------------|------|------|------------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| | Hulha | | | Carvão betuminoso de baixa enxofre | | Carvão betuminoso de alto enxofre | |
| | Carvão Pulverizado | | | | | Carvão fluidizado | |
| | ESP | ESP | ESP | ESP | Baghouse | ESP | Baghouse |
| SiO ₂ | 56.42 | 51.1 | 55.1 | 56.0 | 57.82 | 40 | 11.11 |
| Al ₂ O ₃ | 20.62 | 22.2 | 18.7 | 22.7 | 19.29 | 20.8 | 4.92 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.91 | 6 | 3.11 | 3.60 | 4.26 | 29.3 | 14.73 |
| TiO ₂ | 0.58 | 0.8 | 0.57 | 0.92 | 0.74 | 0.92 | 0.20 |
| P ₂ O ₅ | 0.47 | 0.3 | 0.07 | 0.46 | 0.23 | 0.25 | 0.03 |
| CaO | 9.43 | 10.6 | 9.27 | 2.57 | 2.9 | 3.4 | 56.2 |
| MgO | 1.2 | 2.5 | 1.5 | 1.11 | 1.15 | 1.3 | 1.01 |
| SO ₃ | nd | nd | 3.43 | 0.49 | 0.48 | 0.30 | 10.23 |
| Na ₂ O | 4.25 | 2.3 | 0.65 | 0.5 | 0.41 | 1.3 | 0.41 |
| K ₂ O | 1.51 | 1.8 | 0.83 | 2.31 | 1.95 | 2.1 | 0.91 |
| BaO | 0.57 | nd | 0.32 | 0.24 | 0.17 | 0.1 | 0 |
| SrO | nd | nd | 0.06 | 0.34 | 0.04 | nd | nd |
| V ₂ O ₅ | nd | nd | 0.02 | 0.04 | 0.03 | nd | nd |
| NiO | nd | nd | nd | 0.01 | 0.01 | nd | nd |
| MnO | 0.03 | 0 | 0.06 | 0.03 | 0.04 | 0.11 | 0.28 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | nd | nd | 0.04 | 0.03 | 0.02 | nd |
| L.O.I | nd | 0.5 | nd | 8.62 | 10.4 | nd | nd |
| Total | 100 | 97.9 | 99.4 | 100 | 100 | 99.7 | 100 |

Fonte Adaptada de : (Goodarzi, 2006)

A Tabela 2 nos retrata análises feitas em cinzas de carvão provenientes de Cayirhan na Turquia , sendo analisadas nestas o carvão em seu estado natural, as cinzas de carvão não queimado, as cinzas leve e cinzas pesadas, para análise mais precisa de foi utilizado a fluorescência de raio x e Espectrometria de Massa indutivamente acoplado a plasma (ICP-MS, cujos dados fornecidos estão compreendidos em uma variação de 0,001 a 0,1µg.L¹) . (S. Bethanis, 2001)

Tabela 2 - Concentrações dos elementos do carvão (Amostra 1), cinzas de carvão que não foram incineradas (amostra 2) , cinzas leves do tipo "mosca" (amostra 3) e cinzas pesadas (amostra 4) , e seu valores calculados A e B da usina a carvão Cayirhan, Turquia a e b

| Elementos | Carvão Natural (FC) | | Carvão natural em forma de cinza | | Cinza Leve (FA) | | Cinza pesada (BA) | | A | B |
|---------------|---------------------|------|----------------------------------|------|-----------------|------|-------------------|------|-----|-----|
| | Média | S.D. | Média | S.D. | Média | S.D. | Média | S.D. | | |
| <i>XRF</i> | | | | | | | | | | |
| Si (%) | 11.1 | 0.3 | 22.1 | 0.7 | 23.6 | 0.5 | 24.9 | 0.3 | 108 | 0.9 |
| Al (%) | 3.3 | 0.1 | 6.6 | 0.3 | 6.9 | 0.2 | 7.1 | 0.2 | 106 | 1.0 |
| Fe (%) | 3.1 | 0.2 | 6.2 | 0.5 | 6.0 | 0.2 | 5.6 | 0.2 | 95 | 1.1 |
| Mg (%) | 1.3 | 0.1 | 2.6 | 0.2 | 3.0 | 0.1 | 2.9 | 0.2 | 114 | 1.0 |
| Ca (%) | 4.3 | 0.4 | 8.6 | 0.8 | 10.4 | 0.9 | 9.8 | 0.5 | 119 | 1.1 |
| Na (%) | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.8 | 0.2 | 0.8 | 0.3 | 260 | 0.9 |
| K (%) | 0.8 | 0.1 | 1.6 | 0.1 | 1.7 | 0.2 | 1.7 | 0.1 | 105 | 1.0 |
| Ti (%) | 0.2 | 0.01 | 0.4 | 0.03 | 0.3 | 0.03 | 0.3 | 0.02 | 89 | 1.0 |
| P (%) | 0.1 | 0.01 | 0.2 | 0.03 | 0.2 | 0.02 | 0.2 | 0.02 | 104 | 1.1 |
| <i>ICP-MS</i> | | | | | | | | | | |
| As | 48 | 2.8 | 95 | 5.5 | 94 | 28 | 28 | 1.7 | 85 | 3.3 |
| Ba | 241 | 23 | 479 | 45 | 607 | 50 | 578 | 30 | 126 | 1.1 |
| Bi | 0.4 | 0.04 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | 94 | 1.8 |
| Co | 9.5 | 0.3 | 19 | 0.7 | 20 | 1.3 | 19 | 1.1 | 106 | 1.1 |
| Cs | 3.1 | 0.2 | 6.2 | 0.5 | 6.7 | 0.5 | 6.1 | 0.4 | 106 | 1.1 |
| Cu | 23 | 1.4 | 46 | 2.8 | 49 | 3.5 | 50 | 5.5 | 107 | 1.0 |
| Ga | 6.6 | 0.2 | 13 | 0.4 | 13 | 1.3 | 11 | 0.4 | 98 | 1.2 |
| Ge | 3.3 | 1.3 | 6.6 | 2.6 | 6.2 | 1.9 | 2.4 | 0.3 | 82 | 2.5 |
| Li | 11 | 0.9 | 22 | 1.9 | 24 | 1.7 | 25 | 1.1 | 110 | 1.0 |
| Mn | 223 | 17 | 443 | 33 | 586 | 41 | 548 | 29 | 130 | 1.1 |
| Mo | 6.1 | 0.4 | 12 | 0.7 | 11 | 1.8 | 6.9 | 0.5 | 84 | 1.6 |
| Nb | 12 | 0.7 | 23 | 1.4 | 22 | 1.3 | 21 | 1.3 | 92 | 1.0 |
| Pb | 24 | 2.3 | 48 | 4.7 | 53 | 6.5 | 37 | 3.1 | 103 | 1.4 |
| Rb | 22 | 0.9 | 45 | 1.8 | 49 | 4.1 | 46 | 2.1 | 110 | 1.1 |
| Sc | 4.4 | 0.4 | 8.8 | 0.9 | 10 | 1.3 | 10 | 2.6 | 117 | 1.0 |
| Sr | 166 | 8.9 | 331 | 18 | 416 | 14 | 422 | 14 | 126 | 1.0 |
| Ta | 0.8 | 0.1 | 1.6 | 0.2 | 1.8 | 0.3 | 1.7 | 0.2 | 115 | 1.0 |
| Th | 8.4 | 0.9 | 17 | 1.8 | 18 | 1.1 | 18 | 0.8 | 109 | 1.0 |
| Tl | 0.5 | 0.03 | 1.0 | 0.1 | 1.0 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 90 | 2.7 |
| U | 7.5 | 0.7 | 15 | 1.3 | 17 | 1.7 | 16 | 1.1 | 112 | 1.0 |
| W | 8.8 | 0.8 | 18 | 1.6 | 18 | 7.2 | 12 | 1.2 | 94 | 1.4 |
| Y | 8.1 | 0.5 | 16 | 1.0 | 17 | 0.8 | 17 | 0.6 | 107 | 1.0 |
| Zn | 43 | 8.0 | 86 | 16 | 80 | 15 | 60 | 9.2 | 89 | 1.3 |
| Zr | 170 | 13 | 337 | 26 | 317 | 23 | 323 | 22 | 94 | 1.0 |
| La | 12 | 0.7 | 24 | 1.4 | 27 | 0.9 | 25 | 0.9 | 112 | 1.1 |
| Ce | 23 | 1.6 | 46 | 3.1 | 53 | 1.6 | 49 | 1.5 | 112 | 1.1 |
| Pr | 2.8 | 0.2 | 5.5 | 0.4 | 6.2 | 0.2 | 5.8 | 0.2 | 112 | 1.1 |
| Nd | 10 | 0.8 | 21 | 1.6 | 23 | 0.8 | 22 | 0.8 | 111 | 1.1 |
| Sm | 2.1 | 0.2 | 4.2 | 0.4 | 4.8 | 0.2 | 4.4 | 0.2 | 111 | 1.1 |
| Eu | 0.6 | 0.05 | 1.2 | 0.1 | 1.3 | 0.1 | 1.3 | 0.04 | 114 | 1.0 |
| Gd | 2.2 | 0.2 | 4.3 | 0.4 | 4.9 | 0.2 | 4.6 | 0.2 | 111 | 1.1 |
| Tb | 0.4 | 0.03 | 0.7 | 0.1 | 0.8 | 0.04 | 0.7 | 0.03 | 109 | 1.1 |
| Dy | 2.0 | 0.2 | 4.1 | 0.4 | 4.5 | 0.2 | 4.3 | 0.2 | 109 | 1.1 |
| Ho | 0.4 | 0.04 | 0.8 | 0.1 | 0.9 | 0.04 | 0.8 | 0.04 | 109 | 1.1 |
| Er | 1.2 | 0.1 | 2.3 | 0.2 | 2.6 | 0.2 | 2.5 | 0.1 | 110 | 1.0 |
| Tm | 0.2 | 0.02 | 0.4 | 0.03 | 0.4 | 0.03 | 0.4 | 0.02 | 109 | 1.0 |
| Yb | 1.2 | 0.1 | 2.3 | 0.2 | 2.6 | 0.1 | 2.4 | 0.1 | 110 | 1.1 |
| Lu | 0.2 | 0.01 | 0.3 | 0.03 | 0.4 | 0.02 | 0.4 | 0.01 | 112 | 1.1 |

^a A concentração de elementos estão reportados em µg/g, salvo quando estiver sendo indicado o contrário

^b A abreviação: S.D. proveniente de "standard deviation", desvio padrão, $A = \frac{C_{FA}}{C_{FC}} \times 100$; $B = \frac{C_{FA}}{C_{BA}}$

^c Incinerado a 550°C

Fonte Adaptada de : (S. Bethanis, 2001)

O pesquisador (Goodarzi, 2006), após a classificação das cinzas foi reunir informações das propriedades cinzas e verificar as relações entre os óxidos presentes o autor cruzou as propriedades reuniu em grupos e elaborou um diagrama ternário a partir de três grupos óxidos de: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂; cálcicos: CaO, MgO, Na₂O, K₂O, (BaO) e férrico: Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, SO₃, a Figura 8 demonstra o diagrama ternário das cinzas canadenses. Dependendo da composição química das cinzas volantes, pode haver um certo número de subgrupos intermediários, como

ferrosialic, calisialic, ferrocalsialic, férrico, cálcica e, raramente, ferrocalcic. (Goodarzi, 2006)

Figure 8 - Diagrama ternário de carvão pulverizados



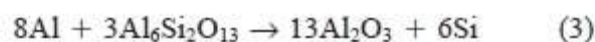
Fonte Adaptada de : (Goodarzi, 2006)

Com base nessas propriedades, pode-se estudar a possibilidade de utilização dessas cinzas para a preparação de produtos sinterizados.

Este trabalho apresenta uma avaliação da microestrutura e propriedades físicas de corpos de prova obtidos a partir da mistura, compactação e sinterização da cinza leve proveniente da queima de carvão mineral com 50% Alumínio e 2% de parafina utilizada com lubrificante na compactação.

Nessa mistura o alumínio se transforma em um termo redutor, formando óxido de alumínio (Al_2O_3 - alumina), ou ainda os óxidos de alumínio e óxidos de silício podem reagir entre si e por sua vez reagem novamente com o alumínio liberando silício este fato está expressado pela Figura 9. (Ziyuan, 2001 (© 2002))

Figure 8 - Diagrama ternário de carvão pulverizados
Fonte Adaptada de : (Ziyuan, 2001 (© 2002))



Foi possível se obter corpos de prova sinterizados de maneira que possuíssem as características mecânicas desejadas nestes percentuais de

composição a baixas temperaturas pois o alumínio envolveu a parte cerâmica do compostos por completo, se iniciou os testes em faixas de temperaturas, baixas perto do ponto de fusão do alumínio, se esperando que a termorredução não eleve muito os patamares de sinterização como em casos anteriores testados com menores quantidade de alumínio, buscando se obter *Cermets sinterizados* baixas faixas de temperaturas com estes percentuais de fração metálica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foram avaliadas amostras de cinzas leve, provenientes do processo de combustão de carvão mineral da Usina Termelétrica Tractebel Energia S.A, no estado de Santa Catarina, Brasil . Foi avaliado a composição elementar da cinza leve por um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Axios Advanced Panalytical, via análise por perda ao fogo efetuada a 1050°C por 1 hora, essa técnica não conseguiu detectar a perde de material orgânico (carbono) presente na amostra, nem os elementos de menor em menores quantidades . A verificação da morfologia do material cerâmico foi feita através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Jeol JMS 6060.

Com o intuito de obter a proporcionalidade exata de 50% de cinza e 50% de pó de alumínio puro, fora utilizada uma balança de precisão para medir os percentuais da mistura. Os pós foram misturados em um misturador tipo "Y" por um período de trinta minutos e 22 rpm. Adicionou-se 2% de parafina à massa total da mistura, com a finalidade de se obter uma maior resistência a verde dos corpos de prova compactados, essa mistura foi suavemente aquecida até a fusão da parafina e homogeneizada.

A mistura então foi pesada e fracionada em dez partes iguais, que posteriormente foram compactadas em uma matriz uniaxial cilíndrica de diâmetro igual a 13,5 mm, utilizando-se pressões de compactação aplicada variando entre 100 e 1000 MPa. As amostras foram compactadas e suas massas foram medidas para calcular as densidades a verde, possibilitando construir a curva de compressibilidade dos corpos de prova para decisão da pressão de compactação, as pressões de compactações apresentaram dois resultados distintos um que foi considerada a melhor densificação de compactação e outra que foi considerada a melhor densificação de sinterização gerando dois gráficos distintos .

A sinterização foi alcançada aplicando-se diferentes patamares térmicos. Iniciou-se com a temperatura de 550°C que é o principio da fase líquida do alumínio, onde possuindo boa interação entre as partículas. Utilizou-se como o critério pequenas variações na casa de 25°C verificando o quanto a temperatura influencia nas propriedades e melhorias do material a temperatura de 575°C, que é próxima a temperatura de fusão do alumínio e também não houve interação das partículas. Como critérios de escolhas de peças a serem sintetizadas foram escolhidas duas preções de compactação uma a onde se encontrou uma estabilização na compactação na curva de compressibilidade e outra peça foi escolhida através da melhor relação de desedificação que as peças obtiveram a 550°C.

Após a sinterização de 650°C não ouve constatação de melhoramento das propriedades se decidindo finalizar o experimento. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min para todos os patamares de temperatura utilizada. As temperaturas de patamar térmico, mantido durante sessenta minutos, conforme curva mostrada na Figura 10 com as temperaturas medidas no forno. A atmosfera de sinterização continha 25% Hidrogênio e 75% Nitrogênio e se manteve até o resfriamento total (até temperatura ambiente) das peças no forno.

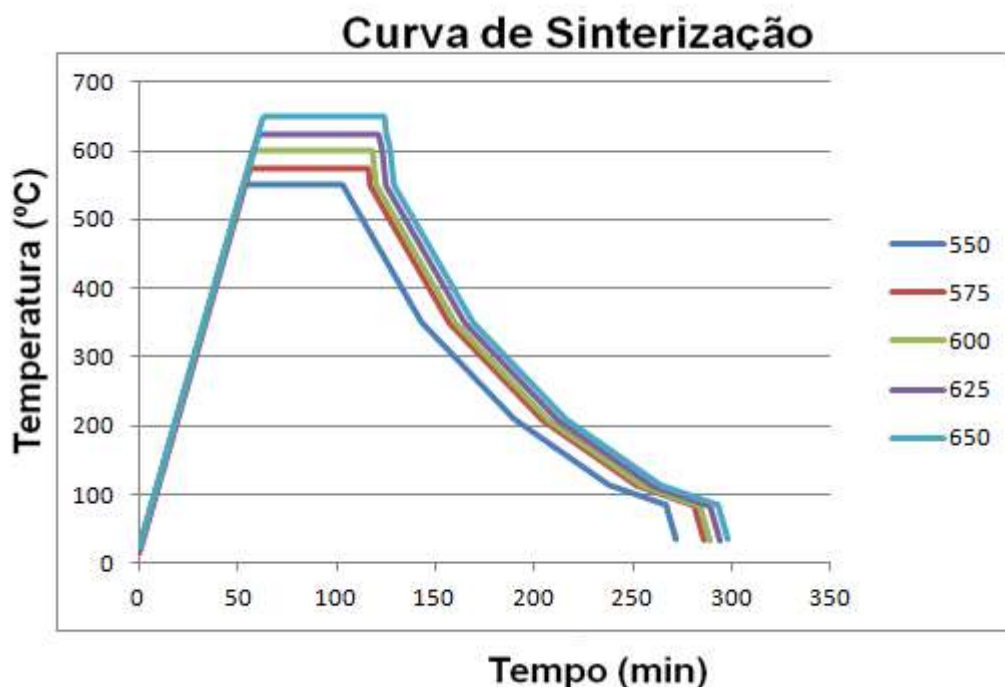


Figura 10: Patamares de temperatura de sinterização.

A microestrutura e morfologia dos corpos de prova sinterizados foram analisadas utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura, com as amostras previamente polidas e sem a utilização de ataque químico.

As amostras apresentaram microestrutura composta principalmente por uma matriz cerâmica tendo como base o SiO_2 e Al_2O_3 . Foram avaliadas a contração volumétrica, linear na altura e a densidade do sintetizado.

3 RESULTADOS

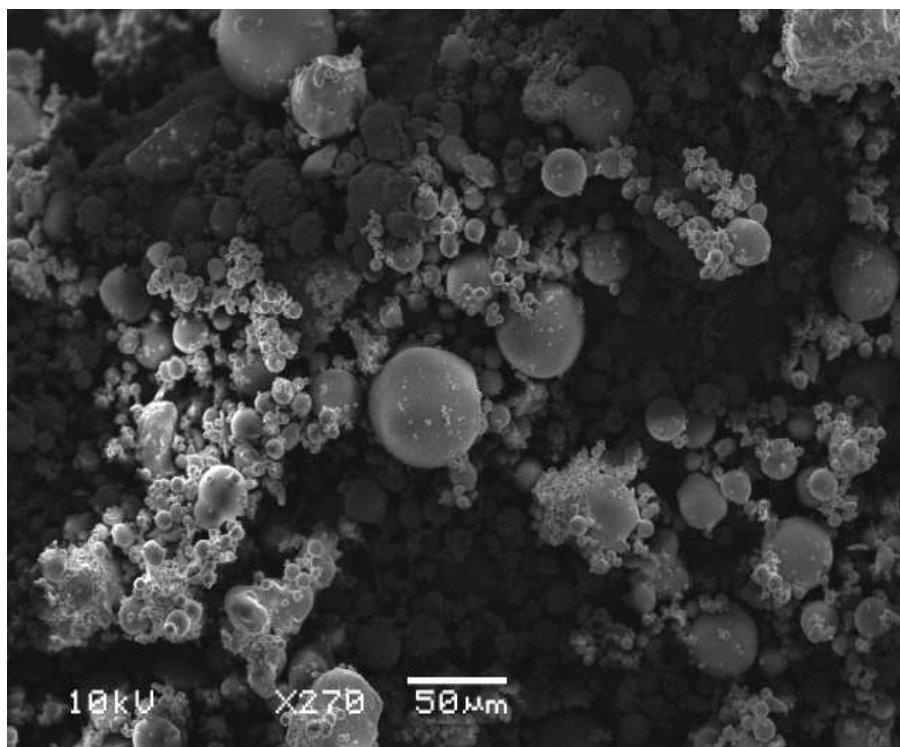
Os constituintes básicos determinados foram: sílica, alumina e óxido de ferro. Esses correspondem ao maior percentual dos componentes da cinza, cuja composição é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Análise por perda ao fogo em espectrômetro por fluorescência de raios X

| Óxido | Teor (% em massa) |
|-------------------------|-------------------|
| SiO_2 | 62,5 |
| Al_2O_3 | 23,8 |
| K_2O | 2,72 |
| CaO | 1,37 |
| TiO_2 | 1,23 |
| Fe_2O_3 | 5,27 |
| CaCO_3 | 2,87 |
| Outros | 1,11 |

A Figura 11 mostra a morfologia das partículas de óxidos utilizados para a mistura e compactação cuja composição é mostrada na Tabela 3.

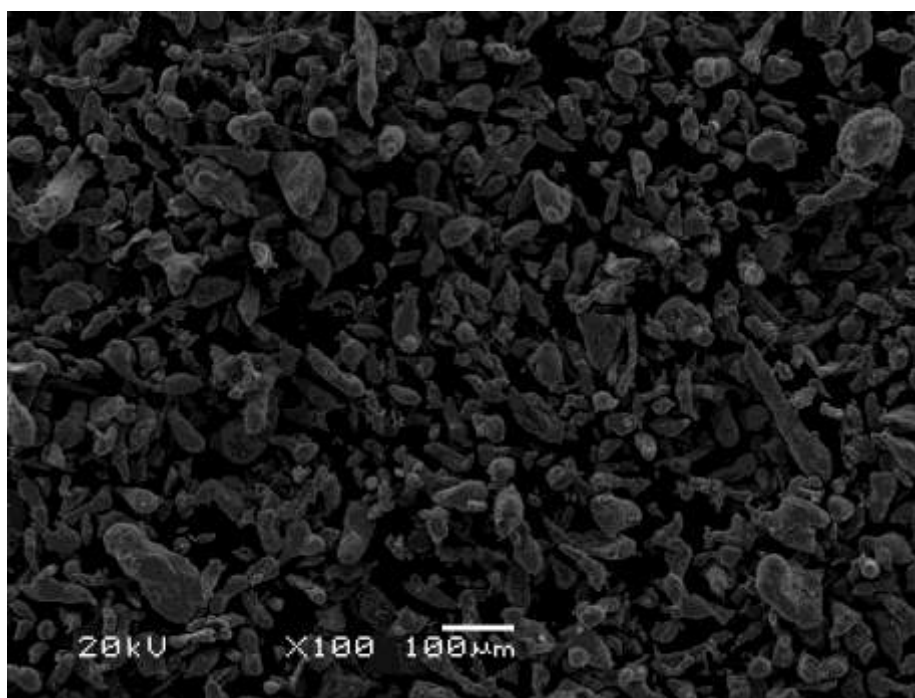
Figura 11: Micrografia da amostra de cinza leve.



As partículas de óxidos apresentam morfologia predominantemente esférica e de tamanho irregular, devido à composição da cinza, formada por óxidos de diferentes composições. A heterogeneidade granulométrica e de composição é o principal fator que controla as propriedades de densidade do sinterizado e a contração volumétrica.

A Figura 12 mostra a morfologia das partículas de alumínio utilizada para a mistura e compactação. O alumínio utilizado apresenta uma morfologia com formas irregulares com tamanho entre 50 e 100µm.

Figura 12: Micrografia da amostra do alumínio.



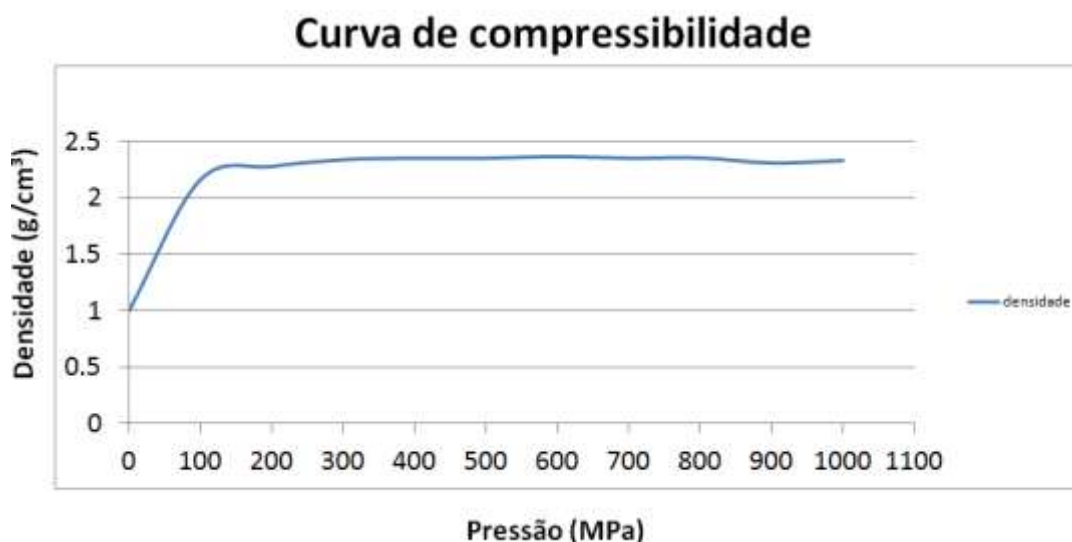
Para se determinar a pressão de compactação adequada foi traçada uma curva de compressibilidade para este composto mostrado na Tabela 4 tendo uma variação de 0 a 1000 MPa.

Tabela 4: Dados para a curva de compressibilidade 50% cinza leve 50% alumínio

| Amostra | Diâmetro (mm) | Altura (mm) | Massa (g) | Volume (mm ³) | Densidade (g/cm ³) |
|---------|---------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------------------|
| 0 | | | | | 0.8 |
| 100 | 13.5 | 10.8 | 2.92 | 1545.854 | 1.88892401 |
| 200 | 13.5 | 10.05 | 2.9 | 1438.503 | 2.01598514 |
| 300 | 13.5 | 9.8 | 2.92 | 1402.719 | 2.08167135 |
| 400 | 13.5 | 9.6 | 2.95 | 1374.092 | 2.14687211 |
| 500 | 13.5 | 9.4 | 2.92 | 1345.465 | 2.17025311 |
| 600 | 13.5 | 9.4 | 2.93 | 1345.465 | 2.17768549 |
| 700 | 13.5 | 9.4 | 2.94 | 1345.465 | 2.18511786 |
| 800 | 13.5 | 9.25 | 2.9 | 1323.995 | 2.19034061 |
| 900 | 13.5 | 9.4 | 2.94 | 1345.465 | 2.18511786 |
| 1000 | 13.5 | 9.25 | 2.91 | 1323.995 | 2.19789351 |

Com os dados obtidos foi traçado a curva compressibilidade como mostra a Figura 13 até a pressão de 1000 MPa.

Figura 13: Curva de compressibilidade das amostras Al -50% cinza

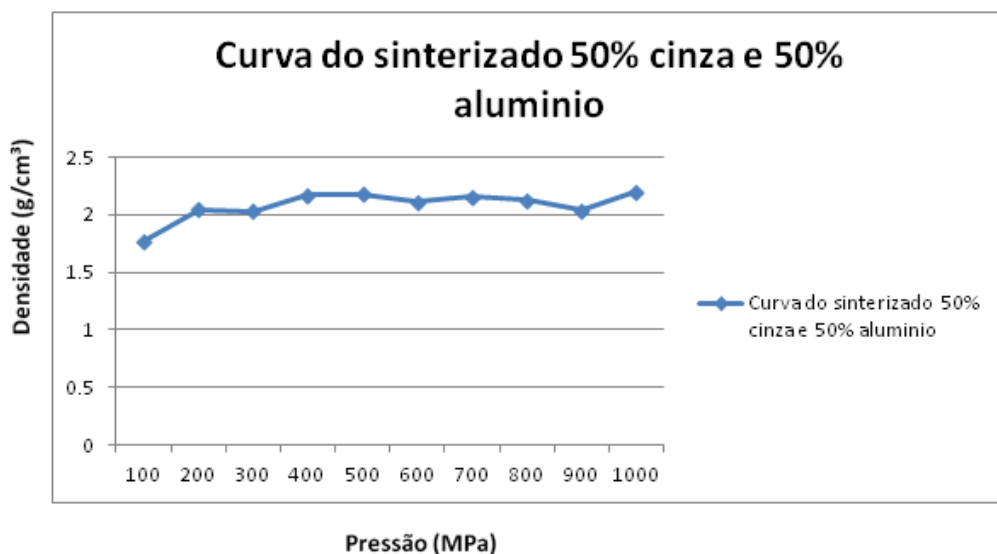


As amostras foram sintetizadas a 550 °C os resultados foram expressados em formas de Tabela 5 na Figura 14 em forma de gráfico.

Tabela 5: Dados para a curva de compressibilidade 50% cinza leve 50% alumínio sintetizados.

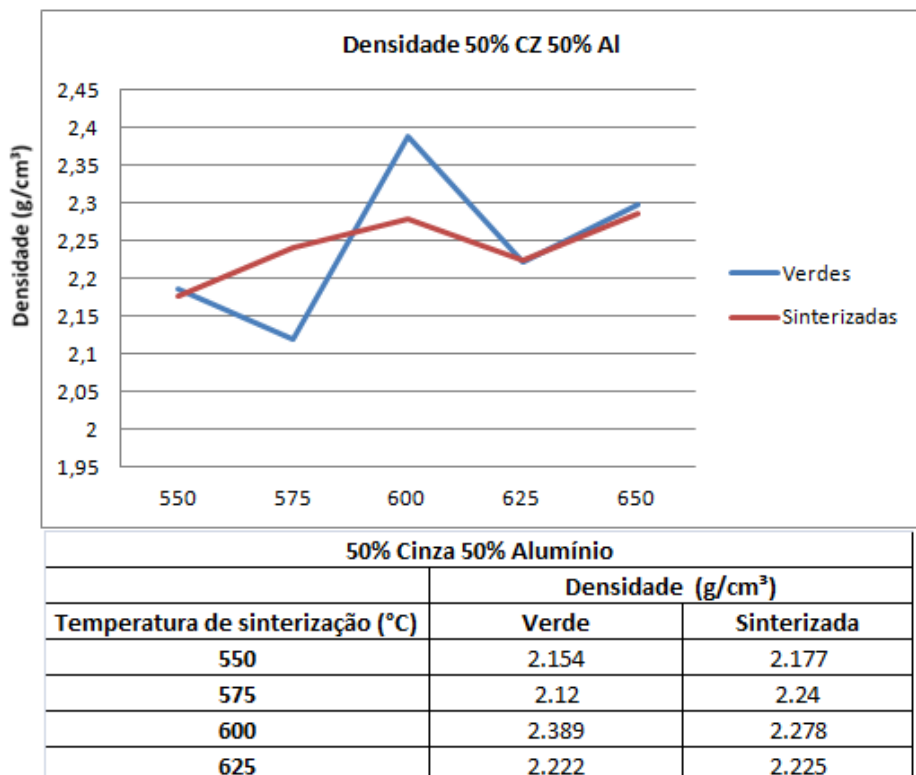
| AMOSTRA (MPa) | MASSA (g) | VOLUME (cm ³) | DENSIDADE (g/cm ³) |
|---------------|-----------|---------------------------|--------------------------------|
| 100 | 2.82 | 1.59 | 1.773584906 |
| 200 | 2.82 | 1.38 | 2.043478261 |
| 300 | 2.84 | 1.4 | 2.028571429 |
| 400 | 2.8 | 1.29 | 2.170542636 |
| 500 | 2.83 | 1.3 | 2.176923077 |
| 600 | 2.83 | 1.34 | 2.111940299 |
| 700 | 2.8 | 1.3 | 2.153846154 |
| 800 | 2.81 | 1.32 | 2.128787879 |
| 900 | 2.83 | 1.39 | 2.035971223 |
| 1000 | 2.84 | 1.29 | 2.201550388 |

Figura 15: Curva das amostras sinterizadas a compressibilidade das amostras Al -50% cinza



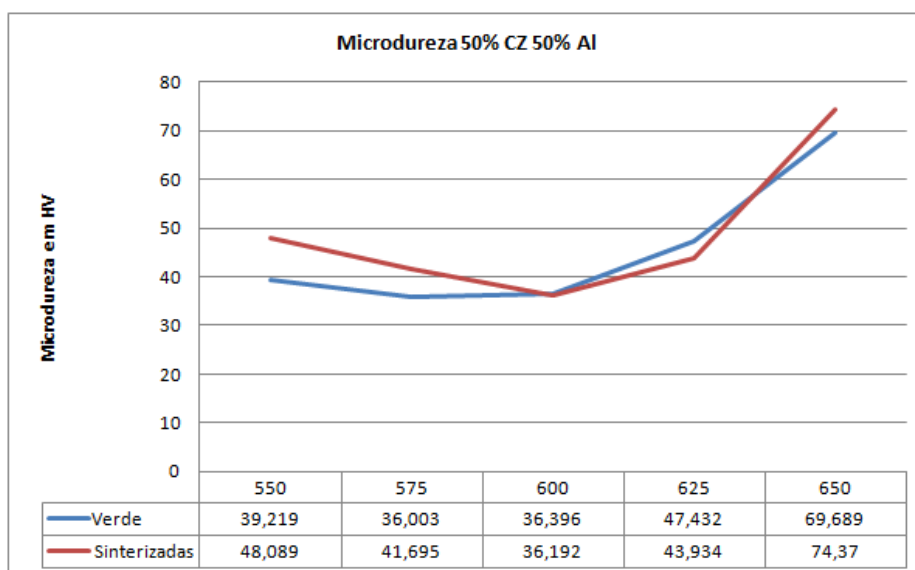
As amostras escolhidas a partir da curva de compressibilidade e da curva do sintetizado foram escolhidas como pressões de a 700MPa como ponto de estabilização da curva e 500MPa na curva do sinterizado, As amostras então foram compactadas nessas duas pressões sinterizadas em múltiplos patamares variando a cada 25°C, se verificando através de ensaios metalograficos, MEV's e microdurezas as o estudo mostrou que a melhor temperatura de sinterização a onde se obteve maior densificação da liga foi a 600°C a onde a peça que fora compactada a 500MPa chegou a uma densificação de 2,389 g /cm³ muito próxima a densidade do alumínio fundido que é 5,56 as densidades encontradas podem ser visualizadas na Figura 16.

Figura 16: Curva de densificação do material por temperatura de sinterização



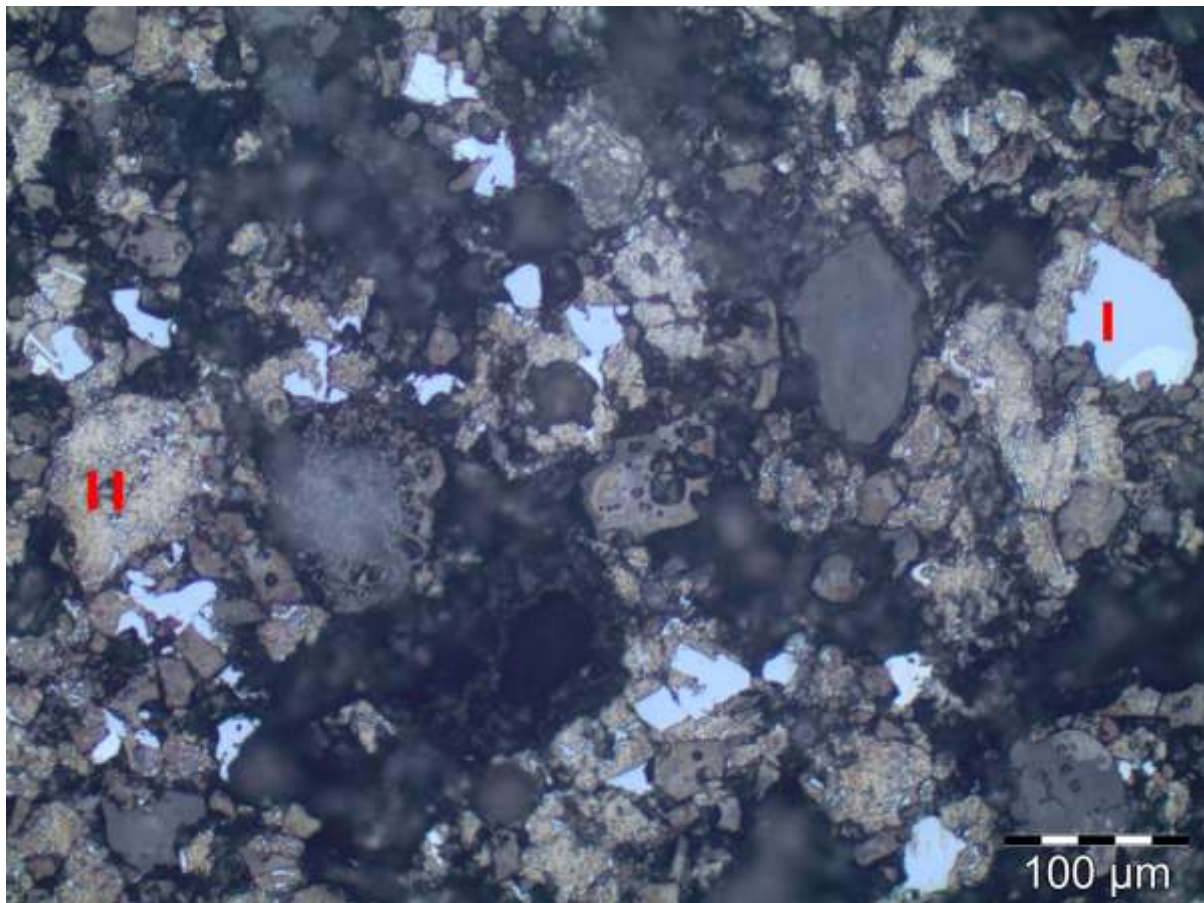
Foram comparadas as durezas das amostras sinterizadas nessas temperaturas se pode verificar uma ganho de dureza com o aumento da temperatura dureza com conforme ocorre o aumento da temperatura conforme pode ser visto na Figura 17.

Figura 17: Curva de micro dureza Vickers por temperatura de sinterização



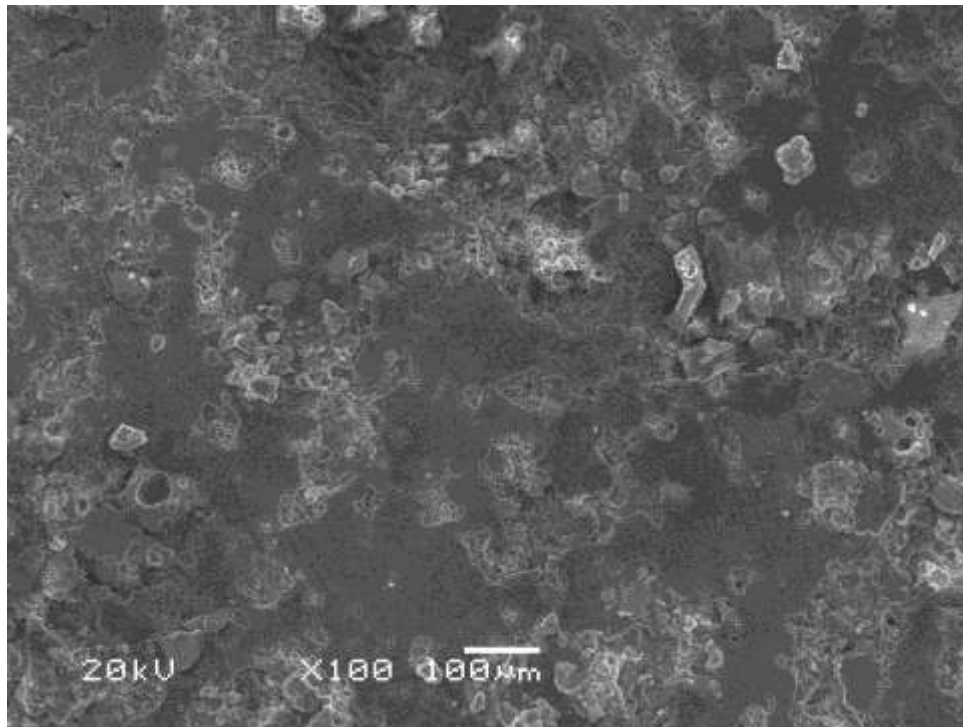
Nas amostras que foram sinterizadas a 650°C houve a formação de uma fase dura demonstrada na Figura 18, nessa fase se alcançaram durezas altas para as amostras compactadas a 700MPa a dureza media encontrada nestas zonas foi de 1164,14 HV enquanto as compactadas a 500MPa a dureza media foi de 1178,08 HV.

Figura 18: I- Locais de alta dureza, II - Locais de micro dureza Vickers normais.



Nota-se na Figura 19 que houve sinterização das partículas de alumínio e envolvimento destas ao material cerâmico, com formação de pescoço da sinterização por fase sólida já no material sinterizado a 550°C. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 575°C, 600°C, 625°C e 650°C buscando a melhorar a interação do alumínio com o cerâmico, porém os resultados mostraram que o melhor resultado foi encontrado a 600°C e 500MPa em termos de densificação e estabilidade do material visto que a 650°C as amostras fraturam.

Figura 19: Micrografia do composto sinterizado a 550°C.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as sinterizações se constatou que conforme (Ziyuan, 2001 (© 2002)) , ocorre a liberação de oxigênio da sílica e formação de Alumina por consequência expansão das amostras e aumento das densidades em relação a compactação resultando em uma estrutura extremamente porosa .

Em todas temperaturas de que o material foi submetido se obteve sinterização no entanto a 650°C onde se inicia fase líquida alumínio a fração cerâmica com a liberação de óxidos fragiliza a estrutura e ocasionou rachaduras na peça em geral os resultados foram satisfatórios pois nas peças ocorreu a sinterização obtendo se bom envolvimento das partículas cerâmicas pelo alumínio , pois houve a difusão entre as partículas, como pode ser evidenciado principalmente nas amostras sinterizadas a 650°C a onde ocorreu formação de uma nova fase altamente dura um corpo de prova foram sinterizado como pode ser visto na Figura 20 . Essas características também são controladas pelas diferentes temperaturas de formação de fase líquida dos óxidos presentes, estando em concordância com resultados obtidos por diferentes autores (CHEESEMAN, 2005), (S. Bethanis, 2002).



Figura 20: Amostras sinterizadas a 600°C.

Alem do que cita (Ziyuan, 2001 (© 2002)) em relação ao SiO_2 outros fatores como presença de CaSiO_3 propicia a ocorrência do mecanismo de formação de poros nas amostras sinterizadas, bem como pela decomposição de sulfatos presentes, em wolastonita (CaSiO_3) e em SO_2 , decomposição que resulta na estrutura rica em poros irregulares. A ocorrência desse mecanismo em material semelhante também foi verificada por (S. Bethanis, 2002).

5 CONCLUSÃO

Foram obtidos cermets por mistura, compactação e sinterização das cinzas da queima de carvão mineral com 50% de Alumínio e 2% de parafina. A microestrutura apresenta elevado volume de porosidade fechada e também poros não interconectados irregulares. A microestrutura apresenta uma matriz parcialmente cerâmica com a presença de fase metálica formada pelo Alumínio. A combinação das propriedades encontradas nos cermets se mostra promissora para aplicação em agregados de baixa densidade e devido resistência encontrada durante compressão e estabilidade estrutural para amostras sinterizadas até 625°C. Sua aplicação adequada devido ao composto possuir baixo custo se mostrou promissor, pois fora conseguido aumentar a dureza do alumínio e uma estabilidade dos compostos, porém com isso a densidade diminui fazendo ocorrer alta porosidade do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e aos órgãos CAPES e CNPq pelo apoio ao projeto e investimento na área da pesquisa. Aos meus colegas de mestrado ao orientador professor Lirio Schaeffer e em especial a minha ex-bolsista Ruth Agustini.

REFERÊNCIAS

BOLOGNINI, S., MARI, D., VIATTE, T., BENOIT, W. 2001. , Fracture Toughness of Coated TiCN-WC-Co Cermets with graded composition. *Internacional Journal of Refractory Metals & Hard Metals*. 2001, Vol. 19, pp. 285-292.

CHEESEMAN, C.R., VIRDI, G.S. 2005. Properties and Microstructure of Lightweight Aggregate Produced from Sintered Sewage Sludge Ash. *Resources*. 45, 2005, pp. 18-30.

Code and Data, Inc. 2011. Electricity from Renewables. *Market Size Blog*. [Online] Code and Data, Inc., March 31, 2011. [Cited: 02 28, 2013.] <http://www.marketsize.com/blog/index.php/2011/03/>.

DEPOI, F. S., POZEBON, D., KALKREUTH, W. D. 2005. Caracterização de Carvões e suas Cinzas Provenientes da Região Sul do Brasil. *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 25, 2005.

Goodarzi, Fariborz. 2006. Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. *Fuel*. 2006, Vol. 85, pp. 1418–1427.

HUANG, L.P., Li, J.P. 1999. Properties of cobalt-reinforced Al₂O₃–TiC ceramic matrix composite made via a new processing route . 1999., Vol. 30, pp. 615–618.

HUMBERTO, JORGE JOSÉ. 2004. Combustão e combustíveis apostila química tecnológica geral; . *Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC*. Centro Tecnológico – CTC , 2004, Departamento de engenharia química e engenharia dealimentos- EGA, laboratório de energia e meio ambiente – lema.

Hyung-Jun Kim, Young-Gak Kweon. 1999. Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests. *Thin Solid Films*. 1999, Vol. 342, p. 201±206.

LEANDRO, R. P. FABRI, G. T. P. 2001. Aproveitamento da cinza pesada de carvão, mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis.. 2001, pp. 1- 8

Oliveira, Edmar Antunes de. Junho de 2009. *PERSPECTIVAS DA GERAÇÃO TERMELÉTRICA A CARVÃO NO BRASIL NO HORIZONTE 2010-2030*. [ed.] UFRJ. Rio de Janeiro : COPPE, Junho de 2009.

Plumer, Brad. 2012 . All of the world’s power plants, in one handy map. *Wonk Blog*. [Online] The washington post, December 8, 2012 . [Cited: Fevereiro 28, 2013.] <http://www.washingtonpost.com/blogs/wonkblog/wp/2012/12/08/all-of-the-worlds-power-plants-in-one-handy-map/>.

ROCHA, J. C., et al. 1999. Reaproveitamento das Cinzas Pesadas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda na Elaboração de Materiais de Construção: Aspectos Tecnológicos e Ambientais. *Semináriode Produção e Transmissão de Energia Elétrica*. 15, 1999, pp. 1-5.

S. Bethanis, C.R. Cheeseman, C.J. Sollars. 2001. Mineralogy and geochemistry of feed coals and their combustion residues from the Cayirhan power plant, Ankara, Turkey. *Applied Geochemistry*. June 2001, Vol. 16, pp. 911–919.

—. 2002. Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash. *Ceramics International* . 2002, Vol. 28, pp. 881–886.

Schicker S, Erny T, Garcia DE, Janssen R, Claussen.N. 1999. Microstructure and mechanical properties of Alassisted sintered Fe/Al₂. *of the European Ceramic Society*. 1999, Vol. 19, pp. 2455 – 2463.

Shepard, Nick Gromicko and Kenton. 2006-2013. Constituent Materials of Concrete. [Online] The International Association of Certified Home Inspectors, Inc., 2006-2013. [Cited: março 15, 2013.] <http://www.nachi.org/constituent-materials-concrete.htm>.

SONG, M., S., GUO, B., GEERT, M., SCHUTTER, D., LI, X. 2011. Effect of Shale Addition on Properties of Sintered Coal Fly Ash, Construction and Building Materials. 2011, Vol. 25, pp. 617- 622.

World Coal Association. 2019. Coal & Electricity. *World Coal Association*. [Online] Associação Mundial do Carvão, 2019. [Cited: Abril 16, 2013.] <http://www.worldcoal.org/coal/uses-of-coal/coal-electricity/>.

—. **2012.** Coal Statistics. *world coal*. [Online] 2012. [Cited: Março 13, 2013.] <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/>.

—. **2013.** Where is Coal Found? *World Coal Association*. [Online] World Coal Association, 2013. [Cited: Abril 16, 2013.] <http://www.worldcoal.org/coal/where-is-coal-found/>.

World Coal Org. 2011. A Brief Look at Coal. *AL FIN ENERGY*. [Online] JANUARY SUNDAY, 23, 2011. [Cited: Março 14, 2013.] <http://alfin2300.blogspot.com.br/2011/01/energy-we-get-from-coal-today-comes.html>.

ZHAO, Y., YE, J., LOU, X., LIU, M., LIN, Y., GONG, Y., NING, G. 2010. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*,. 174, 2010, pp. 108–112.

Ziyuan, Wang Deqing and Shi. 2001 (© 2002). Aluminothermic Reduction of Silica for the Synthesis of Alumina–Aluminum–Silicon Composite. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 5, September 2001 (© 2002), Vol. 9.