República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0614845-0 B1

(22) Data do Depósito: 13/09/2006

(45) Data de Concessão: 13/12/2016

(54) Título: GRÃOS DE CORINDO ESFÉRICOS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO FUNDIDO, BEM COMO PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO

(51) Int.Cl.: C01F 7/02; C04B 35/111

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2005 DE 10 2005 045 180.2

(73) Titular(es): CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES RESEARCH & DEVELOPMENT C. A.R.R.D. GMBH

(72) Inventor(es): JEAN-ANDRÉ ALARY; SEBASTIAN SACHSE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"GRÃOS DE CORINDO ESFÉRICOS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO FUNDIDO, BEM COMO PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO".**

[001] A presente invenção se refere a grãos esféricos de corindo à base de óxido de alumínio fundido, com diâmetro de esfera entre 0,001 e 5 mm, um teor máximo de óxido de sódio de 0,5% em peso e um teor máximo de óxido de titânio de 0,5% em peso, bem como a um processo para sua preparação.

[002] Corindo esférico já é conhecido há aproximadamente 75 anos e é preparado em escala industrial há aproximadamente 30 anos. Assim, as patentes U.S. 1.871.792 e U.S. 1.871.793 descrevem a moldagem por sopro de um jato de massa fundida de corindo fluido sob condições redutoras por meio de ar comprimido ou vapor. Com isto resultam esferas ocas de corindo com um diâmetro de cerca de 0 até 5 mm. Nas patentes U.S.s citadas acima já foram descritas todas as etapas essenciais do processo de preparação até hoje empregado.

[003] O corindo oco esférico é empregado preponderantemente como substância resistente ao fogo que, em virtude do espaço vazio no interior das esferas, apresenta muito reduzida condutibilidade térmica. Outra aplicação do corindo esférico oco é como meio de filtração para gases e líquidos quentes e quimicamente agressivos.

[004] Além das esferas ocas, também são de interesse técnico esferas mais compactas, as quais possuem elevada resistência mecânica contra pressão, golpes e atrito.

[005] As propriedades físicas do corindo esférico são, sobretudo, cunhadas pelo tamanho das esferas (diâmetro das esferas), pela espessura da parede das esferas e pelo tamanho dos cristalitos dos cristais primários de óxido de alumínio, a partir dos quais o corindo esférico é formado. Dependendo da utilização, são impostas exigências diferentes quanto às propriedades do corindo esférico.

Assim, no passado foram descritos inúmeros testes para influenciar as propriedades do corindo esférico pela variação da matéria-prima empregada, aditivos na massa fundida ou também pela modificação do processo na fundição (quantidade de massa fundida, manipulação do jato de massa fundida, pressão do ar ou do vapor, forma de extrusão, etc.).

[006] A preparação de esferas compactas de óxido de alumínio por sopro é descrita na patente U.S. 2.261.639, sendo que pela adição de 1 até 10% de óxido de alumínio à massa fundida e subseqüente moldagem por sopro são obtidas esferas compactas. A patente U.S. 2.340.194 descreve a adição de 1 até 1,5% de óxido de titânio à massa fundida, que leva a esferas ocas resistentes à pressão com paredes relativamente grossas. As esferas de óxido de alumínio preparadas por meio desse processo possuem, no entanto, a desvantagem de estarem contaminadas com íons estranhos (sódio, titânio). Isto pode manifestar-se particularmente de modo negativo quando esses materiais forem empregados como agentes de jateamento, pois os íons estranhos podem levar a reações indesejadas com as superfícies a serem tratadas. No caso do óxido de sódio como impureza ocorre a formação de aluminato de sódio cujo efeito abrasivo é somente reduzido.

[007] A patente EP 1 157 077 descreve a preparação de grãos abrasivos policristalinos, sendo que o corindo fluido é vertido e seu resfriamento é ajudado por dispersão do óxido de alumínio fundido em finas gotículas com emprego de ultra-som. Com isto, são obtidas partículas densas com diâmetro médio menor que 1 mm. Exceto pelo fato de que as partículas são relativamente pequenas, o que limita seu campo de aplicação, o processo é relativamente dispendioso e o emprego de ultra-som para uma produção em massa não é apropriado.

[008] Na patente DE 690 05 975 T2 são descritas partículas de óxido de alumínio esféricas, sendo que uma suspensão química aquosa de α-óxido de alumínio finamente moído e argila é processada por meio de secagem por atomização e subseqüente tratamento térmico para formar aglomerados. Esse tipo de preparação de partículas de óxido de alumínio esféricas é muito dispendioso e requer matérias-primas caras.

[009] Existe ainda, a necessidade de esferas de óxido de alumínio mais densas, que possam ser preparadas segundo um processo de execução mais fácil e eficaz.

[0010] A tarefa da invenção consiste, pois, em prover consideráveis esferas de óxido de alumínio compactas que não apresentem as desvantagens do estado da técnica.

[0011] Essa tarefa é solucionada por grãos esféricos de corindo à base de óxido de alumínio fundido apresentando:

um diâmetro de esfera entre 0,001 e 5 mm,

um teor máximo de óxido de sódio de 0,5% em peso,

um teor máximo de óxido de titânio de 0,5% em peso, e

um teor de SiO_2 de 0,1 a 0,8% em peso,

sendo que os referido grãos apresentam uma densidade aparente entre 1,5 kg/L e 2,5 kg/L.

[0012] A dita tarefa também é solucionada um processo para preparação dos referidos grãos de corindo esféricos, compreendendo as seguintes etapas:

(a) óxido de alumínio é fundido sob adição de 0,1 a 1%, de preferência 0,2 até 0,6%, em relação ao peso total das substâncias de partida, de areia quartzífera em forno elétrico de arco voltaico,

(b) a massa fundida é fundida em molde com uma quantidade inferior a 100 kg/min, e

(c) o jato de fundição é soprado com ar comprimido a uma

pressão entre 300 a 1000 Kpa (3 até 10 bar),

sendo que, no referido processo, a massa fundida é conduzida sob condições oxidantes.

[0013] . Surpreendentemente, verificou-se que esferas de óxido de alumínio com diâmetro entre 0,001 e 5 mm, uma fração máxima de óxido de sódio de 0,5% em peso, uma fração máxima de óxido de titânio de igualmente 0,5% em peso, um teor de óxido de alumínio de mais de 98% em peso com uma densidade aparente entre 1,5 kg/L e 2,5 kg/L podem ser obtidas fundindo-se óxido de alumínio sob adição de 0,1 até 1% em peso de óxido de silício sob condições oxidantes no forno elétrico de arco voltaico e, a seguir, fundindo-se em molde o óxido de alumínio fundido com uma quantidade inferior a 100 kg/min e soprando o jato de massa fundida com ar a uma pressão de 300 a 1000 Kpa (3 até 10 bar).

[0014] Comparado com isto, a densidade aparente de corindo oco esférico obtenível no comércio situa-se entre 0,5 e 1,2 kg/L.

[0015] Além disso, verificou-se que é vantajoso quando na moldagem por sopro do corindo fluido é empregado exclusivamente ar e prescinde-se da adição de água.

[0016] A adição de SiO_2 influencia em primeiro lugar a viscosidade da massa fundida, sendo que SiO_2 serve como fundente e SiO_2 reduz a viscosidade da massa fundida. Além disso, verificou-se que também a cor dos produtos é influenciada pelo teor de SiO_2 na massa fundida. Enquanto produtos com teor de SiO_2 de 0,8% em peso apresentam aparência de branco puro, os produtos com teor de SiO_2 abaixo de 0,5% em peso apresentam um nítido tingimento amarelado. A influência do SiO_2 sobre a densidade do produto é caracterizada com menos força e baseia-se, provavelmente, no simples fato de que as condições de produção são melhoradas pela capacidade de fluidez aperfeiçoada com adição de SiO_2 e assim também é obtida maior

densidade do produto com frações mais elevadas de SiO_2.

[0017] No entanto, o teor de SiO_2 parece ter relativamente grande influência sobre as propriedades físicas do corindo esférico. Assim, com teor médio de 0,4% de SiO_2, são encontrados os maiores valores para a resistência à ruptura do grão. Isto é possivelmente atribuído ao fato de que em um material que foi fundido sob essas condições é encontrada uma fração relativamente elevada de microporos com um volume de poros abaixo de 3 µm, em relação ao volume total de poros. Essa elevada fração de microporos homogeneamente distribuídos ou a reduzida fração de poros grandes provoca uma correspondente resistência do corindo esférico, que se manifesta numericamente com auxílio da medição da resistência à ruptura do grão.

[0018] Em comparação com corindo oco esférico comercial, que apresenta um volume relativo inferior a 3 µm de microporos de cerca de 0,5%, o corindo de acordo com a invenção, que foi fundido com 0,4% de SiO_2, com um volume total de poros de aproximadamente 40%, alcança uma fração relativa microporos de aproximadamente 13%. No âmbito das pesquisas verificou-se que o volume relativo de microporos abaixo de 3 µm é correlacionado com a resistência à ruptura do grão. Assim, nos materiais com frações elevadas de microporos, com igual volume total de poros, é encontrada a maior resistência à ruptura do grão.

[0019] A diferença entre o corindo oco esférico comercialmente obtenível e os grãos de corindo esféricos de acordo com a invenção é particularmente ilustrada por uma análise digital da imagem. A figura 1 mostra a imagem da lamínula de um corindo oco esférico convencional com um volume de poros de aproximadamente 90%. Aqui é nitidamente reconhecida a parede delgada do corindo oco esférico. Em comparação com isto, a figura 2 mostra a lamínula de um corindo esférico de acordo com a invenção com um volume de poros de

aproximadamente 40%. É interessante notar que os poros são distribuídos quase homogeneamente sobre toda a esfera. Dependendo das condições de preparação, o volume de poros para o corindo esférico de acordo com a invenção situa-se entre 25 e 50%, enquanto o volume de poros do corindo esférico convencional situa-se entre 85 e 95%.

[0020] Particularmente acentuada é a reduzida superfície específica do corindo esférico denso. Assim, dependendo do diâmetro da esfera, são encontradas superfícies específicas entre 0,005 e 0,05 m^2/g. Em comparação, as superfícies específicas para corindo oco esférico convencional situam-se em aproximadamente dez porcento a mais e oscilam na faixa entre 0,05 e 0,5 m^2/g, sendo que com diâmetros de partícula maiores, a superfície específica diminui. A superfície específica foi medida segundo BET.

[0021] As figuras 1 e 2 mostram a diferença na estrutura dos grãos de corindo esférico de acordo com a invenção e do corindo esférico convencional. Essa diferença pode ser documentada por meio de métodos de medição físicos. Um método particularmente apropriado para medição é, aqui, a determinação da resistência à ruptura do grão segundo Vollstädt. Nesse processo trata-se de um teste de resistência de grão isolado monitorado por computador com análise de tamanho e forma dos grãos isolados.

[0022] Os componentes principais da aparelhagem são uma aplicação de força pneumática, um sensor de força de precisão, um motor de fases bem como um microscópio especial com câmera embutida e iluminação, bem como uma câmera adicional de observação. O princípio de função do método de medição baseia-se no fato de que um determinado número de partículas é colocado em uma tira de suporte e essa tira de suporte passa, então, pelo aparelho de medição. Aqui, com auxílio do microscópio são determinados o

tamanho, a forma e os parâmetros de posição das partículas, as quais são transportadas para uma posição exatamente definida entre punções superduros. Aqui, sobre os grãos isolados age, então, uma força constantemente crescente até que ocorra a ruptura dos grãos. Essa força de ruptura é detectada e adicionada à lista dos parâmetros já medidos para os grãos.

[0023] Segundo o processo ilustrado acima, para o corindo esférico convencional na granulação 36 foi determinada uma resistência à ruptura do grão entre 1 e 5 N, enquanto os grãos de corindo densos de acordo com a invenção apresentaram uma resistência à ruptura do grão de mais de 20 N, de preferência mais de 40 N.

[0024] A seguir, a invenção é elucidada por meio de alguns exemplos selecionados.

EXEMPLO 1 - 3

[0025] Uma mistura de 1000 kg de óxido de alumínio e de cada vez 8 kg, 4 kg e 1 kg de areia quartzífera foi fundida em um forno elétrico de arco voltaico tampado (forno basculante) com um diâmetro de aproximadamente 1,8 m, uma carga de 1,2 MW e uma tensão de 172 V. Assim que a mistura ficou totalmente fluida, o forno foi basculado e o corindo fluido foi fundido em molde sobre um bico de fundição. Durante a fundição em molde, o jato de fundição foi moldado por sopro com auxílio de um dispositivo de sopro, que consiste essencialmente de um tubo em forma de lança provido em seu topo com uma tubeira e adicionalmente com uma entrada de ar comprimido, sendo que a tubeira estava direcionada para o jato de fundição, o ar comprimido foi aberto e o jato de fundição do corindo fluido foi separado. A pressão de ar empregada foi de 800 Kpa (8 bar). As esferas de corindo obtidas foram recolhidas em uma denominada câmera de sopro, cujo fundo consistia em placas de aço resfriadas

com água. A partir dali as esferas foram transportadas com auxílio de ar por um tubo de resfriamento conectado com a câmera de sopro. A seguir, as esferas de corindo foram transportadas para uma estação de peneiras e de acordo com seu diâmetro, peneiradas em frações isoladas. Na tabela 1 a seguir, são reunidos os dados físicos das esferas de corindo obtidas. Para comparação é mencionado um corindo oco esférico convencional.

TABELA 1

		Comparação	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Análise química (% em peso)	Al_2O_3	98,8	99,2	99,6	98,8
	SiO_2	0,8	0,4	0,1	0,8
Densidade aparente (kg/L)	0-0,5 mm	0,8-1,1	2,04	2,11	2,09
	0,5-1 mm	0,65 - 0,85	1,86	1,91	1,95
	1 – 2 mm	0,55-0,80	1,78	1,96	1,93
Superfície específica (BET) (m^2/g)	0-0,5 mm	0,247	0,038	0,078	0,154
	0,5-1 mm	0,078	0,020	0,036	0,024
	1 – 2 mm	0,037	0,009	0,024	0,019
Resistência à ruptura do grão (Vollstädt) (N)		2,5	40,1	15,8	33,1

Distribuição de grãos (%)	0–0,5 mm	19,4	44,4	35,1	53,2
	0,5–1 mm	27,3	26,6	30,4	26,9
	1 – 2 mm	28,4	19,7	24,9	14,0
	2 – 5 mm	24,9	9,3	9,6	5,9
Volume de poros (%)		90	39	43	27
Volume relativo de microporos < 3 µm (%)		0,5	13,1	3,7	7,9

[0026] Tal como pode ser visto nos exemplos da tabela 1, a fração SiO_2 influencia, sobretudo, a distribuição de grãos e a resistência à ruptura dos grãos. Quanto maior for a fração de SiO_2, tanto mais fluida será a massa fundida e mais finas serão as partículas de corindo obtidas na moldagem por sopro. Em contrapartida, densidades aparentes e superfícies específicas parecem ser relativamente independentes do teor de SiO_2. Nitidamente pode ser vista a dependência do volume relativo de microporos do teor SiO_2, pelo que evidentemente também é dado resistência à ruptura do grão.

[0027] Tal como pode ser visto na tabela 1, a densidade aparente e a superfície específica diminuem com crescente tamanho de esfera. Acentuada também é a influência do SiO_2 sobre a distribuição de grãos.

[0028] Assim, com uma fração de SiO_2 de 0,8% na preparação de corindo esférico espesso segundo o processo de acordo com a invenção é obtida uma fração de mais de 50% na fração de grão de 0 até 0,5 mm.

EXEMPLO 4 (TESTE DE JATEAMENTO)

[0029] Um campo de aplicação interessante para corindo esférico

denso é o jateamento de areia. A fim de testar a potência do corindo esférico, os materiais dos exemplos 1 até 3 foram comparados com agentes de jateamento usuais obteníveis no comércio. Aqui foram encontradas as condições de teste a seguir:

[0030] uma placa de aço (material: ST 37) foi jateada com 5 kg de areia com emprego de uma tubeira a uma pressão de 450 Kpa (4,5 bar) e um ângulo de jato de aproximadamente 60° C com uma distância de 25 mm. Foram medidas a potência da superfície, a formação de pó, o desgaste do grão, a aspereza da superfície bem como a estrutura da superfície.

[0031] A potência da superfície é caracterizada pela quantidade necessária de agentes de jateamento para jatear de modo homogêneo 1 m² de placa de aço ST37. Isto é, quanto mais reduzido for o valor, menos material de jateamento foi empregado, e maior é a potência da superfície do material de jateamento.

[0032] No teste foi empregada a fração de grão 0,5 até 1 mm. Foi comparado com os grãos de jateamento comercialmente obteníveis ZIRBLAST® (31% de SiO_2 + 61% de óxido de zircônio, fração 425 até 500 µm) e esferas de vidro SOVITEC ("SOVITEC glass beads") (fração 425 até 800 µm). Os resultados do teste estão reunidos na tabela 2.

TABELA 2

	Exemplo 1	ZIRBLAST®	Esferas de vidro SOVITEC
Desgaste	22	17	22,8
Formação de pó	Nenhuma	Nenhuma	Reduzida
Perda de grão	30	6	22
Aspereza da superfície	6,3	4,9	5,8

[0033] A tabela 2 mostra que as esferas de corindo de acordo com

a invenção apresentam uma potência de superfície comparável com a das esferas de vidro. A vantagem das esferas de corindo de acordo com a invenção em relação às esferas de vidro consiste no fato de que no emprego das esferas de corindo não precipita nenhum pó contendo quartzo, prejudicial à saúde. Em comparação com as esferas contendo óxido de zircônio, as esferas de corindo de acordo com a invenção apresentam reduzida potência de superfície e simultaneamente desgaste nitidamente maior; aqui, no entanto, existe ainda a vantagem das esferas de corindo de acordo com a invenção, sobretudo em preço nitidamente menor.

[0034] Outra vantagem de corindo denso esférico consiste no fato de que com o corindo esférico denso de acordo com a invenção é obtida uma particular estruturação da superfície, que é caracterizada por leve amolgadura e moldagens da esfera, razão pela qual o corindo esférico é particularmente apropriado para o acabamento de superfícies.

REIVINDICAÇÕES

1. Grãos de corindo esféricos à base de óxido de alumínio fundido apresentando:

um diâmetro de esfera entre 0,001 e 5 mm,

um teor máximo de óxido de sódio de 0,5% em peso,

um teor máximo de óxido de titânio de 0,5% em peso, e

um teor de SiO_2 de 0,1 a 0,8% em peso,

os referido grãos sendo caracterizados pelo fato que apresentam uma densidade aparente entre 1,5 kg/L e 2,5 kg/L.

2. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que apresentam uma superfície específica (BET) entre 0,005 e 0,05 m^2/g.

3. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que apresentam uma resistência à ruptura do grão de $\geq$ 20 N.

4. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 3, caracterizados pelo fato de que apresentam uma resistência à ruptura do grão de ≥40 N.

5Grãos de corindo esféricos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume de poros, medido por meio de análise digital de imagem, de menos de 50%.

6. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 5, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume de poros, medido por meio de análise digital de imagem, de menos de 40%.

7. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 6, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume de poros, medido por meio de análise digital de imagem, de menos de 30%.

8. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 5, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume de poros, medido por meio de análise digital de imagem, entre 20% e 50%

9. Grãos de corindo esféricos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume relativo de poros de microporos abaixo de 3 µm, de mais de 5%, em relação a um volume total de poros de 30-40%.

10. Grãos de corindo esféricos, de acordo com a reivindicação 9, caracterizados pelo fato de que apresentam um volume relativo de poros de microporos abaixo de 3 µm, de mais de 15%, em relação a um volume total de poros de 30-40%.

11. Processo para preparação de grãos de corindo esféricos, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, compreendendo as seguintes etapas:

(a) óxido de alumínio é fundido sob adição de 0,1 a 1%, de preferência 0,2 até 0,6%, em relação ao peso total das substâncias de partida, de areia quartzífera em forno elétrico de arco voltaico,

(b) a massa fundida é fundida em molde com uma quantidade inferior a 100 kg/min, e

(c) o jato de fundição é soprado com ar comprimido a uma pressão entre 300 a 1000 Kpa (3 até 10 bar),

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que a massa fundida é conduzida sob condições oxidantes.

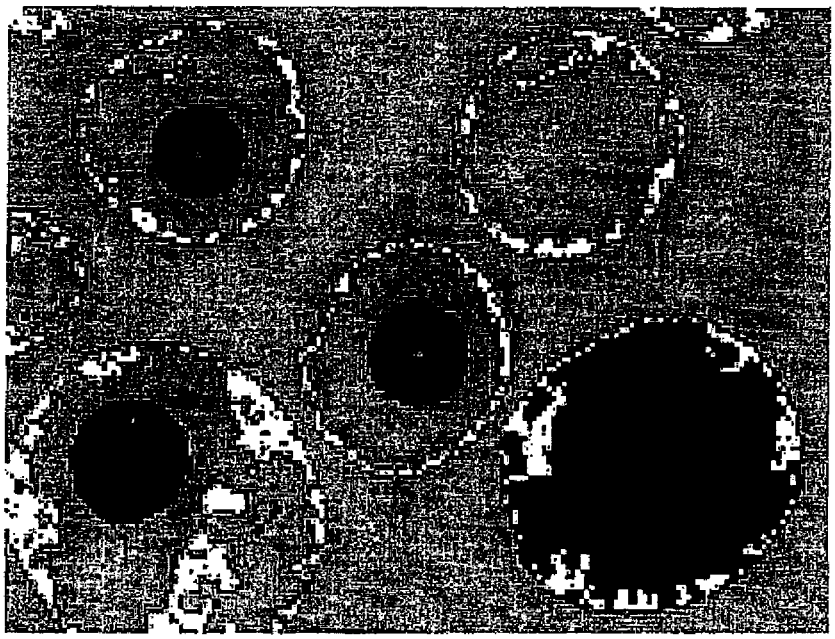


FIG. 1

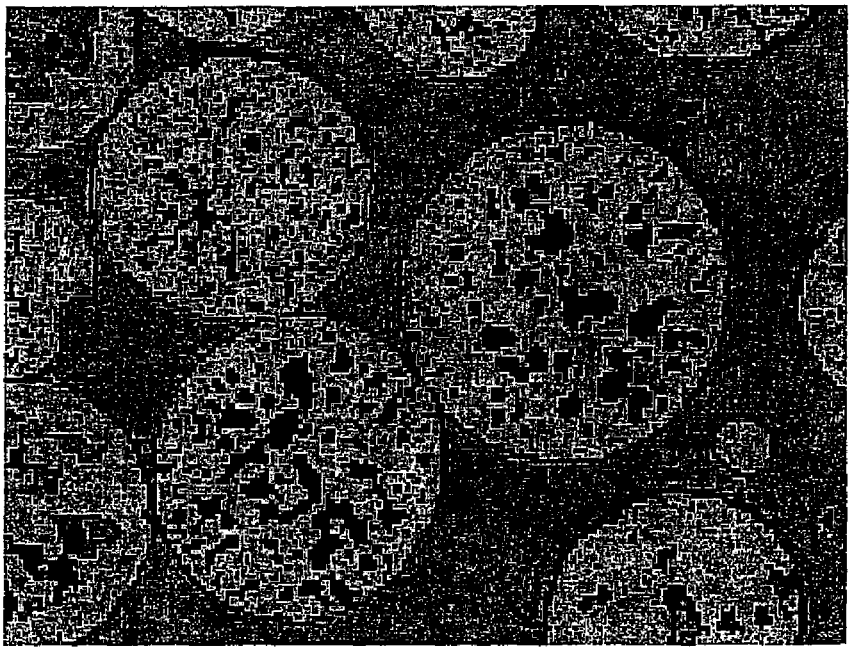


FIG. 2