REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0613043-7

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0613043-7

(22) Data do Depósito : 12/07/2006

(43) Data da Publicação do Pedido : 25/01/2007

(51) Classificação Internacional : B22F 1/00; C09K 3/14; C01F 7/02

(30) Prioridade Unionista : 16/07/2005 DE 10 2005 033 392.3

(54) Título : Processo para produção de corpos sinterizados nanocristalinos à base de óxido de alumínio alfa

(73) Titular : CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES RESEARCH & DEVELOPMENT C.A.R.R.D. GMBH, Sociedade Austríaca. Endereço: SEEBACHER ALLE 64, A-9524 VILLACH, Áustria (AT).

(72) Inventor : PAUL MÖLTGEN. Endereço: STEIGMATTSTRASSE 2, 79725 LAUFENBURG, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 12/07/2006, observadas as condições legais.

Expedida em : 15 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CORPOS SINTERIZADOS NANOCRISTALINOS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMINIO ALFA".**

A presente invenção se refere a corpos sinterizados à base de óxido de alumínio alfa com um teor de 95 até 100% em peso de Al_2O_3, uma densidade de sinterização relativa de $\geq$ 97% da densidade teórica e com uma dureza $Vicker_{0,2}$ de $\geq$ 17,5 GPa, cuja estrutura do cristalito apresenta um tamanho do cristal primário dos cristais de Al_2O_3 de $\leq$ 100 nm.

Materiais com estruturas nanoscáligas são de grande interesse para a engenharia civil, a eletrotécnica, a ótica, a mecânica e instalações, para a técnica de veículos, a técnica médica, a indústria de papel e muitos ramos industriais. Cientistas de materiais verificaram que a miniaturização da estrutura de materiais leva parcialmente a drásticas mudanças das características desses materiais. Dessa maneira, espera-se, por exemplo, no âmbito da cerâmica de materiais cerâmicos nanoestruturados, aumentos extraordinários em relação à dureza, tenacidade, resistência à ruptura, resistência ao desgaste e outras características, o que deveria abrir campos de aplicação inteiramente novos a esses materiais no âmbito das ramificações industriais mencionadas acima.

Nos últimos anos inúmeros círculos de trabalho ocupam-se com a chamada nanotecnologia. Até hoje já foram desenvolvidos inúmeros métodos para produzir pós nanoscáligos. Pós oxidícos nanoscáligos para o uso no âmbito da cerâmica podem ser produzidos por sistemas químicos, por processos mecânicos ou por processos termofísicos.

A síntese química usa reações químicas diretas simples para a transformação para pó. Nesse caso, formam-se partículas ultrafinas através da manipulação da formação do núcleo ou do crescimento do núcleo. Frequentemente, os pós se apresentam nas chamadas formas precursoras, nas quais o pó se apresenta em uma composição química, que é próxima do produto final, e a composição química definitiva é obtida apenas após um tratamento térmico. Como se sabe, a síntese química de nanopós oxídicos é efetuada por meio da precipitação de hidróxido, síntese através de hidrólise

de compostos organometálicos, ou através de processo hidrotermal.

Nos processos mecânicos, os menores fragmentos possíveis são produzidos pela quebra repetida de uma peça maior. Nesse caso, porém, as partículas formadas podem encontrar-se, na verdade, na faixa de tamanho de 5 até 100 nm; todavia, esse processo é inadequado para a produção de pós de cerâmica nanoscáligos oxídicos, pois a duração da moagem é muito alta, para avançar nessa faixa de finura; na maioria das vezes, a composição da fase não é exatamente definida e a abrasão do corpo moído leva à contaminação dos produtos.

Processos importantes para a produção de pós cerâmicos oxídicos nanoscáligos são os chamados métodos termofísicos, que se baseiam na introdução de energia térmica para os compostos de partida sólidos, líquidos ou gasosos, a partir dos quais se forma, então, por exemplo, um vapor supersaturado, sendo que, com a liberação dos solventes, as partículas nanocristalinas condensam. Nesse caso, a ativação térmica pode ser efetuada, por exemplo, através da combustão por chamas, através da evaporação de plasma, através da evaporação por laser, através de micro-ondas, através de pirólise da pulverização, ou por processos similares.

No caso de processos pirolíticos de pulverização, por exemplo, os materiais de partida são atomizados e decompostos em uma chama de gás detonante.

Uma desvantagem frequente deste processo são os tempos de permanência relativamente curtos na chama, que levam à ocorrência de modificações de transição. No princípio da síntese do plasma, os materiais de partida são evaporados em um plasma quente de até 5726 °C (6000 K). As nanopartículas formam-se no resfriamento do plasma a partir da mistura de gás-vapor. Uma desvantagem deste processo está no fato de que os pós aglomeram-se frequentemente, sendo que os aglomerados são muito sólidos, de maneira que o próprio pó apresenta uma ampla distribuição do tamanho da partícula. Os aglomerados só podem ser novamente destruídos com grande gasto técnico, o que, naturalmente, limita muito o uso desses pós. No uso do chamado reator de parede quente, o processo CVR, os pro-

dutos de partida são evaporados e levados à reação com correntes definidas no reator. Também aqui se formam, principalmente, aglomerados.

Óxido de alumínio alfa com base em suas características físicas e químicas é uma das matérias-primas mais importantes no âmbito da cerâmica. Por isso, muitos dos processos mencionados acima foram usados no passado para produzir pó de óxido de alumínio alfa nanocristalino.

Dessa maneira, na EP 0.355.481 A1 é descrita a produção de óxido de alumínio alfa com um tamanho médio de partícula de 0,1 até 0,2 µm, que apresenta um teor de mais do que 50% de óxido de alumínio alfa, sendo que o óxido de γ-alumínio é tratado termicamente em uma chama. O próprio óxido de γ-alumínio correspondente pode ser produzido por processo pirogênico hidroliticamente com chama a partir de tricloreto de alumínio.

A EP 0.554.908 A1 descreve a produção de pós de óxido de alumínio alfa nanoscáligos, em que um teor de gel de boemita com óxido de silício de partículas finíssimas é dotado como inibidor do crescimento de cristal e em seguida, é submetido a um tratamento térmico para a transformação para óxido de alumínio alfa. No "Journal of Materials Science", 29 (1994), 5664 – 5672, é descrita a produção de pós de óxido de alumínio alfa ultrafinos, bem como a produção de cerâmicas sólidas finamente estruturadas. Os respectivos pós são inicialmente obtidos como pós de hidrato através da precipitação de hidróxido na presença de núcleos de óxido de alumínio alfa e nitrato de amônio, que em uma reação térmica seguinte são transformados para óxido de alumínio alfa. O respectivo óxido de alumínio alfa possui um tamanho de partícula de 200 nm.

No "Journal of the American Ceramic Society" 84 (10), 2421-23 (2001), é descrita a produção de pó de óxido de alumínio alfa nanocristalino a partir de uma solução aquosa de nitrato de alumínio na presença de sacarose. Como produto obtém-se um óxido de alumínio alfa nanocristalino poroso com uma superfície específica de mais do que 190 m^2/g e um tamanho médio de poro entre 80 e 25 nm. Do mesmo modo, no "Journal of the American Ceramic Society" 84 (12), 2849-52 (2001) é descrita a produção de pó de óxido de alumínio alfa nanocristalino através da pirólise de compostos

complexos orgânicos do alumínio com trietanolamina. O tamanho médio de partícula do pó é indicado com 25 nm.

A síntese de pó de óxido de alumínio alfa nanocristalino a partir de amônio alumínio-hidróxido de carbonato é descrita no "Journal of the American Ceramic Society" 86 (8), 1321-25 (2003). Com esse processo, são produzidos pós de óxido de alumínio alfa com um tamanho médio de partícula entre 150 e 30 nm. São conhecidos inúmeros outros processos para a produção de óxido de alumínio alfa de partículas finíssimas, que frequentemente, no entanto, não são utilizáveis em grande escala técnica ou levam a produtos com características insatisfatórias, de maneira que os pós de óxido de alumínio alfa finíssimos atualmente vendidos no mercado em maiores quantidades apresentam um tamanho médio de partícula de cerca de 0,1 até 0,3 µm, não menos, sendo a formação de aglomerados de menores cristalitos responsável pela formação dessas partículas relativamente grossas.

A formação de aglomerados duros e quase indestrutíveis é mesmo um dos maiores problemas na produção e tratamento de pós de óxido de alumínio alfa nanoscáligos.

Um princípio para contornar esse problema é oferecido pelo chamado "processo sol-gel", no qual partículas de boemita com um diâmetro médio de cerca de 20 nm são dissolvidas de maneira coloidal em meio aquoso, ácido, e são reagidas para um gel, que a seguir é secado, calcinado e sinterizado. Com o uso simultâneo de núcleos de óxido de alumínio alfa, consegue-se, desse modo, diminuir a temperatura de sinterização necessária para a condensação para cerca de 1200 até 1300°C e, com isso, suprimir amplamente um crescimento do cristal na sinterização. Dessa maneira, são produzidos corpos de cerâmica que apresentam uma estrutura de cristalito com um diâmetro médio de partícula dos cristais de óxido de alumínio de cerca de 0,2 até 0,4 µm. Uma desvantagem desse processo consiste na enorme perda de volume durante a reação do gel para o produto sintetizado pronto, de maneira que é quase impossível produzir, por meio desse processo, artigos conformados duros e densos em grande escala técnica. Todavia, o processo foi comprovado para a produção de grãos abrasivos sinterizados,

pois há apenas poucas exigências desses corpos cerâmicos em relação à forma e tamanho e os grãos abrasivos podem ser usados em uma faixa de tamanho de grão abaixo de 6 mm em quase todas as formas e tamanhos.

Dessa maneira, a EP 0.152.768 B1 descreve grãos abrasivos que são produzidos pela técnica sol-gel a temperaturas de sinterização de cerca de 1400°C. Como auxiliares de sinterização utilizam-se núcleos de cristalização. Processos e materiais similares resultam da EP 0.024.099 A1, DE 3.219.607 A1, US 4.518.397 A, US 4.574.003 A, US 4.623.364 A, EP 0.168.606 A1, EP 0.200.487 A1, EP 0.228.856 A1, EP 0.209.084 A1 e da EP 0.263.810 A1. É comum a todos os processos sol-gel mencionados por último serem efetuados partindo de monohidrato de óxido de alumínio finamente disperso do tipo boemita.

Para condensar os materiais, são necessárias temperaturas de sinterização na faixa de 1200 até 1500°C. Para limitar o crescimento do cristal nessas temperaturas bastante elevadas, acrescentam-se inibidores de crescimento de cristal, aditivos de sinterização, ou núcleos de cristalização. Embora a boemita nanoscáliga seja usada como material de partida e trabalhada em suspensão aquosa homogênea, na qual as partículas são uniformemente distribuídas, não se consegue, apesar de todas essas medidas, limitar essencialmente o tamanho do cristalito no produto sinterizado além dos 0,2 até 0,4 µm mencionados acima. Uma das estruturas mais finas obtidas através da tecnologia sol-gel em um grão abrasivo é descrita na EP 0.408.771 B1, na qual, partindo de boemita com o uso de núcleos de óxido de alumínio alfa particularmente finos e um programa de sinterização especial, são obtidos grãos abrasivos duros e densos com uma estrutura que apresenta um diâmetro médio de partícula de até 0,12 µm. No entanto, uma estrutura tão fina só pode ser obtida com base em tempos de sinterização enormemente longos e com um programa de sinterização exatamente definido. Essas condições não são adequadas para uma produção em grande escala técnica com custos favoráveis.

De modo totalmente geral, o processo sol-gel tem a desvantagem de que é preciso usar uma boemita relativamente onerosa como maté-

ria-prima, a qual é obtida através da hidrólise de alcoolatos de alumínio. Outra desvantagem do processo é que se trabalha com diluições relativamente grandes, o que leva a que, na posterior secagem, calcinação e sinterização, ter que ser evaporadas grandes quantidades de água, para o que é necessária relativamente muita energia. Acresce que a boemita usada no processo sol-gel tem que ser dispersa em meio fortemente ácido, sendo que o ácido nítrico é usado como o ácido que na calcinação é novamente liberado na forma de gases nitrosos e precisa novamente ser recolhido, com o gasto técnico correspondente, para evitar uma contaminação do meio ambiente.

Para evitar essas desvantagens do processo sol-gel, tentou-se, partindo diretamente de óxido de alumínio alfa através de tecnologias cerâmicas conhecidas, tal como, por exemplo, através de moldagem com argila líquida, prensagem seca, extrusão, ou outras tecnologias, obter uma cerâmica de corindo sinterizado microcristalino. Dessa maneira, descreve-se na EP 0.725.045 B1 um processo para a produção de corpos de óxido de alumínio alfa sinterizados, no qual um pó de óxido de alumínio alfa relativamente econômico, com um tamanho médio de grão inferior a 3 µm, é usado como material de partida e moído para formar uma argila líquida com um tamanho de partícula inferior a 1 µm. A argila líquida é elaborada através de uma secagem por atomização para um granulado de atomização pouco dispersível que, a seguir, é prensado para um corpo verde com uma densidade de $\geq$ 60% da densidade teórica. O corpo verde é submetido a uma sinterização de choque a temperaturas na faixa de 1300 até 1550°C, sendo que as partículas são expostas preferentemente apenas por poucos segundos à temperatura máxima necessária para a condensação, de modo que um crescimento do cristal durante a sinterização pode ser amplamente suprimido. Na verdade, com esse processo consegue-se evitar um crescimento do cristal durante a sinterização, no entanto, naturalmente, a estrutura do corpo sinterizado é determinada pelo tamanho de partícula do pó de partida usado que é obtido pela moagem, uma tecnologia à qual são estabelecidos limites naturais. Desse modo, não se consegue produzir um pó de óxido de alumínio alfa com custos favoráveis, com o qual possam ser obtidos resultados compará-

veis, tais como são obtidos com a tecnologia sol-gel. Pós produzidos com custos favoráveis por este processo apresentam um tamanho médio do cristal primário de cerca de 0,4 µm – 0,6 µm.

O processo descrito na DE 198 09 679 A1 baseia-se igualmente em uma tecnologia cerâmica convencional, no qual um agente abrasivo cerâmico sinterizado policristalino é obtido através de moldagem plana sem pressão de uma argila líquida. Após a desgaseificação, secagem e trituração da camada fundida para um pré-produto, e a sinterização do pré-produto, obtém-se um grão abrasivo com um tamanho de grão médio de $\leq$ 0,8 µm. Por esse processo, também, dessa maneira, há uma faixa de tamanho do cristalito que se encontra nitidamente acima daquele do corindo sol-gel. Entretanto, a experiência demonstrou que a capacidade de abrasão está correlacionada com o tamanho do cristalito e, nesse caso, se comporta inversamente proporcional ao tamanho do cristalito. Uma capacidade comparável com o corindo sol-gel não é esperada pelo grão abrasivo produzido segundo a DE 1 98 09 679 A1. Outra desvantagem do processo descrito na DE 1 98 09 679 A1 está no fato de que precisam ser usadas ainda matérias-primas relativamente onerosas, mesmo para obter uma estrutura relativamente grossa.

Na EP 0.756.586 B1 é descrito um corpo sinterizado que apresenta uma estrutura média de 0,4 µm (exemplo 2). Para obtê-lo com os corindos sol-gel e estrutura aproximadamente comparável, é preciso usar uma argila com um diâmetro médio de partícula de 0,12 µm, a partir da qual é preparada uma suspensão que a seguir é desidratada passo a passo e, em seguida, prensada para artigos conformados. Em seguida, esses artigos conformados são sinterizados sem pressão a 1350°C. A desvantagem do processo é visível pelo fato de que, por um lado, na sinterização realiza-se um crescimento de cristal e um grão abrasivo com um tamanho médio de estrutura de 0,4 µm que continua sendo nitidamente mais grosso do que um corindo sol-gel convencional, e, por outro lado, têm que ser usados pós de óxido de alumínio alfa muito onerosos para chegar a esse resultado. Dessa maneira, o processo descrito acima é inadequado como processo para a

produção de um corindo sinterizado com custos favoráveis.

Além disso, houve desse modo o interesse por um corindo sinterizado policristalino estruturado finamente granulado com custos favoráveis e de alta capacidade à base de α-Al_2O_3, que a partir da proporção preço-capacidade, é superior aos corindos de sol-gel.

Desse modo, o objetivo da invenção é pôr um corpo sinterizado à disposição à base de óxido de alumínio alfa, que não apresenta as desvantagens do estado da técnica descritas acima.

Esse objetivo é resolvido com um corpo sinterizado à base de óxido de alumínio alfa com as características de acordo com a reivindicação 1.

Aperfeiçoamentos e concretizações do inventor são objetos das sub-reivindicações.

A resolução do objeto pode ser subdividida em dois estágios parciais. Em um primeiro estágio, deveria ser encontrada uma matéria-prima respectivamente finamente cristalina e com custos favoráveis, que, a seguir, em um segundo estágio, possa ser elaborada para formar o corpo sinterizado nanocristalino.

Visto que nos últimos anos os trabalhos para o desenvolvimento de grãos abrasivos se concentraram principalmente em processos sol-gel, sendo que nos últimos 20 anos, desde a EP 0.408.771 B1 citada acima, não foram mais indicados aperfeiçoamentos significativos e inovadores com respeito à estrutura, os trabalhos no âmbito da presente invenção concentraram-se na procura por um pó de óxido de alumínio alfa nanoscáligo com custos favoráveis, que pode ser tratado para formar uma cerâmica de óxido de alumínio nanoscáligo dura e densa. No âmbito dos presentes trabalhos, foram testados, para esse fim, inúmeros nanopós de óxido de alumínio alfa vendidos no mercado. Nenhum dos pós foi capaz de satisfazer os critérios para um uso eficaz (preço, processabilidade e pureza de fase), de maneira que, inicialmente, foi preciso desenvolver uma matéria-prima apropriada.

No âmbito desses trabalhos de desenvolvimento, verificou-se, surpreendentemente, que cloreto de alumínio básico na presença de núcleos

de cristalização, a temperaturas relativamente baixas, pode ser inteiramente reagido para óxido de alumínio alfa dentro de poucos minutos, o qual apresenta um tamanho de partícula de 20 até 100 nm.

Cloretos de alumínio básicos (cloridrato de alumínio) com a fórmula química geral $Al_2(OH)_nCl_z$, em que n é um número entre 2,5 e 5,5 e z um número entre 3,5 e 0,5 e a soma n+z perfaz sempre 6, encontram uso nos mais diferentes setores. Eles são usados, por exemplo, como componentes eficazes em preparações cosméticas, tais como antitranspirantes ou adstringentes. Mas seu uso estende-se também para a repelência de água de tecidos e o tratamento de água. Além disso, eles são usados em materiais resistentes às chamas, em fibras inorgânicas, bem como para a produção de catalisadores à base de óxido de alumínio. Processos para a obtenção de cloretos de alumínio básicos são descritos na DE 2.309.610 A, na DE 1.567.470 A, na DE 1.102.713 B, na DE 2.518.414, bem como na DE 2.713.236 B2. No âmbito da presente invenção, foi usado um cloreto de alumínio básico, que foi obtido através da reação de soluções aquosas de cloretos de alumínio básicos inferiores com alumínio metálico na presença de um agente de ativação. Durante a produção, o cloreto de alumínio básico é inicialmente obtido como suspensão aquosa diluída.

No desenvolvimento da matéria-prima para os corpos sinterizados à base de óxido de alumínio alfa de acordo com a invenção foi agora adicionada na produção da suspensão obtida de cloreto de alumínio básico com núcleos de cristalização. Nesse caso, foram usados cristalitos de óxido de alumínio alfa preferentemente ultrafinos que foram obtidos através de moagem por via úmida de óxido de alumínio alfa com esferas de óxido de alumínio em um moinho de atrito e subsequente separação por centrifugação das partículas grossas. Nesse caso, as partículas grossas foram separadas em um tamanho, de maneira que o tamanho das partículas das partículas de óxido de alumínio alfa remanescentes na suspensão fosse inferior a 100 nm. Essas partículas de óxido de alumínio alfa em forma de uma suspensão foram acrescentadas à suspensão do cloreto de alumínio básico em uma quantidade entre 0,5 e 5% em peso, preferentemente cerca de 2% em

peso, em relação ao teor de óxido de alumínio alfa, no produto final sólido. Ao lado do óxido de alumínio, também podem ser usados outros núcleos de cristalização, que apresentam uma estrutura de corindo, tais como, por exemplo, núcleos de Fe_2O_3.

Em seguida, a suspensão foi evaporada até secura e, em seguida, submetida a um tratamento térmico para a transformação do cloreto de alumínio básico em óxido de alumínio alfa. Por meio de curvas DTA, pôde ser demonstrado que no tratamento térmico do cloreto de alumínio básico secado e adicionado de núcleos, a temperatura de transformação para formar o óxido de alumínio alfa pôde ser diminuída em cerca de 170°C, de cerca de 1140°C para cerca de 970°C, através da adição de núcleos. Com isso, consegue-se obter uma transformação completa para o óxido de alumínio alfa a temperaturas abaixo de 1050°C. Nessa reação, são liberadas grandes quantidades de HCl e água, que precisam ser coletadas com aparelhos lavadores correspondentes.

Surpreendentemente, o tamanho da partícula do produto obtido é quase independente do tipo do tratamento térmico. Dessa maneira, com processos termofísicos complicados, bem como através de simples sinterização no forno de mufla, obtém-se um tamanho de partícula das partículas de óxido de alumínio alfa na faixa de 20 até 100 nm. Em todos os casos, os aglomerados assim obtidos são novamente destrutíveis de maneira relativamente fácil, de maneira que para uma produção posterior oferece-se um tratamento térmico convencional, tal como, por exemplo, em um forno tubular rotativo.

O produto obtido após o tratamento térmico apresenta um tamanho de partícula entre 20 e 100 nm e se apresenta na forma de aglomerados macios, facilmente destrutíveis.

A duração do tratamento térmico perfaz menos do que 30 minutos. A formação do corindo já se inicia a 500°C. No entanto, para manter o rendimento de nano-α-Al_2O_3 alto e manter o teor de cloro baixo, trabalha-se preferentemente em uma faixa de temperatura entre 700 e 1100°C, especialmente entre 1000 e 1100°C.

Eventualmente, podem ser acrescentados um ou mais formadores de óxido à suspensão do cloreto de alumínio básico antes do tratamento térmico. Como formadores de óxido, prestam-se particularmente os cloretos, oxicloretos, hidroxicloretos e/ou nitratos de um ou mais representantes do grupo do ferro, cobre, níquel, zinco, cobalto, estrôncio, bário, berílio, magnésio, cálcio, lítio, cromo, silício, manganês, háfnio, zircônio, titânio, vanádio, gálio, nióbio, boro e/ou terras raras. Esses materiais são particularmente apropriados como aditivos para grãos abrasivos e, dessa maneira, divididos homogeneamente como pré-estágio, já podem ser acrescentados ao material de partida para o produto final posterior. A transformação para o óxido é efetuada, no caso desses materiais, igualmente no tratamento térmico, sendo que alguns desses materiais podem servir mesmo como coadjuvantes sinterizados. A quantidade dos óxidos ou formadores de óxidos acrescentados é selecionada de modo tal que no produto final posterior estejam contidos no máximo 5% em peso, em relação ao teor de óxido de alumínio alfa, de óxido adicional no produto final.

Tal como já foi citado acima, o produto é quase independente do tipo do tratamento térmico e, ao lado do forno tubular rotativo, todos os processos conhecidos podem ser usados para o tratamento térmico, tal como, por exemplo, um reator de camada turbilhonar, um forno de reaquecimento do tipo empurrador, um forno de câmara, um forno tubular ou um forno de microondas.

Ao lado desse processo convencional, naturalmente, também, podem ser usados outros processos térmicos, que são praticados com frequência justamente em relação com a produção de nanopartículas. Dessa maneira, podem ser usados os processos termofísicos conhecidos, em que o cloreto de alumínio básico é preferentemente usado como suspensão, a partir da qual forma-se, depois, um vapor supersaturado, do qual condensam partículas nanocristalinas com liberação do solvente. Também aqui se formam aglomerados, que, no entanto, do mesmo modo, são facilmente destrutíveis.

No entanto, uma desvantagem de todos os processos termofísi-

cos consiste em que, comparados com um forno tubular rotativo convencional, só podem ser realizadas passagens relativamente pequenas, de modo que os custos para o produto aumentam quando são usados processos termofísicos. Contudo, esses processos não são desinteressantes, pois com seu auxílio é possível uma condução mais precisa da temperatura do que no forno rotativo e, desse modo, a qualidade do nanopó pode ser adicionalmente otimizada.

Os aglomerados obtidos após o tratamento térmico são desaglomerados em um estágio seguinte, onde podem ser usados todos os processos de desaglomeração conhecidos na cerâmica, pois, no presente caso, trata-se de aglomerados destrutíveis de modo relativamente fácil. Para a desaglomeração é efetuada preferentemente uma moagem por via úmida ou seca, sendo que a moagem por via úmida é efetuada preferentemente em um formador de atrito, enquanto a moagem seca é efetuada em um moinho de jato de ar. Visto que as nanopartículas visadas na moagem como produto são extremamente reativas, acrescentam-se aditivos preferentemente antes ou durante a moagem, que impeçam uma nova aglomeração das nanopartículas.

Consequentemente, é particularmente favorável efetuar a desaglomeração seguinte na forma de uma moagem por via úmida, na qual uma nova aglomeração das partículas é facilmente evitada através do uso de auxiliares de dispersão e estabilizadores correspondentes. É vantajoso, também, usar adicionalmente aditivos durante a moagem por via úmida, que se depositam na superfície das partículas e impedem uma aglomeração também em um estágio de secagem seguinte. Materiais apropriados para esse fim são ceras e estearatos, que são acrescentados vantajosamente na forma de nanopartículas.

Nesse ponto do processo, também podem ser acrescentados aditivos oxídicos adicionais, que a seguir, durante a moagem e desaglomeração são homogeneamente misturados com o pó de óxido de alumínio alfa. Como aditivos oxídicos podem ser usados, vantajosamente, um ou mais representantes do grupo dos óxidos do ferro, cobre, níquel, zinco, cobalto, es-

trôncio, bário, berílio, magnésio, cálcio, lítio, cromo, silício, manganês, háfnio, zircônio, titânio, vanádio, gálio, nióbio, boro e/ou das terras raras. Nesse caso, as quantidades de óxido adicional deveriam perfazer ao todo, no máximo, 5% em peso, em relação ao teor de óxido de alumínio alfa no sólido. Essa adição de óxidos na suspensão durante a moagem pode ser efetuada alternativamente ou paralelamente à adição de formadores de óxido descritos acima. Nesse caso, deve-se observar, todavia, que na soma a quantidade de óxido no produto final não deveria encontrar-se acima de 5% em peso, em relação ao teor de sólido do óxido de alumínio alfa.

Com base na tendência à aglomeração dos nanopós descrita acima e das medidas necessárias contra tal aglomeração, para assegurar uma capacidade de tratamento do pó no sentido da invenção, a moagem por via úmida é um meio particularmente apropriado para a desaglomeração. Para a moagem por via úmida prestam-se moinhos de vibração, atrito, moinhos de esferas, moinhos de esferas com agitador, ou dispositivos similares. Nesse caso, o uso de moinhos de esferas com agitador comprovou-se como sendo particularmente vantajoso. A duração da moagem depende da estabilidade dos próprios aglomerados e no processo de acordo com a invenção é usualmente entre 2 e 6 horas. A moagem por via úmida, ou desaglomeração, é vantajosamente efetuada em meio aquoso, no entanto, também podem ser usados solventes alcoólicos ou outros orgânicos.

Caso a desaglomeração seja efetuada por meio de uma moagem por via úmida, abrem-se fundamentalmente duas possibilidades de transformação do produto desaglomerado. Por um lado, o nanopó presente como suspensão pode ser transformado através do processo de moldagem cerâmico correspondente diretamente para o corpo verde, e, por outro lado, efetua-se inicialmente uma secagem e o pó seco é transformado, em seguida, para o corpo verde.

No caso do tratamento direto da suspensão tomam-se em consideração como processos de moldagem cerâmica, especialmente, a moldagem de argila líquida e a separação eletroforética. Contudo, também é possível secar a suspensão, na qual o nanopó se apresenta dividido homoge-

neamente, de modo mais amplo, como partículas individuais e, nesse caso, aproveitar a tendência das nanopartículas para formar aglomerados. Na secagem é obtido um corpo verde sólido compacto, que pode ser tratado a seguir. Corpos verdes semelhantes são obtidos através da moldagem de argila líquida e a separação eletroforética.

Um processo interessante diretamente da suspensão é também a granulação por atomização, na qual a suspensão misturada com um adesivo é diretamente atomizada para formar granulados sólidos.

Querendo obter uma alta condensação no corpo verde, então também pode se recorrer aos processos de moldagem, que se baseiam no uso de pós. No presente caso, isso significa, para a desaglomeração através de moagem por via úmida, que a suspensão é secada em seguida e depois o pó seco precisa ser tratado. Para a secagem da suspensão tomam-se em consideração todos os processos de secagem conhecidos, de modo particularmente vantajoso pode ser usada a secagem por atomização, na qual o pó após a secagem se apresenta na forma dos chamados granulados atomizados. Em todos os processos de secagem para a suspensão, deve-se observar, de modo geral, para que não sejam formados aglomerados duros, o que pode ser evitado, por exemplo, por aditivos correspondentes na suspensão.

A condensação e tratamento do pó podem ser efetuados por meio de todos os processos de moldagem conhecidos na cerâmica. Como exemplo, sem que isso seja considerada uma restrição, pode ser mencionada a moldagem de argila líquida, prensagem isostática a frio, prensagem a quente, prensagem isostática quente, separação por centrifugação, prensagem uniaxial, moldagem por injeção e extrusão. A briquetagem com auxílio de um compactador mostrou-se particularmente vantajosa, especialmente para a produção de grãos abrasivos. Através da seleção apropriada de rolos de compactação, já se consegue adaptar amplamente a forma e tamanho dos péletes formados à sua finalidade de uso posterior como grão abrasivo; com o auxílio dos rolos de compactação consegue-se obter corpos verdes com novas densidades extremamente altas, pelo que a sinterização posterior é facilitada.

Independente do fato por qual processo de moldagem foram obtidos os corpos verdes, vantajosamente, esses são triturados antes da sinterização para um tamanho de partícula que corresponda aos tamanhos de grãos usuais para grãos abrasivos e com o qual os grãos abrasivos desejados podem ser abrangidos. Visto que os grãos abrasivos mais grossos apresentam um diâmetro de partícula máximo de cerca de 4 mm, vantajosamente, os corpos verdes são triturados antes da sinterização em uma fita de grãos de 6 mm e mais fina.

Em uma forma de concretização particularmente vantajosa da presente invenção, a suspensão é diretamente tratada e a secagem da suspensão do pó desaglomerado é efetuada através da granulação por atomização, dispensando-se uma trituração seguinte, pois com esse processo podem ser obtidos granulados de atomização altamente densos com tamanho definido, que tornam supérflua uma condensação adicional e trituração seguinte do granulado de atomização. Os granulados de atomização obtidos dessa maneira podem ser usados diretamente para a sinterização. Para a produção de um grão sinterizado o diâmetro dos grãos sinterizados, que em virtude do processo de produção são obtidos como esfera, precisa ser selecionado suficientemente grande, para que uma trituração seguinte das esferas sinterizadas possa levar aos grãos desejados com os ângulos e cantos de corte necessários para um grão abrasivo. As esferas densamente sinterizadas obtidas dessa maneira podem ser usadas, além disso, para aplicações especiais, tais como, por exemplo, como esferas moídas.

A sinterização dos corpos verdes triturados é efetuada a temperaturas entre 1200°C e 1500°C. Nesse caso, verificou-se como sendo vantajoso que os corpos verdes alcancem a temperatura de sinterização necessária para a condensação o mais rápido possível e depois permaneçam o menor tempo possível na faixa da máxima temperatura de sinterização. Para a sinterização prestam-se, assim, todos os tipos de fornos ou processos de sinterização, particularmente aqueles que possibilitam um aquecimento repentino do corpo verde. Vantajosamente, podem ser usados fornos tubulares rotativos aquecidos direta e indiretamente, fornos pendulares, fornos de rea-

quecimento do tipo empurrador, fornos de sinterização de camada turbilhonar, ou fornos de sinterização de microondas. O tempo de parada na sinterização na zona quente perfaz menos do que 60 minutos, menos do que 30 minutos, preferentemente menos do que 15 minutos. Vantajosamente, os corpos sinterizados deveriam ser levados em menos do que 60 segundos, preferentemente em menos do que 30 segundos, de modo particularmente preferido, em menos do que 10 segundos, à temperatura de sinterização necessária.

Com base na distribuição homogênea das partículas no corpo verde e com o auxílio do rápido aquecimento na sinterização e nos curtos tempos de parada, consegue-se suprimir quase que inteiramente o crescimento do cristal durante a sinterização. Obtêm-se corpos sinterizados duros e densos, cuja estrutura de cristalito destaca-se quase unicamente pelo tamanho da partícula dos materiais de partida.

Visto que de acordo com a invenção são usados materiais de partida de partículas extremamente finas com tamanhos de partícula na faixa entre 20 e 100 nm, obtêm-se, dessa maneira, os corpos sinterizados visados, cujas estruturas de cristalito apresentam um tamanho médio do cristal primário de $\leq$ 100 nm.

A seguir, a invenção é detalhadamente ilustrada com base em figuras e exemplos, em que:

a Figura 1 mostra uma termoanálise diferencial do material de partida com e sem núcleos,

a Figura 2 mostra uma difractometria de raios X do produto intermediário após um tratamento térmico a cerca de 1000°C e

a Figura 3 mostra um esquema de decurso do processo.

Tal como reconhecido da Figura 1, o material de partida adicionado com núcleos, cuja curva DTA é caracterizada com o número 1, está inteiramente transformado em óxido de alumínio alfa a 973°C. Isto quer dizer que a temperatura de transformação pôde ser diminuída pela adição dos núcleos em torno de cerca de 170°C, em comparação com o material não germinado, que está representado na curva 2.

A Figura 2 mostra um difractograma de raios X de um pó que foi obtido partindo do óxido de alumínio básico, que foi adicionado com 2% de núcleos de cristalização e foi submetido a um tratamento térmico a 1000°C. Reconhece-se que o óxido de alumínio básico está inteiramente transformado em óxido de alumínio alfa. Não se reconhecem mais impurezas com quaisquer argilas de transição.

A Figura 3 mostra, em um quadro sinótico, por exemplo, o esquema de decurso na produção de um corpo sinterizado de acordo com a invenção com um tamanho médio do cristalito de $\leq$ 100 nm. Os estágios de processo concretos representados nesse exemplo referem-se a uma forma de concretização preferida da invenção, que se baseia no Exemplo 1 e não são considerados como restrição da mesma.

Tal como se reconhece da Figura 3, inicialmente, uma suspensão adicionada com núcleos de óxido de alumínio alfa de cloreto de alumínio básico é secada a cerca de 120°C com vapor, sendo utilizado, por exemplo, um secador de tambor. Nesse estágio do processo, o cloreto de alumínio básico é obtido na forma de escamas, que, em seguida, são submetidas a um tratamento térmico a 1050°C no forno tubular rotativo. O cloreto de alumínio básico é decomposto no tratamento térmico e, além de óxido de alumínio alfa, é obtida uma grande quantidade de ácido clorídrico, que é coletado e novamente usado para a produção de cloreto de alumínio básico. Para cada quilograma de escamas de $Al_2(OH)_5Cl$ secas, obtêm-se nesse estágio cerca de 470 g de óxido de alumínio alfa e 530 g de ácido clorídrico. Cerca de 50% do peso das escamas de $Al_2(OH)_5Cl$ são atribuídos à água ligada quimicamente, bem como à água de cristalização acumulada, que é evaporada no tratamento térmico.

O óxido de alumínio alfa obtido no tratamento térmico consiste em aglomerados. O tamanho médio de partícula das partículas de óxido de alumínio alfa nos aglomerados encontra-se entre 20 e 100 nm. Os próprios aglomerados são relativamente macios e podem ser desaglomerados de maneira vantajosa por meio de uma moagem por via úmida em um moinho de esferas com agitador. Nesse estágio, obtém-se uma suspensão de α-

Al_2O_3 com partículas individuais com um tamanho de partícula entre 20 e 100 nm. Essas partículas são muito reativas e, de maneira vantajosa, acrescenta-se um auxiliar de dispersão ou outros aditivos à moagem por via úmida para evitar uma nova formação de aglomerado. A seguir, a suspensão é secada em um secador por atomização e obtêm-se granulados de atomização, cujo tamanho médio das partículas primárias encontra-se abaixo de 100 nm.

É vantajoso acrescentar aditivos antes da secagem por atomização, os quais se acumulam na superfície das partículas individuais e impedem-nas de se aglomerarem para formar aglomerados sólidos. Dessa maneira, obtêm-se granulados de atomização macios, facilmente dispersíveis, que, em seguida, podem ser condensados para formar corpos verdes. No presente esquema de decurso, a condensação é efetuada através de um estágio compacto, com isso contendo corpos verdes com uma densidade que se encontra nitidamente acima de 60% da densidade teórica.

Os péletes obtidos após a compactação são pré-triturados para um tamanho de partícula $\leq$ 6 mm e, em seguida, são sinterizados a cerca de 1350°C em um forno tubular rotativo. Na sinterização obtêm-se corpos sinterizados de α-Al_2O_3 com um tamanho médio do cristalito de $\leq$ 100 nm. Em um outro estágio de classificação (trituração, peneiração) obtém-se uma granulação abrasiva, que é particularmente apropriada para o uso em agentes abrasivos sobre substratos e agentes abrasivos ligados.

A seguir, a invenção é elucidada detalhadamente com base em exemplos; esses exemplos referem-se a formas de concretização preferidas e vantajosas e não são entendidos como restrição da invenção.

EXEMPLO 1

Como material de partida para a produção de α-Al_2O_3 nanocristalino foi usado um cloreto de alumínio básico vendido no mercado pelo nome Locron® L pela firma Clariant AG, Gersthofen (Alemanha). O cloreto de alumínio básico é disponível como solução aquosa a 50% e possui uma composição química que corresponde à fórmula $Al_2(OH)_5Cl$ x 2-3 H_2O. Disto segue que a solução aquosa a 50% do cloreto de alumínio básico apresenta

um teor de cerca de 23 – 24% de Al_2O_3.

Como material de partida para os núcleos de α-Al_2O_3 foi usado WSK3000, um óxido de alumínio alfa da firma Treibacher Schleifmittel GmbH, Laufenburg (Alemanha), que é disponível como granulado de atomização levemente redispersível com um tamanho médio de partícula das partículas primárias de cerca de 0,5 µm.

O WSK3000 foi submetido a uma moagem por via úmida de 3 horas em um moinho de esferas com agitador. A seguir, a suspensão obtida foi tratada em um separador transparente, em que cerca de 95% da fração sólida foi separada através de uma separação por centrifugação. A fração fina remanescente na suspensão tinha um diâmetro médio de partícula de cerca de 50 nm (medido com um microscópio eletrônico de exploração Joel ISM 6400, com aumento de 20.000) e foi acrescentada à suspensão de Locron® L como núcleo a uma fração de 2% em peso em relação à fração de Al_2O_3.

A suspensão inoculada dessa maneira foi secada através de um secador de tambor com auxílio de vapor quente, a uma temperatura de cerca de 120°C. O cloreto de alumínio básico seco foi obtido, nesse caso, na forma de escamas com um diâmetro médio de cerca de 6 mm.

Em seguida, as escamas obtidas foram submetidas por cerca de 30 minutos a um tratamento térmico a 1050°C em um forno tubular rotativo indireto, aquecido eletricamente, dotado de uma aspiração, em que o cloreto de alumínio básico foi decomposto para liberar ácido clorídrico e água para formar α-Al_2O_3. O ácido clorídrico liberado foi recolhido junto com a água em um lavador e preparado para uma solução de ácido clorídrico a cerca de 31%, que, em seguida, pôde ser novamente reagida com metal de alumínio para formar cloreto de alumínio básico. Paralelamente à reação no forno tubular rotativo, uma pequena amostra do $Al_2(OH)_5Cl$ x 2-3 H_2O seca e inoculada foi submetida a uma termoanálise diferencial, cujo diagrama é mostrado na Figura 1.

O α-Al_2O_3 obtido no forno rotativo foi medido radiograficamente, sendo verificado que todo o cloreto de alumínio básico se converteu inteira-

mente em α-Al_2O_3. O difractograma de raios X da amostra pode ser visto na Figura 2.

Após o tratamento no forno rotativo, o produto apresenta-se na forma de aglomerados relativamente macios de α-Al_2O_3, que foram submetidos a uma moagem por via úmida com uma duração da moagem de cerca de 3 horas para a desaglomeração em um moinho de esferas com agitador (Drais, PMC 25 TEX, Bühler GmbH). Para a estabilização da suspensão, foi acrescentada no início da moagem uma cera de finíssima dispersão, com a qual a superfície das nanopartículas foi revestida durante a moagem, com o que foi possível impedir uma nova formação de aglomerado.

A suspensão obtida dessa maneira, formada de nanopartículas individuais com um diâmetro médio de partícula de cerca de 60 nm, foi secada através de um secador por atomização para formar aglomerados de atomização muito macios e soltos, com um diâmetro médio do aglomerado de cerca de 40 µm e um diâmetro médio das partículas primárias de cerca de 60 nm. A umidade residual do aglomerado de atomização perfez cerca de 2%.

Em seguida, o aglomerado de atomização, sem a adição de outros aditivos, foi briquetado em um compactador (CS 25, Hosokawa Bepex GmbH) para péletes com comprimento de cerca de 50 nm e 10 mm de espessura, que são usados como corpos verdes para os corpos sinterizados desejados. A densidade dos corpos verdes perfez 72% em relação à densidade teórica. Com isso, os corpos verdes possuíram uma estabilidade suficiente para serem triturados ainda antes do estágio de sinterização seguinte para um tamanho de partícula menor do que 6 mm, sem que neste ponto haja perdas de rendimento demasiadamente altas para o grão abrasivo posterior devido à fração fina (pó) obtida.

Em seguida, os corpos verdes são sinterizados em um forno tubular rotativo direto, aquecido com gás a uma temperatura de 1350°C e um tempo de permanência no forno rotativo de cerca de 20 minutos. O tempo de permanência dos corpos verdes na zona mais quente (no cone da chama) perfez, nesse caso, apenas poucos segundos, de maneira que foi efetuado

um tipo de sinterização por choque, com cujo auxílio pôde evitar-se o mais amplamente possível um crescimento de cristal.

Os corpos sinterizados de α-Al_2O_3 obtidos de acordo com a invenção, com um diâmetro máximo de cerca de 4 mm, foram preparados, em seguida, através de peneiração e trituração para granulações abrasivas.

O grão abrasivo, que apresentou uma densidade de 99,3%, em relação à densidade teórica, uma dureza de Vicker $HV_{0,2}$ de 2230 GPa e uma estrutura de cristalito nanocristalina com um tamanho médio do grão primário de 70 nm, foi usado em agentes abrasivos sobre substratos e em corpos abrasivos ligados, e testados. Os resultados do teste estão reunidos nas Tabelas 1 e 2 dos Exemplos 5 e 6.

EXEMPLO 2

A produção da suspensão do cloreto de alumínio básico adicionada com núcleos, a secagem seguinte, bem como a reação térmica para α-Al_2O_3, foi efetuada tal como no Exemplo 1.

No entanto, na desaglomeração seguinte de cerca de 3 horas no moinho de esferas com agitador não foi acrescentado nenhum estabilizador para a suspensão. Ao invés disso, após o término da desaglomeração, a suspensão foi diretamente vertida para formar uma camada com cerca de 6 mm de espessura, desgaseificada na estufa de secagem a vácuo (5 horas a 20 Kpa (200 mbar)) e em seguida, secada a cerca de 80°C. O material seco foi pré-calcinado a 500°C por 30 minutos, em seguida, triturado para um tamanho do grão abrasivo (6 mm e mais fino). A sinterização definitiva foi efetuada tal como no Exemplo 1 no forno tubular rotativo.

O grão abrasivo obtido dessa maneira tinha uma densidade de 98,8% da densidade teórica, uma dureza Vicker $HV_{0,2}$ de 2190 GPa e um tamanho médio do grão primário de 70 nm. Como também no Exemplo 1 mencionado acima, o Exemplo 2 foi testado em agentes abrasivos sobre substratos e em agentes abrasivos ligados. Os resultados estão reunidos nas Tabelas 1 e 2 dos Exemplos 5 e 6.

EXEMPLO 3

A produção da suspensão do cloreto de alumínio básico adicio-

nada com núcleos, a secagem seguinte, bem como a reação térmica para formar α-Al_2O_3, foi efetuada tal como no Exemplo 1.

Na desaglomeração seguinte de cerca de três horas no moinho de esferas com agitador, um ácido poliacrílico como auxiliar de dispersão foi usado como estabilizador para a suspensão. A seguir, a suspensão com um teor de sólidos de cerca de 30% foi adicionada com uma suspensão aquosa de cerca de 10% de um álcool polivinílico como ligante (Mowiol 8-88, Kuraray Specialities Europe GmbH, Frankfurt, Alemanha), em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso em relação ao teor de Al_2O_3.

Em seguida, a suspensão foi granulada em um granulador por atomização de camada turbilhonar (AGT 150, Glatt GmbH, Binzen, Alemanha) a uma temperatura de entrada de ar de 95°C, uma temperatura de camada de 45°C, uma pressão de atomização de 300 Kpa (3 bar) e uma taxa de atomização de 70 g/min. Para a formação do núcleo foi usada uma fina fração de granulado com um tamanho médio do granulado de 0,2 mm que foi obtida em uma granulação de camada turbilhonar anterior através de uma formação de núcleo *in situ*. A separação do granulado desejado com um diâmetro médio do granulado de 4 mm foi efetuada através de um separador em ziguezague, que foi acionado com 9 Nm^3/h de ar. A densidade do granulado é de cerca de 75% do valor teórico de densidade e a densidade da umidade residual perfez menos do que 1%. Os granulados foram calcinados a cerca de 500°C, em seguida, triturados para um tamanho do grão abrasivo e sinterizados a 1350°C, tal como no Exemplo 1 no forno tubular rotativo.

O grão abrasivo obtido dessa maneira tinha uma densidade de 98,6% da densidade teórica, uma dureza Vicker $HV_{0,2}$ de 2210 GPa e um tamanho médio do grão primário de 60 nm. Tal como também para os Exemplos mencionados acima, o Exemplo 3 foi testado em agentes abrasivos sobre substratos e em agentes abrasivos ligados. Os resultados estão reunidos nas Tabelas 1 e 2 dos Exemplos 4 e 5.

EXEMPLO 4

A produção da suspensão do cloreto de alumínio básico adicionada com núcleos, a secagem seguinte, bem como a reação térmica para

formar α-Al_2O_3, foi efetuada tal como no Exemplo 1.

Durante a desaglomeração seguinte de cerca de três horas no moinho de esferas com agitador, foi usado, como estabilizador, um sal de amônio do ácido poliacrílico como auxiliar de dispersão. Em seguida, a suspensão foi adicionada com uma solução a 20% de um álcool polivinílico como ligante (Celvol 502, Celanese Chemicals, Frankfurt am Main), em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso em relação ao teor de Al_2O_3.

Em seguida, a suspensão foi secada em um misturador a vácuo (R08W VAC, Maschinenfabrik Gustav Eirich), inicialmente a 70 Kpa (700 mbar), 110°C, com ferramenta misturadora síncrona até formar uma massa pastosa. Depois, a ferramenta misturadora foi comutada em direção contrária e granulada a 600 até 1600 l/min, 120°C, 85 Kpa (850 mbar). A densidade do granulado era de 75% da densidade teórica, a umidade residual, cerca de 2%. Os granulados foram triturados para o tamanho do grão abrasivo e sinterizados a 1350°C, tal como no Exemplo 1 no forno tubular rotativo.

O grão abrasivo obtido dessa maneira tinha uma densidade de 99,1% da densidade teórica, uma dureza Vicker $HV_{0,2}$ de 2190 GPa e um tamanho médio do grão primário de 65 nm. Tal como nos Exemplos mencionados acima, o Exemplo 4 foi testado em agentes abrasivos sobre substratos e agentes abrasivos ligados. Os resultados estão reunidos nas Tabelas 1 e 2 dos Exemplos 5 e 6.

EXEMPLO 5 (TESTE DE CORREIA)

As granulações abrasivas produzidas nos Exemplos 1 a 4, bem como com um corindo sol-gel comercial (Cerpass XTL, Saint Gobain Industrial Ceramics) e um corindo de zircônio eutético comercial (ZK40, Treibacher Schleifmittel GmbH, Laufenburg, Alemanha) como exemplos comparativos, foram produzidos, em cada caso, usando correias abrasivas com uma granulação P36. Com as correias o material 42CrMo4 foi elaborado com uma pressão de compressão de 70 N com um tempo de abrasão de 60 minutos.

As capacidades de degradação bem como as capacidades de abrasão porcentuais correspondentes estão reunidas na Tabela 1.

TABELA 1

condições de abrasão (abrasões de correia)	tipo do grão abrasivo	abrasão (g)	capacidade abrasiva (%)
material: 42CrMo4, DIN 1. 7225 (aço para melhoramento)	corindo sol-gel	4248	100
granulação: P36	corindo de zircônio eutético	356	79
pressão de compressão: 70 N	Exemplo 1	5645	133
tempo de abrasão: 60 min	Exemplo 2	5267	124
velocidade: 2500 rpm ~ 33 m/s 3	Exemplo 5	5710	134
	Exemplo 4	5437	128

EXEMPLO 6 (TESTE DE DISCOS)

Com as granulações abrasivas produzidas nos Exemplos 1 a 3, foi efetuado um teste abrasivo para discos abrasivos. Para comparar, foram usados os corindos sol-gel comerciais Cerpass XTL (Saint Gobain Industrial Ceramics) e Cubitron 321 (3M, Abrasive Systems Division). Para a produção dos discos abrasivos, os corindos sinterizados mencionados acima foram misturados, em cada caso, nas granulações F60 com corindo nobre branco em uma proporção de corindo sinterizado:corindo nobre branco de 30:70 e usados em discos abrasivos ligados ceramicamente.

O material 16MnCr5 foi elaborado. Após o teste, determinou-se o fator G (quociente da quantidade degradada e desgaste do disco). Os fatores G, bem como as capacidades abrasivas percentuais correspondentes, estão reunidos na Tabela 2.

TABELA 2

condições de abrasão (abrasão plana)	tipo do grão abrasivo	fator G	capacidade abrasiva (%)
material: 16MnCr5, DIN 1.7131 (aço para melhoramento)	Cubitron 321	178	100
granulação: F60	Cerpass	164	92
entrega: 0,02 mm	Exemplo 1	276	155
velocidade: 2600 rpm ~ 30 m/s	Exemplo 2	233	131
avanço: 21 m/min	Exemplo 3	245	138
superfície degradada: 20 x 10 mm	Exemplo 4	256	145

Tal como pode ser nitidamente reconhecido a partir dos resultados do teste de abrasão, os grãos abrasivos de acordo com a invenção são superiores aos grãos abrasivos convencionais obteníveis atualmente no mercado em relação a capacidade. Visto que para produzir os grãos abrasivos de acordo com a invenção pode ser usada uma matéria-prima com custo relativamente favorável, que pode ser convertida sem grande custo técnico para nanopartículas de α-Al_2O_3, consegue-se produzir com o processo de acordo com a invenção um corindo sinterizado policristalino econômico e com forte capacidade que apresenta uma proporção preço/capacidade mais favorável do que os corindos sol-gel vendidos no mercado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um corpo sinterizado à base de α-Al_2O_3 com um teor de 95 até 100 % em peso de Al_2O_3, uma densidade de sinterização relativa de $\geq$ 97% da densidade teórica e uma dureza Vicker $HV_{0,2}$ de $\geq$ 17,5 GPa, em que o corpo sinterizado apresenta uma estrutura de cristalito com um tamanho médio do cristal primário dos cristais de Al_2O_3 de $\leq$ 100 nm,

o referido processo caracterizado pelo fato de que abrange os seguintes estágios:

a) produção de um pó de α-Al_2O_3 nanocristalino com um tamanho médio de partícula de $\leq$ 100 nm;

b) compressão do pó de α-Al_2O_3 por meio de um processo de moldagem cerâmico para formar um corpo verde com uma densidade de $\geq$ 60% da densidade teórica; e

c) sinterização do corpo verde em uma faixa de temperatura entre 1200 e 1500°C.

em que o material de partida para o pó de α-Al_2O_3 é cloreto de alumínio básico com a fórmula química $Al_2(OH)_nCl_z$, em que n é um número entre 2,5 e 5,5 e z é um número entre 3,5 e 0,5 e a soma de n + z perfaz sempre 6; e

o cloreto de alumínio básico é inicialmente misturado como uma suspensão aquosa com núcleos de cristalização de finíssima dispersão, em seguida, é secado e depois exposto a um tratamento térmico a temperaturas inferiores a 1100°C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que usa, como núcleos de cristalização, núcleos de α-Al_2O_3 de finíssima dispersão.

3. Processo de acordo a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os núcleos de α-Al_2O_3 de finíssima dispersão usados apresentam um tamanho médio de partícula de menos do que 0,1 µm.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que usa, como núcleos de cristalização, o α-Fe_2O_3 de finíssima dis-

persão.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que ao lado do cloreto de alumínio básico, um ou vários outros formadores de óxido estão contidos na suspensão de partida.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que usa, como formadores de óxidos, os cloretos, oxicloretos, hidroxicloretos e/ou nitratos de um mais representantes do grupo do Fe, Cu, Ni, Zn, Co, Sr, Ba, Be, Mg, Ca, Li, Cr, Si, Mn, Hf, Zr, Ti, V, Ga, Nb, B e/ou terras raras.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade de formador de óxido usado perfaz no máximo 5% em peso, calculado como óxido e em relação ao teor sólido de Al_2O_3 no produto final.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico é um processo de sinterização convencional, em que a suspensão é inicialmente secada e o produto seco é sinterizado a seguir.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a sinterização é efetuada em um reator de camada turbilhonar, forno de reaquecimento do tipo empurrador , forno de câmara, forno tubular rotativo, ou em um forno de microondas.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico é um processo termofísico, tal como, por exemplo, pirólise por pulverização, síntese de plasma, ou uma evaporação no reator de parede quente.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas aglomeradas no tratamento térmico são desaglomeradas em um estágio seguinte através de uma moagem por via úmida ou seca.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a desaglomeração é efetuada como moagem por via úmida

em um moinho formador de atrito.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que durante a desaglomeração são acrescentados aditivos ao pó de α-Al_2O_3 nanocristalino, que impedem a formação de uma aglomeração, em que os ditos aditivos são selecionados do grupo consistindo em agentes auxiliares de prensagem, aditivos de sinterização, adesivos, auxiliares de dispersão e/ou outros aditivos.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que durante a desaglomeração são acrescentadas ceras e/ou estearatos de finíssima dispersão ao pó nanocristalino.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a suspensão obtida após a desaglomeração com auxílio de uma moagem por via úmida é submetida a uma secagem através de um processo de secagem desejado, sendo obtido um pó nanocristalino à base de α-Al_2O_3.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a secagem é uma secagem por atomização.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o processo de moldagem cerâmico é uma moldagem de argila líquida, em que a argila líquida do pó de α-Al_2O_3 nanocristalino obtida na moagem por via úmida é vertida sem pressão em um recipiente, ali é desgaseificada e secada para formar um corpo verde.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o processo de moldagem cerâmico é uma granulação por atomização, em que a suspensão obtida na moagem por via úmida é adicionada com um ligante e, em seguida, é submetida a uma granulação por atomização.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o processo de moldagem cerâmico é uma aglomeração, em que a suspensão obtida na moagem por via úmida é adicionada com um ligante e, em seguida, é tratada em um misturador a vácuo para formar granulados.

20. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o processo de moldagem cerâmico é um processo de prensagem de pó, em que o pó de α-Al_2O_3 nanocristalino é prensado por meio de um compactador para formar um corpo verde.

21. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o processo de moldagem cerâmico é um processo de extrusão, em que o pó de α-Al_2O_3 nanocristalino é tratado com pelo menos um ligante e um solvente para formar uma massa extrusável e, em seguida, é extrusado para um corpo verde.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que os corpos verdes são triturados para um diâmetro de partícula de $\leq$ 6 mm, em seguida, são sinterizados em uma faixa de temperatura entre 1200°C e 1500°C e o produto sinterizado é elaborado através de outra trituração e peneiração para grãos abrasivos.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que na sinterização os corpos verdes são levados em $\leq$ 60 segundos à temperatura de sinterização necessária e o tempo de permanência na zona quente perfaz $\leq$ 30 minutos.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que a sinterização é efetuada em um forno tubular rotativo.

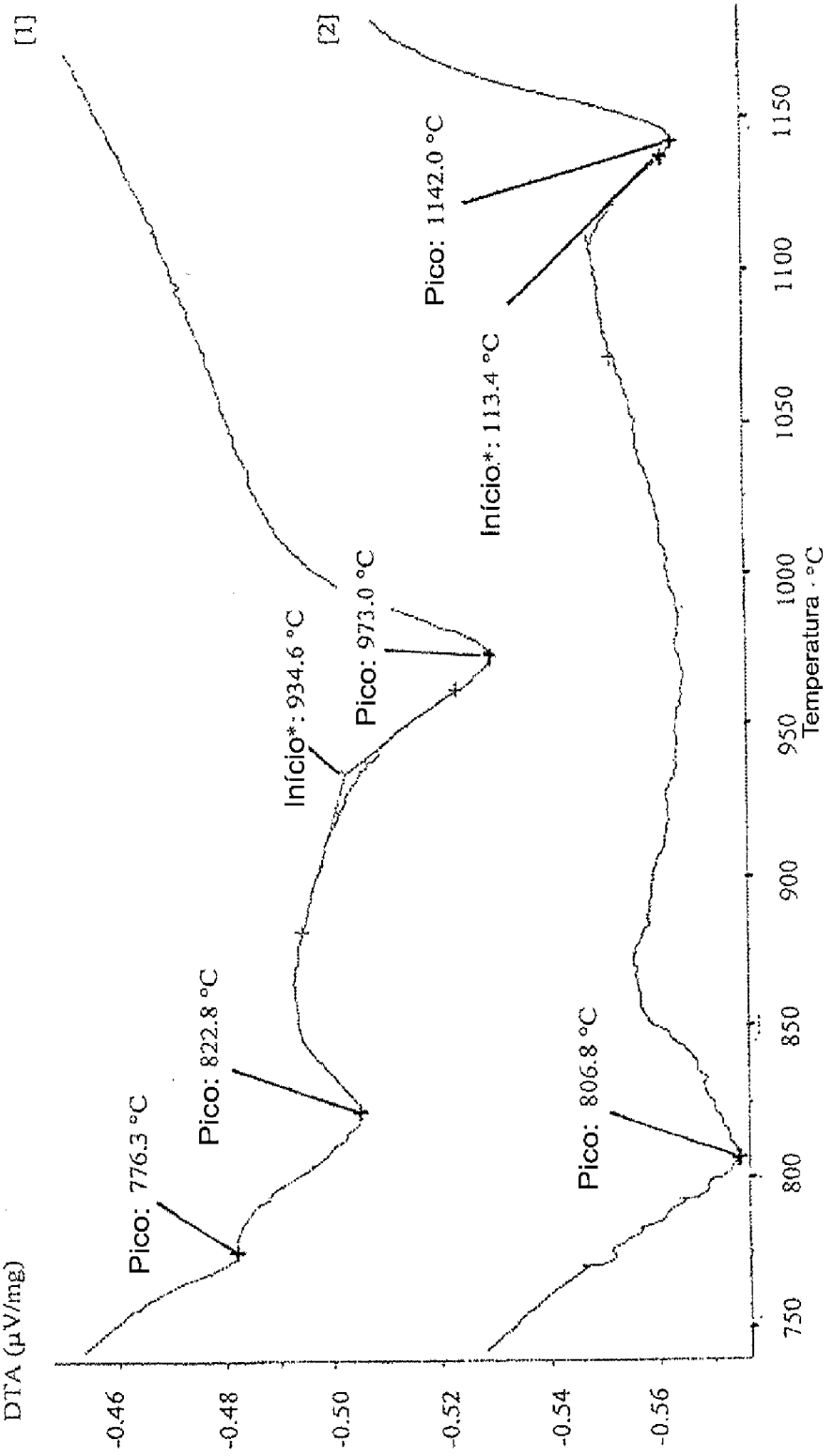

[1]
[2]
DTA (µV/mg)
-0.46
-0.48
-0.50
-0.52
-0.54
-0.56
Pico: 776.3 °C
Pico: 822.8 °C
Início*: 934.6 °C
Pico: 973.0 °C
Início*: 113.4 °C
Pico: 1142.0 °C
Pico: 806.8 °C
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
Temperatura - °C

Fig.1

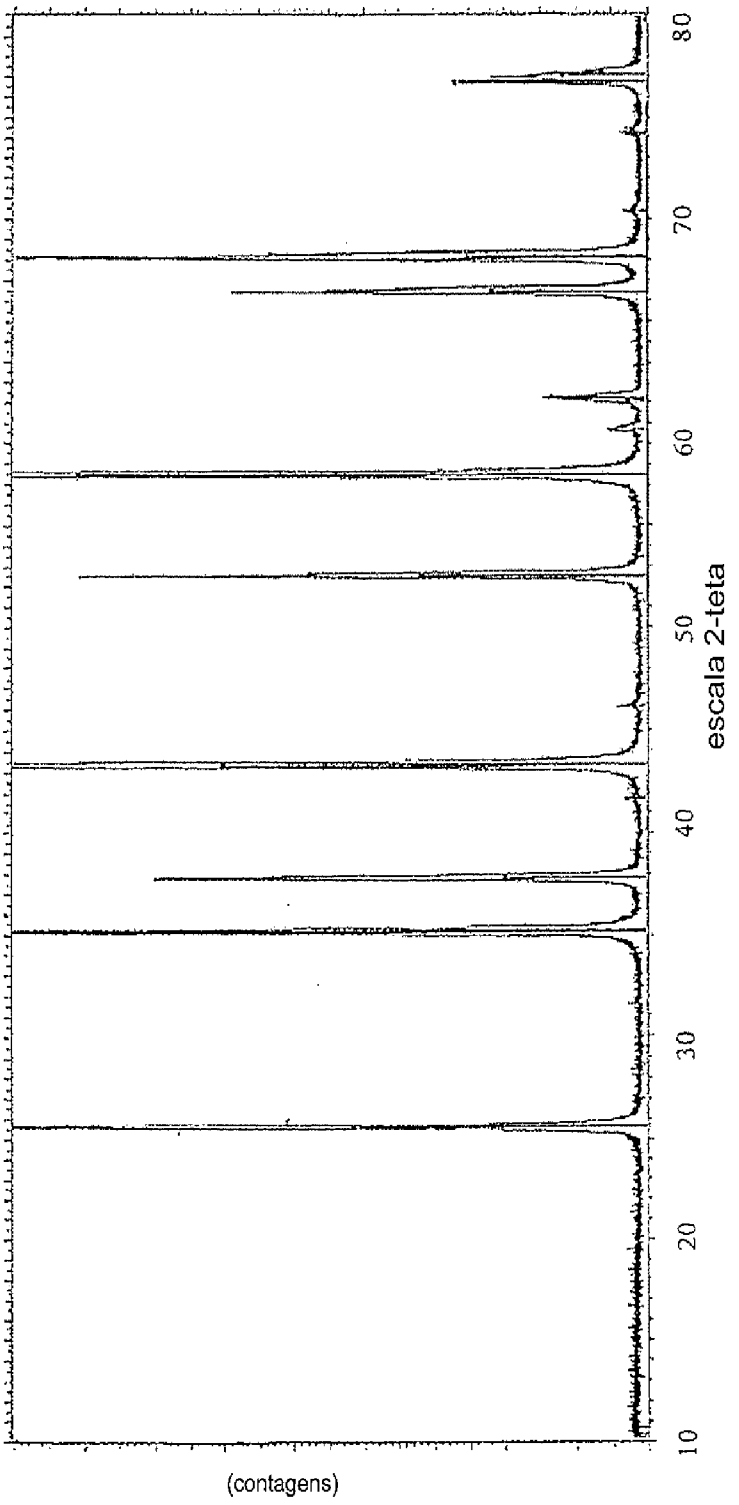


Fig.2

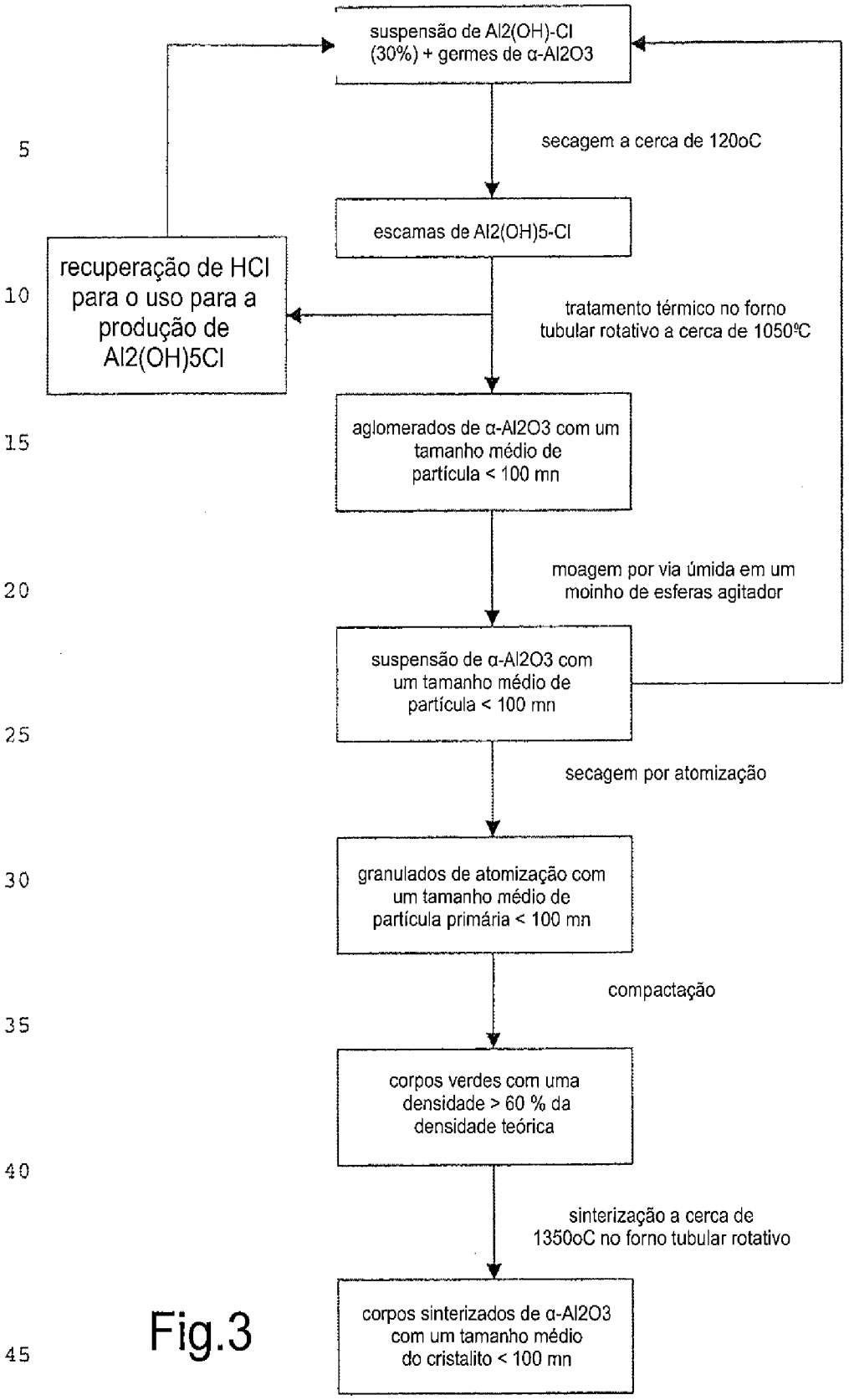

suspensão de Al2(OH)-Cl (30%) + germes de α-Al2O3
secagem a cerca de 120oC
escamas de Al2(OH)5-Cl
recuperação de HCl para o uso para a produção de Al2(OH)5Cl
tratamento térmico no forno tubular rotativo a cerca de 1050ºC
aglomerados de α-Al2O3 com um tamanho médio de partícula < 100 mn
moagem por via úmida em um moinho de esferas agitador
suspensão de α-Al2O3 com um tamanho médio de partícula < 100 mn
secagem por atomização
granulados de atomização com um tamanho médio de partícula primária < 100 mn
compactação
corpos verdes com uma densidade > 60 % da densidade teórica
sinterização a cerca de 1350oC no forno tubular rotativo
corpos sinterizados de α-Al2O3 com um tamanho médio do cristalito < 100 mn

Fig.3

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CORPOS SINTERIZADOS NANOCRISTALINOS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMINIO ALFA".**

A presente invenção se refere a um corpo sinterizado cerâmico à base de α-Al_2O_3 com um teor de 95 – 100 % em peso de Al_2O_3, uma densidade de sinterização relativa de $\geq$ 97 % da densidade teórica e uma dureza Vicker $HV_{0,2}$ de 17,5 GPa, cuja estrutura de cristalito apresenta um tamanho médio do cristal primário dos cristais de Al_2O_3 de < 100 nm. O objeto da invenção é também um processo para a produção de um corpo sinterizado com um tamanho médio do cristal primário de $\leq$ 100 nm, em que, partindo do cloreto de alumínio básico, é inicialmente produzido um α-Al_2O_3 nanocristalino, que, em seguida, é transformado para um corpo sinterizado com um tamanho médio do cristalito primário de $\leq$ 100 nm.