

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
Campus Avançado de Poços de Caldas

GABRIEL DO LAGO LOPES

**TIALITA OBTIDA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
SINTERIZADA PELAS TÉCNICAS CONVENCIONAL E ASSISTIDA
POR CORRENTE ELÉTRICA**

Poços de Caldas/MG
2016

GABRIEL DO LAGO LOPES

**TIALITA OBTIDA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
SINTERIZADA PELAS TÉCNICAS CONVENCIONAL E ASSISTIDA
POR CORRENTE ELÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais e Compósitos Cerâmicos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sylma Carvalho Maestrelli.

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Carolina Del Roveri.

L864t Lopes, Gabriel do Lago.

Tialita obtida por moagem de alta energia e sinterizada pelas técnicas convencional e assistida por corrente elétrica / Gabriel do Lago Lopes. – Poços de Caldas, 2016.

75 f. –

Orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Moagem de alta energia. 2. Sinterização. 3. Material cerâmico.
I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD: 620.11

GABRIEL DO LAGO LOPES

**TIALITA OBTIDA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
SINTERIZADA PELAS TÉCNICAS CONVENCIONAL E ASSISTIDA
POR CORRENTE ELÉTRICA**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

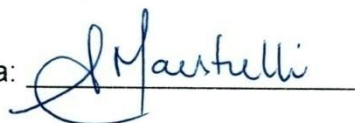
Área de concentração: Materiais e compósitos cerâmicos.

Aprovada em: 28 de julho de 2016

Prof.^a Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



Prof.^a Dra. Vera Lúcia Arantes

Instituição: USP

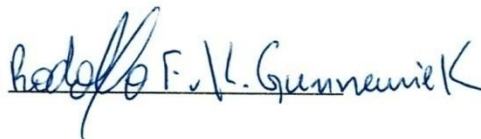
Assinatura:



Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por sempre estar ao meu lado, cuidando de mim e da minha família.

À Universidade Federal de Alfenas, por me conceder a oportunidade de realizar um curso de pós-graduação gratuito e de qualidade.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À minha orientadora Dra. Sylma Carvalho Maestrelli, não só pela orientação e dedicação a esse trabalho, mas também pela amizade, paciência e confiança que depositou em mim.

À Dra. Carolina Del Roveri, por fazer parte desse trabalho como co-orientadora.

À Dra. Vera Lúcia Arantes e ao Dr. Raphael Fortes Marcomini, da EESC/USP, pelo tempo e equipamentos cedidos para a execução das moagens, além das sinterizações SPS realizadas pela Dra. Vera na Bélgica.

Ao professor Jozef Vleugels da Universidade Católica de Leuven – Bélgica, por proporcionar condições para a realização das sinterizações SPS.

À Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, da FZEA/USP, pela colaboração nos ensaios de microdureza.

Ao Jeferson Almeida Dias, do DEMa/UFSCar, pela execução das sinterizações tradicionais das amostras, dentre muitas outras colaborações.

Ao Raphael Rodrigues Faleiros e à Jéssica Ariane de Oliveira, pelos conhecimentos compartilhados.

Ao André Toledo, pelo auxílio em laboratório.

Ao Walter Aparecido Mariano, do DEMa/UFSCar, pelos ensaios de B.E.T.

Ao Deiverson Cabral Trindade, do Laboratório de Cristalografia da UNIFAL–MG, pelos ensaios de difração de raios X.

Ao Fernando Yoshio Nawate, do DEMa/UFSCar, pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Por fim e não menos importante, à minha família e à minha noiva Carla Linhares Taxini, pelo incentivo e apoio que sempre me deram e que foram fundamentais para a realização desse projeto.

RESUMO

Muitos materiais cerâmicos são de grande importância tecnológica, como é o caso da tialita ($\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$). Essa cerâmica possui excelente resistência ao choque térmico, elevado ponto de fusão, baixa condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa molhabilidade com metais não-ferrosos fundidos, o que permite seu emprego em diversas aplicações, sobretudo no setor refratário. Contudo, esse material pode apresentar instabilidade estrutural e formação de microtrincas após a sinterização. A proposta desse trabalho envolveu o emprego de moagem de alta energia (MAE) dos pós precursores de tialita (Al_2O_3 e TiO_2), com adição de MgO , visando à obtenção de pós nanométricos, o que pode melhorar a reatividade entre esses dois óxidos, devido ao aumento da área superficial, sendo que a adição de MgO ao sistema teve como objetivo a estabilização da fase $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ à temperatura ambiente. Assim, alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2) foram moídas, por 4 e por 8 horas, nas proporções molares de 45:45, 55:35 e 35:55, com 10% em mol de MgO . Os pós moídos foram sinterizados em forno resistivo (sinterização convencional) e por sinterização assistida por corrente elétrica (SPS – *Spark Plasma Sintering*). A caracterização dos pós moídos se deu por difração de raios X (DRX), evidenciando que as condições de moagem adotadas não foram suficientes para a formação de tialita nessa etapa, formação essa anteriormente especulada; no entanto, através da equação de Scherrer, foram detectados tamanhos de cristalito nanométricos para todas as composições investigadas. Após compactação via prensagem uniaxial, secagem e sinterização, os corpos de prova foram caracterizados por DRX, evidenciando a formação de tialita em todas as condições investigadas, além da presença de precursores não reagidos e dos espinélios Al_2MgO_4 e Mg_2TiO_4 . Foram realizadas também medidas de porosidade aparente e densidade aparente e os resultados indicaram que a técnica SPS promoveu uma sinterização mais eficiente, obtendo-se em todas as composições níveis de densificação superiores àqueles obtidos para as amostras sinterizadas convencionalmente. As medidas de microdureza Vickers das amostras evidenciaram também a influência da técnica de sinterização nessa propriedade, onde novamente a técnica SPS proporcionou valores mais elevados. Contudo todas as técnicas apresentaram valores de microdureza próximos ao observado na literatura (5 GPa).

Em todas as medidas e análises feitas nesse estudo foi possível observar a influência da composição e do tempo de moagem, onde o excesso de alumina e o maior tempo de moagem proporcionaram em todos os casos resultados superiores em termos de propriedades físicas e mecânicas, assim como menores tamanhos de cristalito. As micrografias obtidas por MEV-FEG confirmaram os resultados obtidos, evidenciando menor crescimento de grão nas amostras sinterizadas por SPS e maior porosidade nas amostras sinterizadas convencionalmente. Apesar da técnica SPS proporcionar corpos com propriedades superiores, a sinterização convencional também apresentou bons resultados para as propriedades estudadas, na maioria dos casos, próximos à SPS, principalmente de densidade aparente e microdureza. Assim, ambas técnicas demonstram grande potencial para estudos dentro da área de refratários, associadas à moagem de alta energia, a qual propicia a obtenção de nanopós.

Palavras-chave: Tialita. Moagem de Alta Energia. Sinterização. *Spark Plasma Sintering*.

ABSTRACT

Many ceramic materials have great technological importance, such as tialite (β - Al_2TiO_5). This ceramic has excellent thermal shock resistance, high melting point, low thermal and electrical conductivity, low coefficient of thermal expansion and low wettability with molten non-ferrous metals, which allows its use in many applications, particularly in the refractory sector. However, this material may present structural instability and formation of microcracks after sintering. The purpose of this work includes the use of mechanical alloying (MA) of the tialite precursor powders (Al_2O_3 and TiO_2), with addition of MgO , in order to obtain nanometric powders, which can improve the reactivity between these two oxides due the increase of surface area, whereas the addition of MgO to the system aimed at the stabilization of β - Al_2TiO_5 phase at room temperature. Thus, alumina (Al_2O_3) and titania (TiO_2) were milled for four and eight hours in molar ratios of 45:45, 55:35 and 35:55, with 10 mol% of MgO . The milled powders were sintered in resistive oven (conventional sintering) and by sintering assisted by electric current (SPS – Spark Plasma Sintering). The characterization of milled powders was made by X-ray diffraction (XRD), showing that the adopted milling conditions were not sufficient for the formation of tialite at this stage, formation previously speculated; however, by the Scherrer equation were detected nanometric crystallite sizes for all investigated compositions. After compression by uniaxial pressing, drying and sintering, the samples were characterized by XRD, showing the formation of tialite for all investigated conditions, and the presence of unreacted precursors and spinels Al_2MgO_4 and Mg_2TiO_4 . Also were conducted apparent porosity and apparent density measurements and the results indicated that the SPS technique promoted more efficient sintering, yielding in all compositions, densification levels higher than those obtained for the samples sintered conventionally. The Vickers microhardness measurements of the samples also showed the influence of sintering technique in this property, so that again the SPS technique provided higher values. However all the techniques presented microhardness values close to those observed in the literature (5 GPa). In all measurements and analyzes in this study it was possible to notice the influence of the composition and milling time, so that the alumina excess and the largest milling time provided superior results in terms of physical and mechanical properties in all

cases, as well as lower crystallite sizes. The SEM-FEG micrographs confirmed the obtained results, showing a lower grain growth in the samples sintered by SPS and greater porosity in the samples sintered conventionally. Although the SPS technique to provide bodies with superior properties, conventional sintering also showed good results for the studied properties; in most cases with values close to SPS, especially in apparent density and microhardness. Thus, both techniques show great potential for studies in the refractory area, associated with mechanical alloying, which provides nanopowders.

Keywords: Tialite. Mechanical Alloying. Sintering. Spark Plasma Sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina do Al_2TiO_5	19
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	20
Figura 3 – Estrutura hexagonal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	22
Figura 4 – Estruturas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita.....	23
Figura 5 – Etapas da MAE.....	25
Figura 6 – Moinhos (a) de atrito, (b) planetário e (c) vibratório.....	26
Figura 7 – Mecanismo de transferência de material na sinterização.....	28
Figura 8 – Processos de sinterização por: (a) fase sólida e por (b) fase líquida.....	28
Figura 9 – Estágios da sinterização via fase sólida.....	29
Figura 10 – Fluxo do pulso de corrente através das partículas do pó.....	31
Figura 11 – Configuração típica do sistema de SPS.....	32
Figura 12 – Difratoograma de uma amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	34
Figura 13 – Comparação das funções Lorentziana, Gaussiana e Pseudo-Voigt.....	34
Figura 14 – Difratogramas das amostras após a moagem.....	44
Figura 15 – Média dos tamanhos de cristalito conforme condição de moagem.....	46
Figura 16 – Média dos tamanhos de cristalito conforme condição de moagem, desconsiderando-se a função Lorentz.....	47
Figura 17 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada a 1500 °C.....	48
Figura 18 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada a 1600 °C.....	49
Figura 19 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada por SPS.....	49
Figura 20 – Densidade a verde de cada composição compactada.....	51
Figura 21 – Porosidade aparente das amostras em função das condições de sinterização.....	53

Figura 22 – Densidade aparente das amostras em função das condições de sinterização.	53
Figura 23 – Microdureza das amostras em função das condições de sinterização...55	55
Figura 24 – Distribuição dos elementos na região selecionada da amostra AT4 sinterizada por SPS.....	57
Figura 25 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras A4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	58
Figura 26 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras A8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	59
Figura 27 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras T4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	60
Figura 28 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras T8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	61
Figura 29 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras AT4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	62
Figura 30 – Imagens da microestrutura de fratura das amostras AT8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.	63
Figura 31 – Difractogramas das amostras A sinterizadas.....	73
Figura 32 – Difractogramas das amostras T sinterizadas.	74
Figura 33 – Difractogramas das amostras AT sinterizadas.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do Al_2TiO_5	18
Tabela 2 – Propriedades físicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	22
Tabela 3 – Propriedades físicas da titânia.....	24
Tabela 4 – Proporções de massas de óxidos utilizadas em cada moagem.	41
Tabela 5 – Fichas cristalográficas utilizadas.	42
Tabela 6 – Tamanhos de cristalito (nm) da alumina e da titânia segundo a configuração de moagem e o modelo ajustado.....	45
Tabela 7 – Densidade a verde das composições compactadas por prensagem uniaxial comparadas às densidades teóricas.	50
Tabela 8 – Propriedades físicas das amostras obtidas por SPS.....	52
Tabela 9 – Propriedades físicas das amostras obtidas por sinterização convencional a 1500°C	52
Tabela 10 – Propriedades físicas das amostras obtidas por sinterização convencional a 1600°C	52
Tabela 11 – Valores médios de microdureza (GPa) conforme a técnica de sinterização.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	- Composição com 55% de Al_2O_3 , 35% de TiO_2 e 10% de MgO
AA	- Absorção de água
AT	- Composição com 45% de Al_2O_3 , 45% de TiO_2 e 10% de MgO
B.E.T.	- <i>Brunauer, Emmett and Teller</i> (Técnica de fisissorção de Nitrogênio)
CFC	- Cúbica de face centrada
DA	- Densidade aparente
DRX	- Difração de raios X
EDS	- <i>Energy dispersive spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
FEG	- <i>Field emission gun</i> (Canhão de emissão de campo)
FWHM	- <i>Full width at half maximum</i> (Largura à meia altura)
HC	- Hexagonal compacta
MAE	- Moagem de alta energia
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
PA	- Porosidade aparente
SPS	- <i>Spark plasma sintering</i> (Sinterização por plasma pulsado)
T	- Composição com 35% de Al_2O_3 , 55% de TiO_2 e 10% de MgO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos	16
3	JUSTIFICATIVA	17
4	REVISÃO DE LITERATURA	18
4.1	Tialita	18
4.1.1	Alumina.....	21
4.1.2	Titânia.....	22
4.2	Moagem de alta energia	24
4.3	Técnicas de sinterização	27
4.3.1	Sinterização convencional	27
4.3.2	Sinterização assistida por corrente elétrica	30
4.4	Técnicas de caracterização	33
4.4.1	Difração de raios X	33
4.4.2	Propriedades físicas das cerâmicas	35
4.4.3	Microdureza	36
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
5	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1	Matérias-primas	39
5.2	Instrumentação	39
5.3	Procedimentos	40
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1	Análise dos pós	44
6.1.1	Cálculo dos tamanhos de cristalito	45
6.2	Identificação de fases dos corpos sinterizados	48
6.3	Análise das propriedades físicas	50
6.4	Análise das microdurezas	55
6.5	Análise por MEV	56
7	CONCLUSÕES	65
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A	73

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de diversos tipos de materiais possibilitam hoje ao ser humano uma vida confortável e permeada de recursos nos mais variados setores, como o produtivo, de saúde, de transporte, de comunicação e de entretenimento. Contudo, desde épocas remotas, existe um elevado interesse do homem pela concepção de novos materiais, os quais muitas vezes foram determinantes no desenvolvimento das civilizações, como o aperfeiçoamento na produção do aço, atrelado à Segunda Revolução Industrial do século XIX, ou a manipulação de materiais semicondutores, possibilitando um exponencial avanço da tecnologia digital nos últimos anos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

A classificação mais comum divide os materiais em metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. Dentre eles, os materiais cerâmicos destacam-se, em sua maioria, pela refratariedade, resistência a ataques químicos e dureza elevada, favorecendo o emprego em aplicações óticas, estruturais, térmicas, tribológicas, entre outras (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

As cerâmicas podem apresentar uma estrutura tanto cristalina, que é caracterizada por uma rede ordenada de átomos a curto e longo alcance, como também vítrea, onde não é observada a ordenação atômica a longo alcance, ou ainda uma mistura dessas duas fases, as denominadas vitrocerâmicas. A base para a compreensão das propriedades desses materiais está no entendimento das suas configurações estruturais (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Além do tipo de estrutura, fatores como a composição química das cerâmicas, o tipo de ligação, o processamento e o tratamento térmico também influenciam diretamente no comportamento desses materiais.

Dentre os diversos tipos de cerâmicas com ampla utilização industrial destacam-se os refratários, materiais que possuem a capacidade de suportar elevadas temperaturas sem que haja alteração de suas propriedades; sem eles, a produção do aço, do alumínio, dentre outros seria inviável.

Um dos principais problemas em se tratando de refratários está relacionado aos sucessivos choques térmicos e aos meios agressivos aos quais estes materiais são geralmente submetidos, como é o caso do titanato de alumínio (Al_2TiO_5), um dos principais refratários utilizados como cadinhos de fusão na produção de alumínio.

O titanato de alumínio normalmente é encontrado como $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (tialita), formada a partir da reação entre alumina e titânia através da sinterização acima de 1350°C . Os principais problemas associados a esse material são: sua decomposição eutetóide na faixa de temperatura compreendida entre 750 e 1300°C e a elevada anisotropia, o que provoca um trincamento na matriz durante o resfriamento após a sinterização (ARENAS, 2012; PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986).

Apesar desses problemas observados na tialita, existe um elevado interesse tecnológico por esse material, como mencionado anteriormente, uma vez que suas propriedades o torna uma cerâmica altamente indicada para aplicações refratárias e termomecânicas de um modo geral.

Assim, esse potencial para aplicações de interesse principalmente industrial tem estimulado trabalhos e pesquisas que visem sanar e/ou minimizar os problemas associados a esse composto.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O principal objetivo desse trabalho consiste em avaliar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de tialita obtida através de moagem de alta energia (MAE) em meio seco, variando-se tanto as condições de moagem, quanto as rotas de sinterização (técnica convencional e técnica assistida por corrente elétrica – SPS).

2.2 Específicos

- 1) Realizar um levantamento bibliográfico relacionado à tialita, à moagem de alta energia, às sinterizações convencional e SPS e às técnicas de caracterização empregadas;
- 2) Realizar a moagem de alta energia em meio seco com variação do tempo de moagem das misturas de alumina e titânia nas proporções molares de 45:45, 55:35 e 35:55, utilizando sempre 10% em mol de MgO como aditivo;
- 3) Caracterizar os pós moídos através da técnica de difração de raios X (DRX) e verificar a possibilidade de formação de tialita ainda na etapa de moagem;
- 4) Sinterizar os pós obtidos para cada condição de moagem através do método convencional e SPS;
- 5) Caracterizar as amostras sinterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), medidas de porosidade e densidade aparente (PA e DA, respectivamente), microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 6) Avaliar e comparar os resultados obtidos a partir das diferentes rotas de processamento utilizadas.

3 JUSTIFICATIVA

Na produção de tialita usualmente são utilizados pós precursores com tamanho médio de partículas maiores do que $2\mu\text{m}$, o que favorece a formação de microtrincas após a sinterização, com conseqüente deterioração das propriedades desse material exposto a meios agressivos, como por exemplo, o banho de alumínio fundido. Dessa forma, a diminuição do tamanho médio dos grãos é um fator importante para combater essa formação de microtrincas.

Considerando a possibilidade de obtenção de grãos em escala nanométrica através da moagem de alta energia (MAE), o emprego dessa técnica nos pós de alumina e titânia pode não só proporcionar pós mais refinados, como também uma mistura com maior homogeneidade e maior reatividade, influenciando diretamente nas propriedades microestruturais e mecânicas do corpo acabado. A reatividade dos pós nanométricos, oriundos da MAE, é um aspecto importante pois pode contribuir para a formação de tialita ainda na moagem.

Além do emprego de pós nanométricos, a estabilização da fase tialita é fundamental para sua utilização em qualquer temperatura de trabalho abaixo da sua temperatura de fusão, de forma que o MgO mostra-se um excelente estabilizador de fase, devido à sua comprovada eficiência no sistema (ARENAS, 2012) e baixo custo, tornando-se adequado para utilização nesse estudo.

Sabendo-se da necessidade do corpo cerâmico passar pela sinterização para torná-lo apto às aplicações, essa etapa também merece uma abordagem aprofundada. Além da técnica convencional (em forno resistivo), pode-se empregar a técnica de sinterização assistida por corrente elétrica (SPS), visto que é possível a obtenção de um elevado nível de densificação do produto final, favorecendo o aumento da resistência mecânica e a diminuição da suscetibilidade a ataques corrosivos por metais fundidos, de forma que a comparação dessas técnicas permite estabelecer uma relação de eficiência entre ambas.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Tialita

A reação equimolar entre alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2), produz uma cerâmica nobre de elevado interesse tecnológico, o titanato de alumínio (Al_2TiO_5), que apresenta como principais características a excelente resistência ao choque térmico, o elevado ponto de fusão, a baixa condutividade térmica e elétrica e a baixa molhabilidade com metais não-ferrosos fundidos, ou seja, baixa tendência do metal fundido se aderir à superfície sólida (PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986; ZIMMER, 2009).

Diante de tais características, esse material apresenta um alto potencial para diversas aplicações. Alguns exemplos são: revestimento para fornos de alta temperatura e portas de exaustão, cadinho para fusão de urânio, componentes da indústria metalúrgica como bocais e calhas, elementos de motores de combustão interna, termopares para banhos de metais fundidos, suporte de catalisadores, moldes da indústria de vidros, dentre outras (ARENAS, 2012; PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986; SKALA; LI; LOW, 2008).

Algumas importantes propriedades físicas do Al_2TiO_5 , encontradas na literatura, foram resumidas por Arenas (2012) em seu trabalho e são apresentadas na Tabela 1 com as respectivas referências.

Tabela 1 – Propriedades físicas do Al_2TiO_5 .

Propriedade	Valor	Referência
Densidade (g/cm^3)	3,7	Holcombe (1973)
Módulo de elasticidade (GPa)	12 – 18	Stingl (1986)
	10 – 20	Cleveland (1978)
	13 – 15	Milosevski (1997)
Dureza Vickers (GPa)	5	Wohlfrohm (1990)
Resistência à flexão (MPa)	25 – 40	Milosevski (1995)
Resistência ao choque térmico (W/m)	500	Stingl (1986)
Condutividade térmica (W/m.K)	1,5 – 2,5	Stingl (1986)
		Milosevski (1997)
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1860	Lang (1952)

Fonte: ARENAS (2012, p. 503).

Segundo Skala, Li e Low (2008), a estrutura cristalina do Al_2TiO_5 é ortorrômbica, exibindo uma configuração com os seguintes parâmetros de rede: $a=3,557\text{Å}$; $b=9,436\text{Å}$; e $c=9,648\text{Å}$. A Figura 1 ilustra essa estrutura salientando a célula unitária do Al_2TiO_5 .

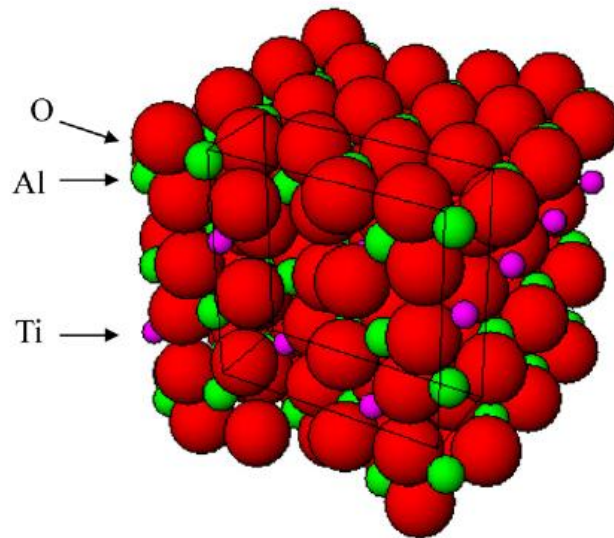


Figura 1 – Estrutura cristalina do Al_2TiO_5 .
Fonte: SKALA; LI; LOW (2008, p. 68).

De acordo com Arenas (2012), o Al_2TiO_5 é obtido tradicionalmente pela sinterização reativa de pós de alumina e titânia acima de 1350°C à pressão atmosférica, onde é observada a formação do alótropo $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, conhecido como tialita. Além da $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, outra forma alotrópica observada do titanato de alumínio é a $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

A tialita é o alótropo mais interessante tecnologicamente devido à sua maior faixa de estabilidade térmica, que vai desde a temperatura ambiente até aproximadamente 750°C e de 1300°C até 1820°C . No intervalo de 750°C a 1300°C , a tialita apresenta instabilidade estrutural, sofrendo uma decomposição eutetóide em duas fases distintas: Al_2O_3 e TiO_2 . Já a forma $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ possui curta faixa de estabilidade, compreendida entre 1820°C e 1860°C (ARENAS, 2012).

Freudenberg (1987 apud ARENAS, 2012) determinou o diagrama de fases binário do sistema alumina/titânia, ilustrado na Figura 2. É possível observar a formação da tialita a partir de 1350°C para uma composição equimolar de alumina e titânia.

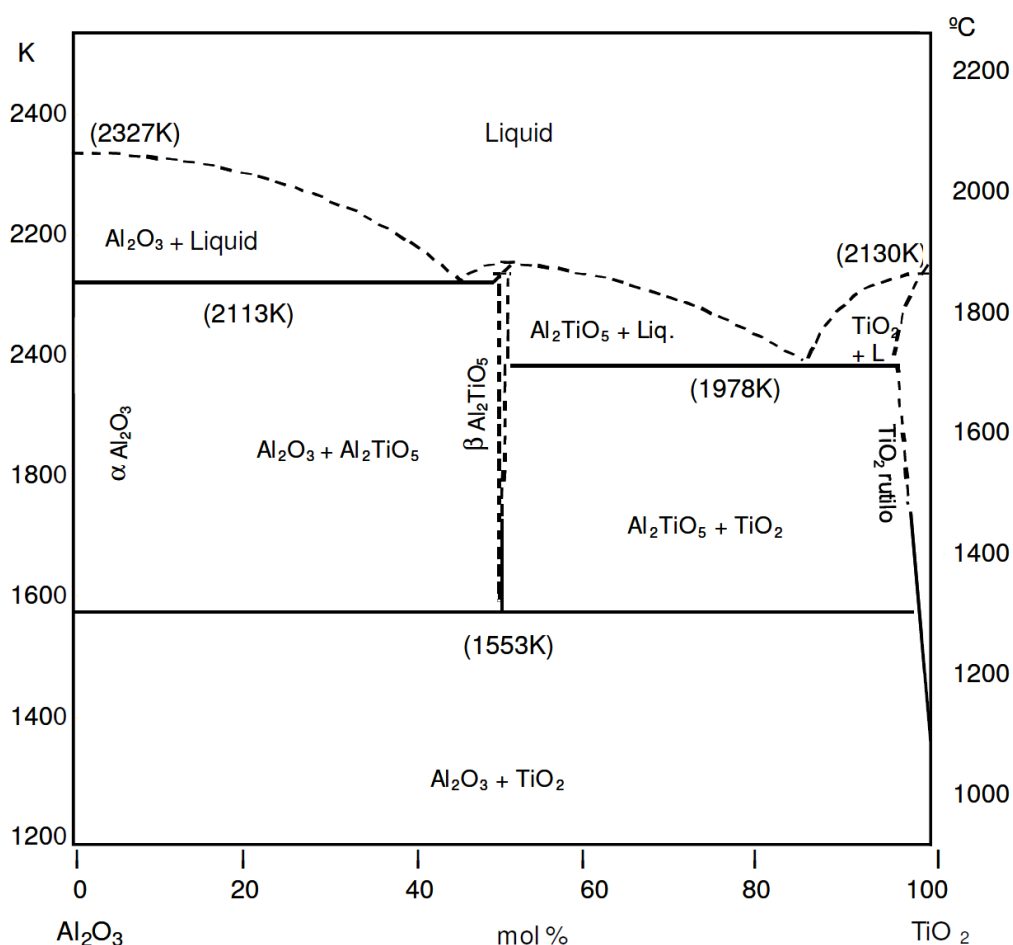


Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Al₂O₃/TiO₂.
Fonte: ARENAS (2012, p. 506).

Outro problema associado à tialita é a baixa resistência mecânica do material causada pela sua expansão térmica anisotrópica nas três direções de sua estrutura cristalina; ou seja, os coeficientes de expansão térmica são diferentes em cada coordenada, resultando em uma elevada ocorrência de microfaturas no material. De acordo com Pandolfelli, Varella e Longo (1986), os valores dos coeficientes de expansão em cada coordenada espacial são: $\alpha_a = 11,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_b = 19,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; e $\alpha_c = 2,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Segundo Stanciu (2004), o tamanho do grão influencia diretamente no microtrincamento desse material. Estudos têm provado que tamanhos de grãos abaixo de 1 μm colaboram para uma redução na formação das microtrincas. Venâncio (2009) destaca que esse microtrincamento será consideravelmente mais intenso quando os grãos da fase tialita ultrapassarem 2 μm , resultando em um produto fraco e com muitos poros.

A adição de alguns óxidos específicos na composição da tialita tem sido uma técnica recorrente para melhorar sua estabilidade, dentre esses óxidos estão MgO, ZrO₂, SiO₂, La₂O₃ ou Fe₂O₃. Esses aditivos se tornam importantes, pois se ancoram nas partículas de Al₂O₃ e TiO₂, diminuindo a mobilidade dos contornos de grãos, impedindo o seu crescimento (ARENAS, 2012; VENÂNCIO, 2009).

4.1.1 Alumina

A alumina (Al₂O₃) é fundamental na formação da tialita; no entanto, isoladamente, trata-se de uma cerâmica muito explorada comercialmente devido ao seu baixo custo se comparada a outros materiais de elevado desempenho tecnológico, como o ZrO₂, TiC, WC, B₄C e às suas propriedades físicas e químicas, permitindo diversas aplicações, como suporte de catalisadores, selo mecânico, anéis de trefilas, rolamentos, ferramentas de corte, bem como aplicações refratárias. Algumas das propriedades de destaque desse material são o seu alto ponto de fusão, a elevada dureza, a resistência a ataques químicos, a tenacidade a fratura e a rigidez dielétrica (FERREIRA, 2001; ZIMMER, 2009).

Segundo Zimmer (2009), estruturalmente são encontradas diferentes fases cristalinas da alumina. Suas estruturas podem ser divididas em cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC). Nas CFC's estão inclusas as formas γ , η (cúbica), θ (monoclínica) e δ (tetragonal ou ortorrômbica) enquanto que as estruturas baseadas em HC são representadas pelas formas α (trigonal), κ (ortorrômbica) e χ (hexagonal).

A fase α , conhecida como coríndon, é a que apresenta maior estabilidade termodinâmica, sendo que no processo de aquecimento do óxido de alumínio, onde ocorre a transição de fases, essa é a última fase formada, acima de 1050°C. Suas características iônicas permitem ligações fortes, proporcionando um elevado ponto de fusão. Devido à sua boa resistência mecânica, aplicações estruturais da alumina se dão quase que exclusivamente nessa fase. A Figura 3 ilustra a estrutura hexagonal da α -Al₂O₃ (FERREIRA, 2001; ZIMMER, 2009).

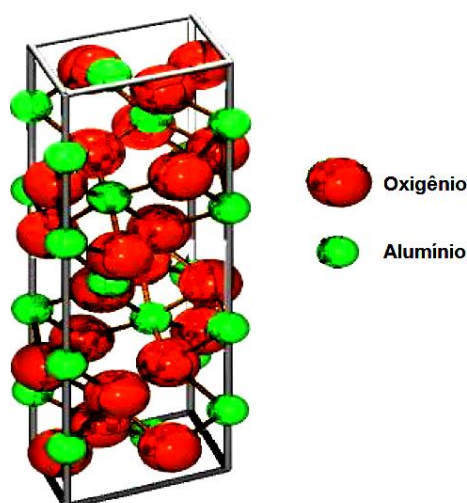


Figura 3 – Estrutura hexagonal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 Fonte: BARBIERI (2011, p. 11).

Apesar da estabilidade estrutural da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, as fases de transição também possuem importantes aplicações, como é o caso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, amplamente utilizada em suporte de catalisadores (WUÓ, 2010).

A Tabela 2 apresenta algumas das principais propriedades físicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 2 – Propriedades físicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm^3)	3,984
Módulo de elasticidade (GPa)	416
Dureza Vickers (GPa)	15
Resistência à flexão (MPa)	380
Expansão térmica (K^{-1})	$4,6 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica (W/m.K)	33
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2050

Fonte: BARBIERI (2011, p. 15).

4.1.2 Titânia

Assim como a alumina, a titânia (TiO_2) também é alvo de grande interesse comercial e tecnológico, possuindo uma ampla gama de aplicações, como células fotovoltaicas, fotocatalisadores, sensores de gás, revestimentos antimicrobianos,

purificadores de ar e ainda como pigmento branco utilizado em tintas, papéis, cremes dentais, cosméticos, dentre outros (MORGADO JR., 2007; ZIMMER, 2009).

Estruturalmente, essa cerâmica possui três principais estruturas cristalinas que diferem entre si pelo padrão de construção da cadeia octaédrica, são elas as tetragonais rutilo e anatásio e a ortorrômbica brookita (MORGADO JR., 2007; ZIMMER, 2009).

Segundo Morgado Jr. (2007), o rutilo é a fase mais estável termodinamicamente; contudo, o anatásio é a fase mais provável de ocorrência, pois sua transformação em rutilo à temperatura ambiente é muito lenta. A transformação do anatásio em rutilo é um fenômeno de grande importância, pois o tipo de fase cristalina é um dos fatores determinantes na aplicação do material. Essa transformação ocorre acima dos 600°C, dependendo da pressão, e envolve a difusão de átomos no estado sólido em um processo de nucleação e crescimento cristalino.

Ainda, de acordo com o autor supracitado, a fase de menor aplicabilidade é a brookita e, dessa forma, a menos estudada. Na literatura não existe um consenso quanto à estabilidade dessa fase, que é influenciada por diversos fatores, como por exemplo, o tamanho inicial de suas partículas.

A Figura 4 ilustra as três estruturas da titânia, onde é possível observar as diferenças de arranjos atômicos de cada uma.

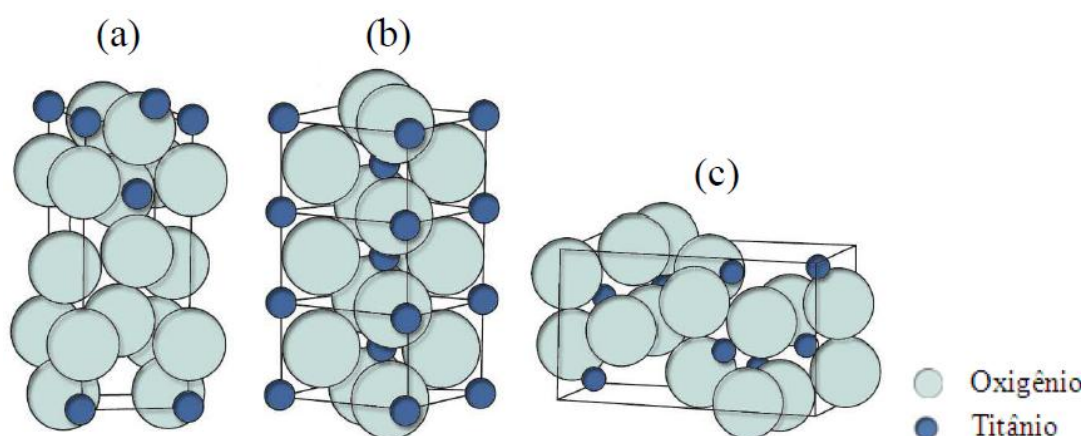


Figura 4 – Estruturas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita.
Fonte: MELO (2011, p. 55).

A Tabela 3 apresenta algumas das principais propriedades físicas da titânia.

Tabela 3 – Propriedades físicas da titânia.

Propriedade	Valor
Densidade do rutilo (g/cm ³)	4,5
Densidade do anatásio (g/cm ³)	3,5 – 4,0
Dureza Vickers (GPa)	7,8
Resistência à flexão (MPa)	147
Expansão térmica (K ⁻¹)	8,5 - 9,5 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m.K)	7,4
Temperatura de fusão (°C)	1668

Fonte: CESCNETO (2013, p. 41).

4.2 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica de processamento em estado sólido, utilizada para moer e misturar materiais na forma de pós, resultando em compostos ultrafinos. A eficiência dessa técnica está diretamente relacionada com parâmetros como tempo de moagem, tipo de moinho, materiais do sistema de moagem, dentre outros (LEITE, 2010).

De acordo com Leite (2010), os moinhos empregados nesse processo utilizam corpos moedores que são capazes de simultaneamente promover colisão, cisalhamento e atrito entre as partículas de pó e com as paredes dos vasos. Esse impacto de alta energia é capaz de proporcionar a mistura de elementos de difícil ligação.

A MAE pode ser aplicada a materiais dúcteis ou frágeis. O processo contendo componentes dúcteis, baseia-se nas repetidas ações de achatamento, soldagem a frio, fratura e nova soldagem das partículas de pós que ficam presas entre os corpos moedores que se colidem ou entre a parede dos vasos de moagem e esses corpos moedores (SURYANARAYANA, 2001).

As combinações de materiais utilizadas nesse processo podem ser dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. A tendência de soldagem das partículas ocorre apenas na presença de componente dúctil, devido à deformação plástica sofrida pelo mesmo. A Figura 5 ilustra os momentos de colisão dos corpos moedores onde ocorrem sucessivamente as etapas de deformação plástica, soldagem, fragmentação e equilíbrio. De acordo com Suryanarayana (2001), o equilíbrio é atingido quando as taxas de soldagem e fragmentação se igualam.

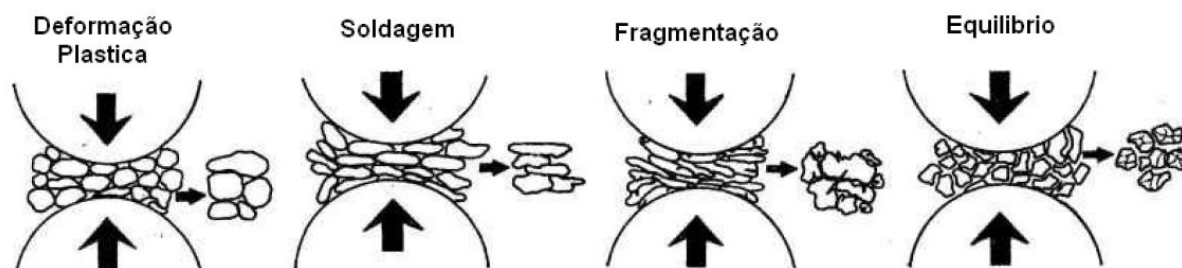


Figura 5 – Etapas da MAE.
Fonte: LEITE (2010, p. 14).

Intuitivamente, é fácil perceber que em um sistema formado por componentes frágeis há pouca possibilidade de que ocorra a soldagem, devido à baixa ductibilidade. Assim, durante a moagem predomina a fragmentação e o tamanho das partículas é reduzido continuamente. No entanto, atinge-se um ponto em que o tamanho das partículas de pós é tão pequeno que elas passam a se comportar de uma forma dúctil e a redução de tamanho não é mais possível. Esse é denominado o limite de pulverização (SURYANARAYANA, 2001).

De acordo Torres e Shaeffer (2010), a MAE produz uma elevada deformação nas partículas, a qual é evidenciada pela presença de defeitos cristalinos como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento na quantidade de contornos de grãos. Esses defeitos aumentam o refinamento da microestrutura e a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando em pós com uma alta sinterabilidade em relação à moagem convencional.

Segundo Suryanarayana (2001), alguns fatores que podem contribuir para o surgimento de deformação plástica em um sistema de componentes frágeis são o aumento da temperatura local, a microdeformação em volumes livres de defeitos, a deformação superficial e o estado de tensão dos pós durante a moagem.

Com relação ao aumento de temperatura no meio de moagem, o autor evidencia em seu trabalho consideráveis aumentos que podem ser associados à elevada energia cinética dos corpos moedores, sendo parte transformada em energia térmica. Em um sistema alumínio-cobre-manganês, por exemplo, utilizando-se um moinho semelhante ao empregado nesse trabalho, o incremento de temperatura foi de aproximadamente 590°C.

Existe uma gama variada de equipamentos de MAE, os quais diferem entre si em termos de capacidade, eficiência de moagem, configurações de resfriamento e

aquecimento etc. Os principais modelos de moinhos são: moinho de atrito, moinho planetário e moinho vibratório (LEITE, 2010).

A Figura 6 ilustra o funcionamento dos três tipos de moinhos.

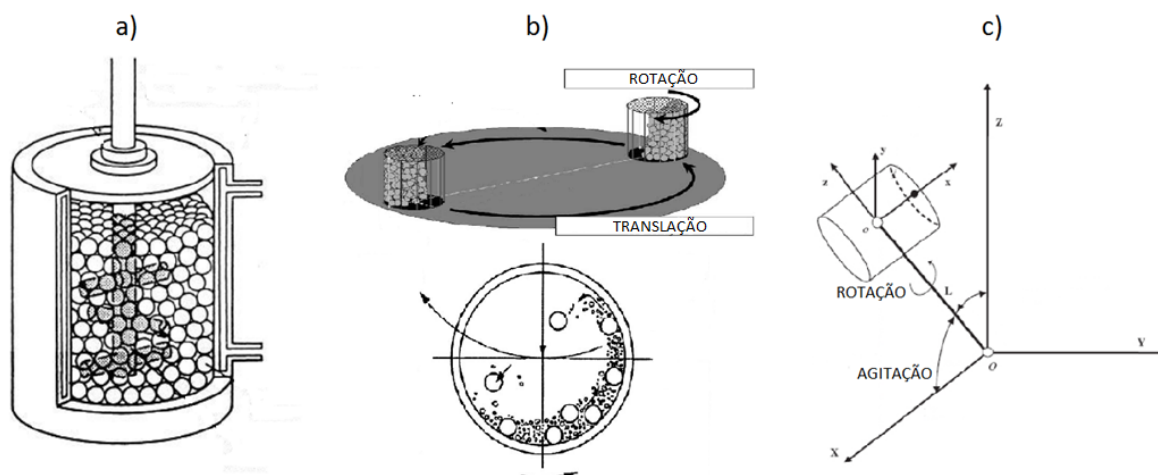


Figura 6 – Moinhos (a) de atrito, (b) planetário e (c) vibratório.
Fonte: LEITE (2010, p. 16 – 18).

De acordo com Suryanarayana (2001), o moinho de atrito consiste em um rotor vertical com impulsos horizontais dentro de um vaso circular com esferas, onde a taxa de moagem é proporcional à velocidade de rotação. Já o moinho vibratório, que recebe popularmente o nome do seu fabricante (SPEX Company), consiste, segundo Leite (2010), em um sistema de movimentos simultâneos de vibração (agitação) e rotação, onde o movimento de vibração para frente e para trás é combinado com o movimento lateral das extremidades do vaso, produzindo uma trajetória no formato de um “oito”.

O moinho planetário, modelo utilizado nesse trabalho, é um equipamento que, como sugere o nome, realiza movimentos simultâneos de translação e rotação dos vasos de moagem e da base do sistema e, por conseguinte, dos meios de moagem ali contidos. Na Figura 6(b) é possível observar que a associação dos dois movimentos provoca uma quebra brusca na trajetória dos corpos moedores dentro dos vasos, causando impacto e ruptura das partículas (SURYANARAYANA, 2001).

Os principais problemas associados a essa técnica de moagem são a aglomeração dos pós, o que prejudica o refinamento da microestrutura do produto final, e a contaminação dos pós com o material que compõe o vaso e os corpos moedores, o que pode influenciar negativamente nas propriedades finais do produto.

4.3 Técnicas de sinterização

4.3.1 Sinterização convencional

A sinterização é um processo físico, ativado termicamente, onde um conjunto de partículas do material em contato mútuo, adquire resistência mecânica como consequência da diminuição da sua superfície total. É realizada normalmente em um forno resistivo (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

Leite (2010, p. 19) ainda define o processo de sinterização como sendo "a coalescência das partículas de um agregado de pós por difusão, a qual é conseguida por queima em alta temperatura". Para o autor, a principal característica da sinterização é a eliminação ou diminuição de poros entre as partículas, onde a ligação entre elas promove um importante aumento da resistência mecânica. Para que ocorra o processo de sinterização é importante que haja um mecanismo de transporte de massa e energia suficiente para ativar e manter esse mecanismo.

Cabe salientar, entretanto, que nem sempre é desejável a diminuição ou fechamento de poros em um produto cerâmico; assim, as definições que correlacionam os termos sinterização à diminuição de porosidade são bastante controversas atualmente. Algumas propriedades como resistência mecânica e condutividade térmica são favorecidas com a diminuição da porosidade, já outras como a permeabilidade de gás e a resistência ao choque térmico, por exemplo, são prejudicadas quando há um nível muito baixo de porosidade (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Dependendo das fases de material presentes durante o processo, a sinterização pode ser classificada em sinterização em estado sólido ou em sinterização em estado líquido. Na sinterização por fase sólida, o transporte de material ocorre sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. As principais mudanças observadas nesse processo são no tamanho e forma dos grãos e dos poros (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Rahaman (2003) lista seis tipos de mecanismos pelos quais podem ocorrer o transporte de material: 1) difusão de superfície; 2) difusão de retículo (da superfície); 3) transporte de vapor; 4) difusão de contorno de grão; 5) difusão de retículo (do

contorno de grão); e 6) fluxo plástico. Esses mecanismos podem ser observados na Figura 7. Os mecanismos 1,2 e 3 conduzem a um crescimento do pescoço sem que haja densificação e são conhecidos como mecanismos não-densificadores. Já os demais mecanismos são muito importantes para a densificação do material.

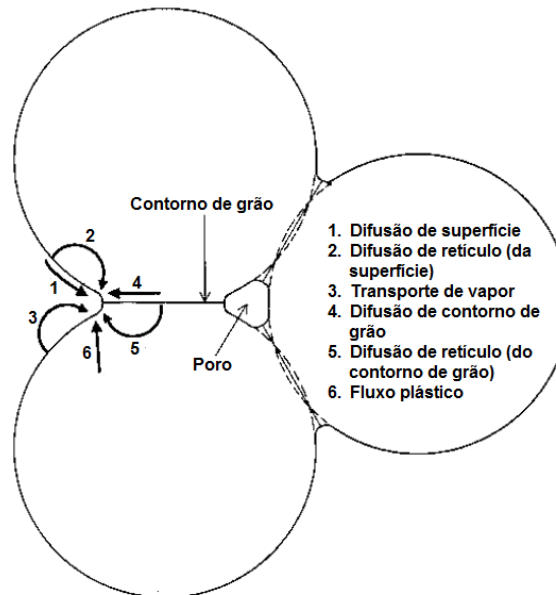


Figura 7 – Mecanismo de transferência de material na sinterização.
Fonte: RAHAMAN (2003, p. 472).

Já a sinterização por fase líquida ocorre com a formação de líquido na estrutura durante o processo. A origem desse líquido pode ser da fusão de um dos componentes do sistema ou de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes. A ocorrência dessa fase líquida exerce uma influência decisiva na determinação dos mecanismos de sinterização e dos aspectos finais da estrutura sinterizada (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

A Figura 8 compara a sinterização via fase sólida e via fase líquida.

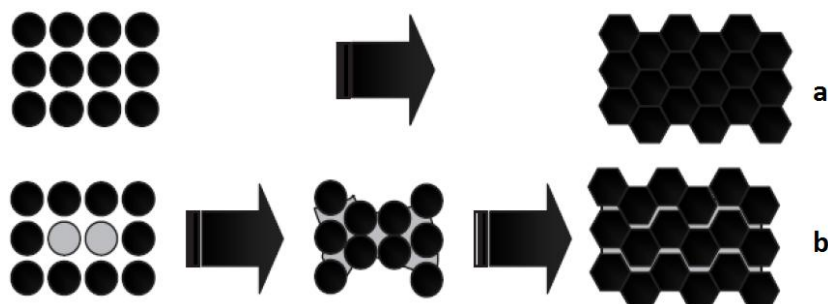


Figura 8 – Processos de sinterização por: (a) fase sólida e por (b) fase líquida.
Fonte: SANTOS (2011, p. 35 e p. 37).

O objeto de maior interesse desse trabalho é a sinterização por fase sólida uma vez que a sinterização por fase líquida exige a presença de materiais que, associados, formem fases de menor ponto de fusão, o que pode vir a comprometer as propriedades do refratário. A Figura 9 apresenta os estágios dessa técnica de sinterização, descritos por Palmeira (2012), permitindo uma melhor compreensão do processo.

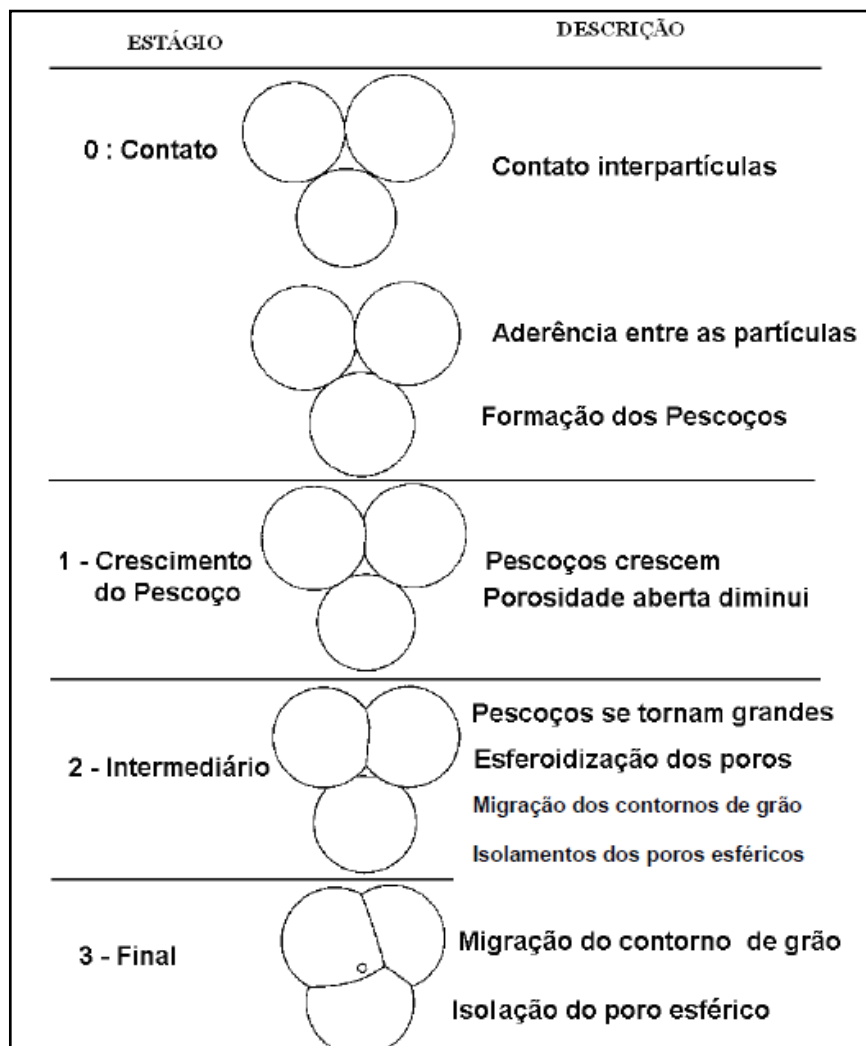


Figura 9 – Estágios da sinterização via fase sólida.
Fonte: PALMEIRA (2012, p. 31).

Silva e Alves Jr. (1998) ressaltam que quando partículas de um ou mais componentes são submetidas ao aquecimento, diversos fenômenos podem ocorrer, como a dissolução, a reação entre eles e que a sinterização é apenas um desses fenômenos, no entanto é o responsável pela densificação do material. Pode haver casos em que a reação entre os componentes favorece a sinterização, é a chamada sinterização reativa, que é o caso da formação da tialita.

Para que os fenômenos acima citados ocorram, é necessária uma força motriz que basicamente se caracteriza pela diminuição da energia livre total do sistema. No caso da sinterização, essa força motriz é a diminuição da energia livre interfacial através da eliminação da porosidade e consequente diminuição da superfície total do sistema (SILVA; ALVES JR., 1998).

Existem diversos fatores que influenciam o processo de sinterização, alguns podem ser controlados com suficiente precisão, como é o caso da temperatura de sinterização, a pressão aplicada, o tamanho médio de partículas e o tipo de atmosfera; já o empacotamento de partículas e as características do pó são exemplos de parâmetros mais difíceis de controlar, mas que exercem efeito significativo sobre a sinterização (RAHAMAN, 2003).

4.3.2 Sinterização assistida por corrente elétrica

Um dos problemas associados ao método de sinterização convencional é o crescimento indesejado de grãos, ainda que parta-se de pós nanométricos. Contudo, Trombini et al. (2007) ressaltam que há um grande interesse em materiais cerâmicos com uma microestrutura mais refinada e homogênea, característica essa que confere propriedades diferenciadas às cerâmicas se comparadas àquelas com uma microestrutura mais grosseira oriunda de pós micrométricos.

Uma alternativa que vem sendo cada vez mais aplicada e estudada é a sinterização assistida por corrente elétrica, conhecida também como sinterização por plasma pulsado – SPS (*Spark Plasma Sintering*). Esse método possibilita a obtenção de corpos com elevada densificação e resistência mecânica, além de evitar o crescimento de grãos (TROMBINI et al., 2007).

A técnica de SPS consiste basicamente na aplicação simultânea de corrente elétrica e pressão sobre o pó cerâmico dentro de um molde. A associação dessas duas forças promove, então, a sinterização do material. Esse método apresenta uma elevada eficiência térmica, pois a fonte térmica está em contato direto com o pó através do molde. O aquecimento ocorre devido ao efeito Joule provocado pelos pulsos de corrente elétrica sobre o pó, formando o plasma, um elevado aquecimento localizado, nesse caso, na interface entre as partículas do pó (CARNEIRO, 2014).

Cabe ressaltar que apesar do nome da técnica, não há ainda no meio científico um consenso quanto à formação do plasma durante o processo, evidenciando que esse método apresenta um elevado potencial de estudo.

Na Figura 10 é possível observar que há uma condução da corrente elétrica pelas partículas do pó.

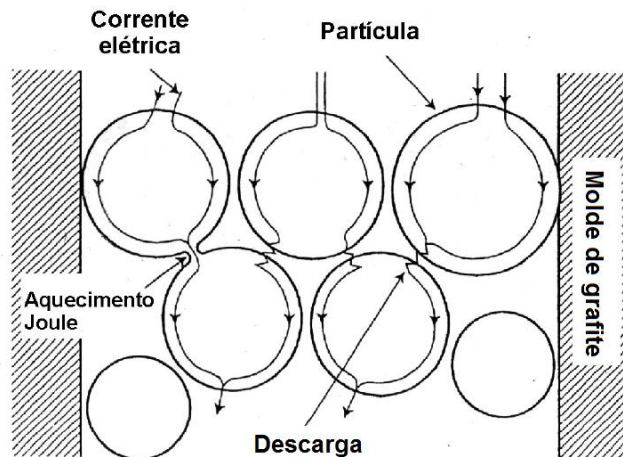


Figura 10 – Fluxo do pulso de corrente através das partículas do pó.
Fonte: TROMBINI et al. (2007, p. 63).

Segundo Guillon et al. (2014), o processo ocorre em uma atmosfera controlada e a boa condutividade elétrica dos materiais empregados no molde favorece a produção de alta corrente (normalmente de 1 a 10kA) a partir de uma baixa tensão, normalmente abaixo de 10V. Dependendo do equipamento utilizado é possível definir o tempo de pulso e de pausa da corrente, sendo que, tipicamente, a duração dos pulsos é da ordem de poucos milissegundos. Mesmo no caso de pós não-condutores, o calor é rápida e eficientemente transferido para a amostra.

O material utilizado no molde é normalmente o grafite podendo ser alcançadas temperaturas de sinterização acima de 2400°C. A taxa de aquecimento atingida nesse processo é extremamente alta podendo chegar a 1000°C/min, o que o torna um método extremamente rápido (GUILLON et al. 2014).

Uehara (2015) destaca essa taxa elevada de aquecimento como responsável pelo baixo crescimento de grãos observado nessa técnica, pois como a temperatura de sinterização é atingida rapidamente, há pouco tempo para que os grãos cresçam.

Outro fator importante é a compressão que o pó sofre simultaneamente ao processo de condução da corrente, o que eleva a densificação. Segundo Shen

(2002) a aplicação de pressão mecânica é importante para a remoção dos poros do compacto e a promoção da difusão de energia pelo material.

A Figura 11 ilustra uma configuração típica de SPS, onde é possível notar que é empregado um sistema de vácuo e água para o arrefecimento do processo.

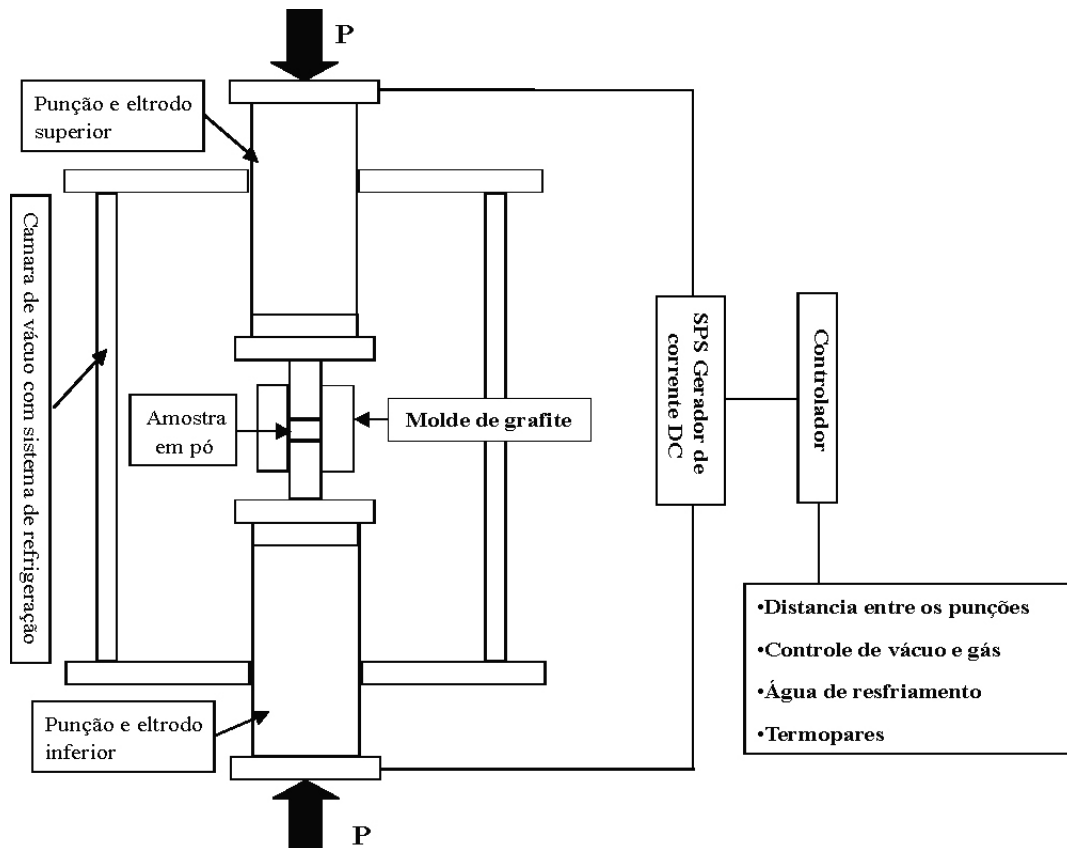


Figura 11 – Configuração típica do sistema de SPS.
Fonte: TROMBINI et al. (2007, p. 63).

Segundo Anselmi-Tamburini, Garay e Munir (2005) a técnica SPS possui como principal aplicação a sinterização de materiais de alta temperatura, contudo existe um número considerável de estudos onde o foco é a síntese e a densificação de diversos tipos de materiais, sobretudo materiais com gradiente funcional e materiais nanoestruturados.

Guillon et al. (2014) ressalta a importância dos materiais nanoestruturados dadas suas propriedades superiores. Segundo o autor, o tamanho de cristalito nanométrico afeta diretamente o equilíbrio termodinâmico das fases de materiais polimorfos como a zircônia, a alumina e a titânia, sendo que propriedades funcionais como a óptica, a magnética, a mecânica e a elétrica podem ser associadas a partir de uma estrutura de grãos nanométricos. Para tanto, é necessário atingir tamanhos

de cristalito abaixo de 50nm e obter um material de massa densamente compacta e isso pode ser obtido pela SPS.

Ao utilizar-se um pó nanométrico, o tempo curto de aquecimento da SPS associado à pressão aplicada promovem o arranjo e a densificação da microestrutura, sendo que durante o processo ocorre também a destruição parcial de aglomerados. Os estágios iniciais da densificação ocorrem pela deformação plástica das partículas, rotação e/ou deslizamento dos grãos, auxiliados pelo amolecimento da superfície das partículas, devido à elevada temperatura. Esse processo permite a densificação rápida e a limitação do crescimento de grãos (GUILLON et al., 2014).

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Difração de raios x

De acordo com Callister Jr. e Rethwisch (2012), muito do conhecimento que se tem atualmente da estrutura dos materiais sólidos pode ser atribuído à técnica de difração de raios X (DRX). O fenômeno da difração pode ser entendido como a dispersão de ondas por uma série de obstáculos regularmente espaçados, onde se aplica o efeito construtivo e destrutivo na relação das fases das ondas dispersas.

Quando um feixe de raios X incide sobre um sólido, ocorre uma dispersão parcial devido aos átomos que se encontram em sua trajetória. O feixe difratado pode ser medido através de um detector, que relaciona a intensidade do feixe com o ângulo de dispersão, permitindo a criação de um gráfico conhecido como difratograma, conforme o exemplo da Figura 12. Cada material tem seu perfil típico de difração. Tratando-se de uma mistura, seu perfil será a sobreposição dos perfis de seus constituintes. Dessa forma a partir do difratograma é possível identificar as fases de um material (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

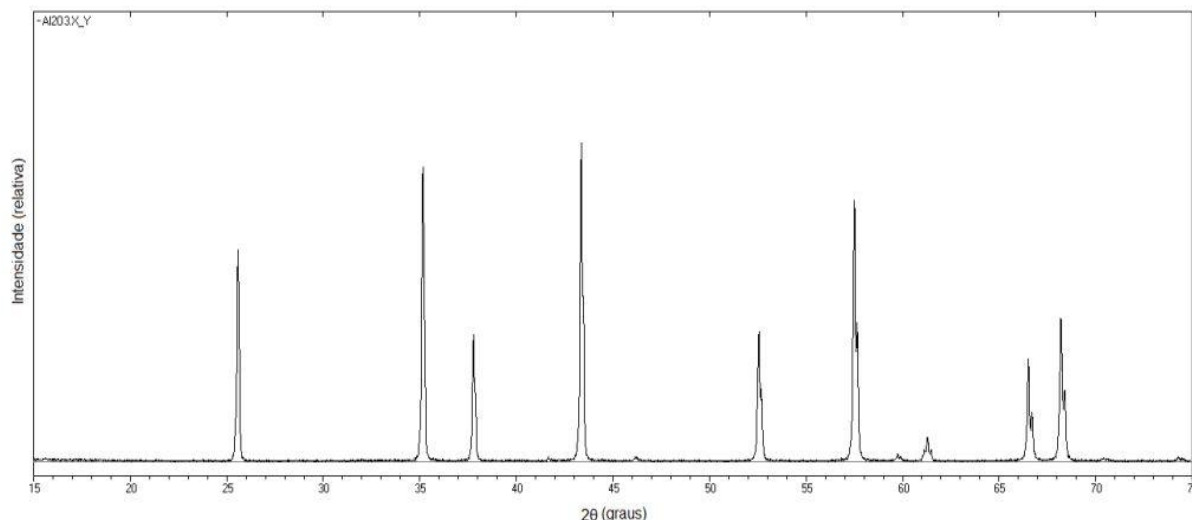


Figura 12 – Difratograma de uma amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Fonte: Próprio autor.

Dentre as informações que podem ser obtidas a partir do difratograma está o tamanho de cristalito que fornece um indicativo do tamanho das partículas. O tamanho de cristalito é determinado através da medida da largura a meia altura, ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), do pico de difração mais intenso. Todavia, antes de extrair essa informação, é necessário um ajuste do perfil dos picos a uma função matemática definida. A literatura indica diversos tipos de funções nas quais o perfil de difração pode ser adaptado, como a Gauss, a Lorentz, a Pseudo-Voigt, dentre outras (PINTO, 2008).

A Figura 13 mostra como uma função pode se diferenciar de outra; assim, uma análise deve ser feita para verificação da função que melhor se adapta ao perfil obtido, com base na melhor proximidade da linha da curva.

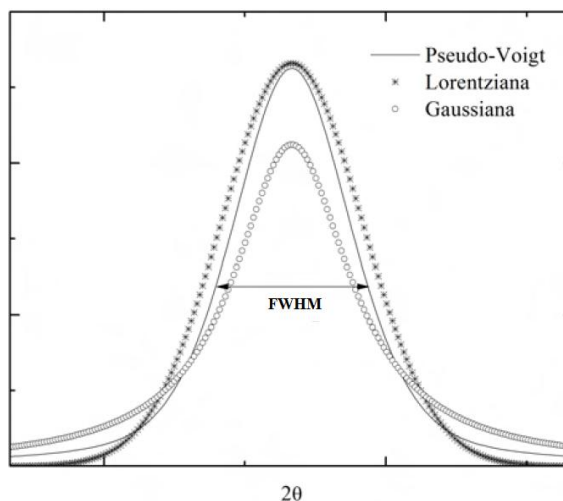


Figura 13 – Comparação das funções Lorentziana, Gaussiana e Pseudo-Voigt.
Fonte: LEITE (2012, p. 32).

Ajustado o perfil, o tamanho do cristalito (D) pode ser calculado pela equação de Scherrer (PINTO, 2008; SURYANARAYANA, 2001):

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \text{ [nm]} \quad (1)$$

Em que: λ [nm] é o comprimento de onda da radiação aplicada; θ [rad] é o ângulo de difração de Bragg; e β [rad] é a da largura à meia altura corrigida do pico mais intenso, conforme demonstrado na Figura 13. A correção do parâmetro β é dada pela Equação 2.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \text{ [rad]} \quad (2)$$

Em que: B [rad] é largura a meia altura do pico mais intenso da amostra e b [rad] é largura a meia altura do pico mais intenso de uma DRX padrão.

4.4.2 Propriedades físicas das cerâmicas

As cerâmicas sinterizadas são caracterizadas fisicamente para uma melhor compreensão dos efeitos do processamento sobre o produto final. Nesse tópico são abordadas as propriedades físicas determinadas no trabalho.

A absorção de água (AA) é um parâmetro importante na avaliação da sinterização do material e está diretamente relacionada com sua porosidade. O valor da AA é obtido após a peça sinterizada permanecer imersa em água destilada à temperatura ambiente por um período de 24 horas ou 2 horas em água fervente para obtenção da massa úmida (m_u) que será relacionada com a massa seca (m_s) através da Equação 3 (SILVA, 2012; ZACCARON, 2014).

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

A porosidade aparente (PA) é outro importante parâmetro de uma cerâmica sinterizada, ela reflete o percentual de poros abertos existente na peça e tem influência direta em propriedades como a resistência mecânica, por exemplo, sendo essa geralmente menor com o aumento da porosidade. Outra propriedade

importante e inversamente proporcional à PA é a densidade aparente (DA), de modo que essa propriedade torna-se um bom parâmetro de correlação com a resistência mecânica da peça.

A partir dos valores de massa seca (m_s), massa úmida (m_u), e de massa imersa (m_i) é possível determinar a PA e DA da amostra (Equações 4 e 5) considerando-se a água como o líquido onde as amostras são imersas (SILVA, 2012; ZACCARON, 2014).

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \text{ [%]} \quad (4)$$

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (5)$$

4.4.3 Microdureza

A dureza dos materiais tem sido muito utilizada atualmente para avaliação das suas propriedades mecânicas através de endentação com penetradores. É possível correlacionar essa propriedade com o módulo de Young, a dureza superficial e a tenacidade à fratura (DIAS; MIRANDA; GODOY, 2009).

Existem diversos tipos de ensaios de dureza por endentação, que podem fornecer a dureza do material pela profundidade da impressão deixada pelo penetrador no material, como é o caso da dureza Rockwell, ou pela extensão da impressão, como é o caso das durezas Brinell, Vickers e Knoop (SOPRANO, 2007).

A carga aplicada em cada ensaio varia, assim como o formato e tamanho dos penetradores. Segundo Soprano (2007), o ensaio Brinell emprega um penetrador esférico e a dureza é obtida pelo diâmetro da impressão em formato de calota esférica deixada no material. Já para os ensaios Vickers e Knoop utiliza-se um penetrador piramidal e a dureza é obtida pelas diagonais da impressão que é quadrada no ensaio Vickers e losangular no ensaio Knoop.

Considerando que os materiais cerâmicos possuem elevada fragilidade, os ensaios de dureza que imprimem uma marca de dimensões milimétricas podem

fraturar a peça, tornando inviável a medida. Contudo se o penetrador possuir dimensões micrométricas, o ensaio pode ser realizado ocasionando uma pequena deformação plástica local, onde é possível fazer a leitura da marca e preservando a integridade global da peça. A esse tipo de ensaio dá-se o nome de teste de microdureza, sendo que o ensaio Vickers tem sido muito utilizado nos testes de microdureza normalmente com cargas inferiores 1 kgf (SOPRANO, 2007).

Os equipamentos atuais que realizam esses ensaios (microdurômetros) possuem recursos que permitem o cálculo instantâneo da microdureza do material, devendo o usuário apenas identificar no equipamento as extremidades da marca impressa no material.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A necessidade de conhecimento detalhado da superfície dos sólidos não está restrita apenas à ciência dos materiais, mas a diversos outros campos da ciência. O instrumento que permite buscar esses detalhamentos é o microscópio.

Por algum tempo o único recurso disponível ao homem foi o microscópio ótico, que apesar de apresentar um aumento razoável (até 2.000 vezes), está limitado ao comprimento de onda da luz visível, que é utilizada para iluminar o objeto. Contudo, atualmente a ciência pode contar com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que além de não estar limitada ao comprimento de onda da luz, tornou-se uma técnica bastante acessível (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Diferentemente da microscopia ótica que emprega feixes de fótons (luz), a MEV emprega um feixe de elétrons para a formação da imagem da superfície do objeto, o que possibilita um aumento de até 300.000 vezes (DUARTE, 2003).

O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de varredura consiste na incisão sob vácuo de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro sobre a superfície da amostra, explorando-a ponto a ponto através de linhas sucessivas, daí a denominação varredura. Parte desse feixe primário de elétrons difunde-se pelo interior do material, sendo que a interação dos elétrons com o material gera sinais que são coletados por detectores específicos e convertidos em sinal de vídeo por

exemplo, gerando a imagem. Diversas são as interações dos elétrons incididos com o material, no entanto as mais utilizadas para a obtenção da imagem são de elétrons secundários e/ou retroespalhados (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Os elétrons secundários possuem baixa energia (menor que 50 eV) e somente aqueles gerados próximos à superfície do material podem ser detectados. O contraste da imagem é dado pelo relevo da superfície da amostra. Já os elétrons retroespalhados apresentam uma energia que varia de 50 eV à energia dos elétrons primários, que é quando os elétrons do feixe sofrem colisão elástica na superfície. Os elétrons retroespalhados mais difundidos no interior da amostra fornecem o contraste da imagem em função do relevo e também o contraste em função do número atômico dos elementos da amostra, gerando uma imagem de composição (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Em amostras não condutoras de eletricidade, como é o caso de muitas cerâmicas, é necessário realizar o recobrimento da sua superfície com uma fina camada condutora de elétrons, como de ouro por exemplo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Matérias-Primas

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) em pó, da Alcoa Alumínio S/A, com 99,6% de pureza;
- Óxido de titânio (TiO_2 -rutilo) em pó, da Sigma-Aldrich Corporation, com 99% de pureza;
- Óxido de magnésio (MgO) em pó, da Isofar Produtos Químicos Ltda., com 99,95% de pureza, utilizado como aditivo para estabilização da tialita.

5.2 Instrumentação

Para o processamento e caracterização das amostras, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Analisador de área superficial específica por B.E.T. Micromeritics, modelo GEMINI 2370: utilizado para determinação da área superficial dos pós precursores;
- Balança digital analítica Digimed, modelo DG-500: utilizada para as aferições de massas das amostras;
- Balança digital analítica Marte, modelo M2K: utilizada associada a um suporte de béquer para aferição das massas imersas das peças sinterizadas;
- Cuba ultrassônica digital Sonders Medical, modelo SoniClean 2: utilizada para desaglomeração dos pós após a moagem;
- Difratorômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV: utilizado para caracterização por raios X dos pós obtidos na moagem e das peças sinterizadas;
- Embutidora térmica de pressão Arotec, modelo PRE 30 Mi: utilizada para embutimento em baquelite das amostras sinterizadas para realização de ensaios de microdureza;

- Estufa digital Nova Ética, modelo 403-3DE: utilizada para secagem dos pós úmidos de álcool isopropílico após a desaglomeração;
- Forno resistivo Lindberg, modelo Blue M: utilizado para a sinterização convencional das peças;
- Microdurômetro Buehler, modelo Micromet 5104: utilizado para aferição da microdureza Vickers das amostras sinterizadas;
- Microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 FEG: utilizado para obtenção das imagens da estrutura superficial de fratura das peças sinterizadas;
- Moinho planetário Fritsch, modelo Pulverisette 4 Vario: utilizado para a moagem dos pós, operando com dois vasos e corpos moedores de zircônia;
- Paquímetro analógico Vonder: utilizado para aferição das dimensões das peças;
- Politriz Fortel, modelo PLF: utilizada para polimento das amostras para realização de ensaios de microdureza;
- Prensa hidráulica MARCON, modelo MPH-10: utilizada na prensagem uniaxial dos pós moídos para produção das peças de sinterização;
- Sinterizador FCT-Systeme, modelo HP D 25: utilizado para sinterização assistida por corrente elétrica dos pós.

5.3 Procedimentos

Inicialmente, os pós precursores foram caracterizados através de DRX, para confirmar as fases presentes e análise por B.E.T. para determinação da área superficial específica.

O processamento iniciou-se com a moagem, onde foi utilizado o moinho planetário do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (campus de São Carlos), sendo adotada uma proporção de 10:1 entre a massa dos corpos moedores e a mistura de pós, tendo em vista a capacidade dos vasos do moinho. Considerando-se então uma massa de corpos moedores de 334,89 g em cada vaso, a massa das amostras foi estipulada em 33,49 g.

Com as proporções molares dos óxidos pré-estabelecidas em 45:45, 55:35 e 35:55, utilizando-se sempre 10% em mol de óxido de magnésio como aditivo, foram

calculadas as massas de óxidos necessárias em cada situação para que a soma resultasse na massa total estabelecida de 33,49 g. A Tabela 4 relaciona as massas de óxidos utilizadas em cada situação, onde: AT é a composição com a proporção de 45% de alumina, 45% de titânia e 10% de óxido de magnésio; A é a composição com a proporção de 55% de alumina, 35% de titânia e 10% de óxido de magnésio; e T é a composição com a proporção de 35% de alumina, 55% de titânia e 10% de óxido de magnésio.

Tabela 4 – Proporções de massas de óxidos utilizadas em cada moagem.

Composição	TiO₂ (g)	Al₂O₃ (g)	MgO (g)
AT	14,02	17,90	1,57
T	17,59	14,29	1,61
A	10,63	21,33	1,53

Fonte: Próprio autor.

Estabelecidas as massas de pós, cada composição foi moída a seco por 4 e por 8 horas separadamente, obtendo-se dessa forma seis amostras diferentes de pós, identificadas como AT4, AT8, A4, A8, T4 e T8.

Um controlador permitiu a configuração das rotações do moinho planetário, do tempo de moagem e o acompanhamento instantâneo da moagem. Foram adotadas em todas as moagens 350 rpm para o disco principal e 350 rpm para os vasos.

Após as moagens, os pós resultantes foram depositados em álcool isopropílico para a desaglomeração dos grãos na cuba ultrassônica digital por um período de 30 minutos. Os pós foram então alocados na estufa digital por um período de 5 dias a uma temperatura de 60 °C para evaporação completa do álcool isopropílico.

Após a secagem, uma pequena amostra de cada composição foi enviada ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (campus sede) para realização dos ensaios de DRX para identificação das fases e cálculo dos tamanhos de cristalito. Os parâmetros utilizados na DRX foram: alvo de cobre como fonte de radiação, varredura de 15 a 75 graus e passo de 0,02 graus.

O tratamento dos difratogramas para identificação das fases e cálculo dos tamanhos de cristalito foi feito através do software *PowderCell 2.4* (*Federal Institute for Materials Research and Testing – Berlin, Germany*), utilizando-se as fichas cristalográficas dos materiais estudados, obtidas no software *Pearson's Crystal Data*

1.0 (ASM International Materials Park – Ohio, U.S.). A Tabela 5 relaciona as fichas cristalográficas utilizadas nesse estudo.

Tabela 5 – Fichas cristalográficas utilizadas.

Composto	Nº da ficha	Referência
α -Al ₂ O ₃	1520596	J. Appl. Crystallogr. (2001) 34, 757-762
TiO ₂ -rutilo	1906265	J. SolidState Chem. (1996) 127, 240-247
MgO	1409146	J. SolidStateChem. (2002) 164, 177-187
Al ₂ TiO ₅	1401666	Acta Crystallogr. B (1972) 28, 1040-1046

Fonte: Próprio autor.

Uma parcela de pó de cada composição foi enviada para o Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Católica de Leuven, na Bélgica, para a sinterização assistida por corrente elétrica (SPS). Utilizando-se um molde circular de grafite com 3,5cm de diâmetro, os parâmetros empregados na SPS foram:

- 1) aquecimento até 1050°C a uma taxa de 150°C/min. e pressão de 5kN;
- 2) aquecimento de 1050°C até 1400°C a uma taxa de 70°C/min. e aplicação progressiva de pressão, à taxa de 5kN/min., com pressão máxima de 42MPa;
- 3) patamar em 1400°C, a uma pressão de 42MPa, por 5 minutos.

Outra parcela de pó de cada composição foi prensada uniaxialmente em forma de pastilhas (com 1,01cm de diâmetro e espessuras entre 0,47 e 0,50cm) em prensa hidráulica, sob carga de uma tonelada (65,7kgf/cm²) e enviadas para o Laboratório de Formulação e Síntese Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (campus sede) para a sinterização convencional em forno resistivo. O tempo de sinterização foi escolhido em função de outras pesquisas correlatas (VENANCIO, 2009), adotando-se os seguintes parâmetros:

- 1) aquecimento até 300°C a uma taxa de 3°C/min.;
- 2) aquecimento de 300°C até 1000°C a uma taxa de 5°C/min.;
- 3) aquecimento de 1000°C até 1500°C a uma taxa de 5°C/min.;
- 4) patamar em 1500°C durante 2 horas;
- 5) resfriamento até 70°C a uma taxa de -10°C/min.

Essa mesma curva foi aplicada a outro lote de amostras, porém com uma temperatura de patamar de 1600°C durante 2 horas.

Após as sinterizações, convencional e SPS, foram determinadas a PA, DA e AA das amostras. Para isso, elas foram pesadas (massa seca) em balança digital e

imersas em água destilada por um período de 24 horas, para obtenção dos valores de massa úmida e de massa imersa.

Essas amostras também foram enviadas ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (campus sede) para os ensaios de DRX para identificação das fases formadas. Os parâmetros dos ensaios foram os mesmos utilizados anteriormente (alvo de cobre como fonte de radiação, varredura de 15 a 75 graus e passo de 0,02 graus). Para identificação das fases formadas, foi utilizado o software *Match! 2 (Crystal Impact – Bonn, Germany)*.

A caracterização mecânica das amostras sinterizadas foi feita pela avaliação da microdureza Vickers na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (campus de Pirassununga). Para tanto, as amostras foram embutidas em baquelite e polidas em feltro embebido em uma suspensão de alumina com tamanho de partículas de $1\mu\text{m}$ e logo em seguida em suspensão de alumina de $0,5\mu\text{m}$. Devido à dificuldade de polimento das amostras utilizando solução de alumina, a superfície polida apresentou poucas regiões satisfatórias à endentação do microdurômetro, contudo as melhores regiões foram selecionadas de modo a se obter cinco medidas de cada amostra para comporem as médias.

No ensaio de microdureza foi empregada nas amostras uma ponta piramidal quadrada de diamante, onde foi selecionada no equipamento uma carga de 300g para as amostras sinterizadas por SPS e uma carga de 100g para as amostras sinterizadas convencionalmente. Esse aumento de carga para as amostras sinterizadas por SPS foi devido à dificuldade de visualização da marca impressa utilizando a carga de 100g. Contudo a mudança de carga não interfere no valor da microdureza fornecido pelo equipamento, já que o mesmo considera a carga para realizar o cálculo.

Para a análise das microestruturas, foram obtidas as imagens das superfícies de fratura das amostras através do MEV-FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (campus sede). Por se tratar de um material não condutor, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise dos pós

A caracterização dos pós precursores por análise de B.E.T. forneceram os valores de $70,268\text{m}^2/\text{g}$ e $10,946\text{m}^2/\text{g}$ para as áreas superficiais específicas da alumina e da titânia, respectivamente. Observa-se que a área superficial da alumina é muito superior à da titânia, o que colabora para uma maior reatividade da alumina.

Para identificação de fases, os ensaios de DRX foram realizados nos pós anteriores e posteriores às moagens. Essa identificação foi feita pela comparação dos difratogramas das amostras com os difratogramas gerados pelas fichas cristalográficas relacionadas na Tabela 5, através do software *Powder Cell 2.4*, de forma que pode-se comprovar a presença apenas das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 -rutilo e MgO , tanto nos precursores como nos pós moídos.

A Figura 14, gerada pelo software *Origin 8* (*OriginLab Corporation – Northampton, USA*), exibe os difratogramas das seis configurações de pós moídos.

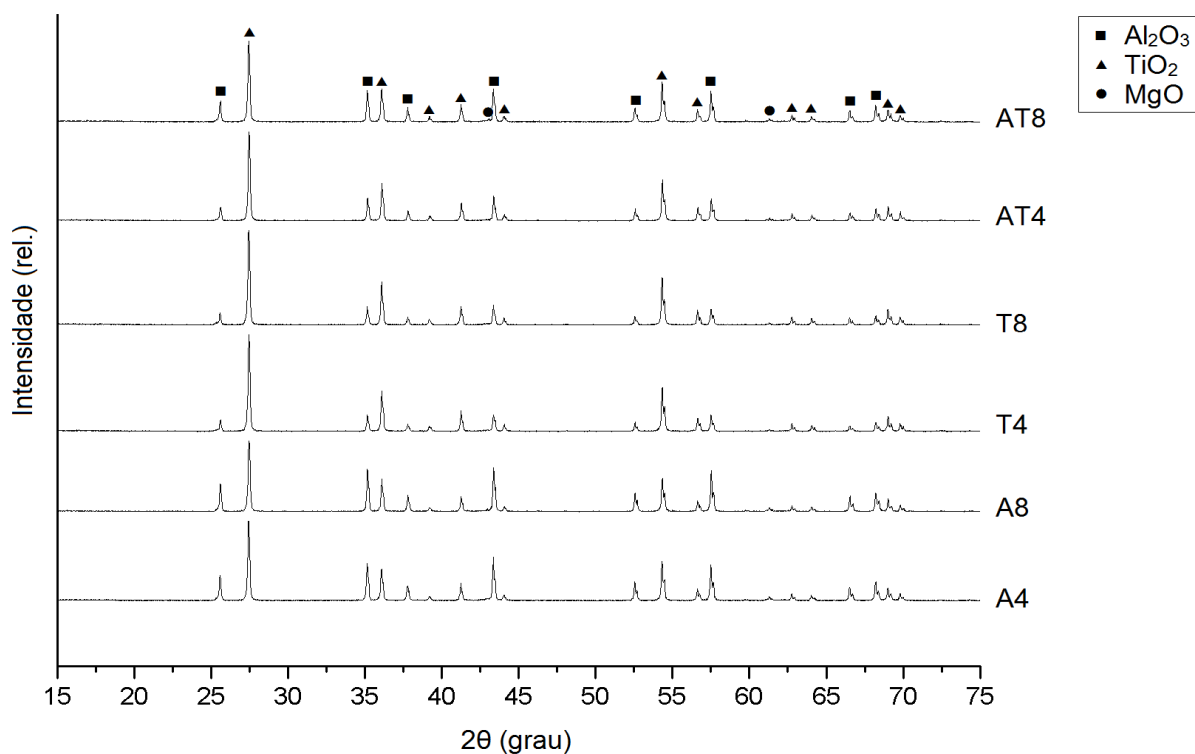


Figura 14 – Difratogramas das amostras após a moagem.
Fonte: Próprio autor.

Uma das questões levantadas nesse trabalho foi a possível formação de tialita durante a etapa da moagem, pois como evidenciado por Suryanarayana (2001), a energia oriunda do processo, favorece a reatividade dos materiais devido ao considerável aumento de temperatura. Contudo, através da análise dos difratogramas da Figura 14, é possível detectar a presença apenas dos óxidos precursores, ou seja, não há em nenhum dos difratogramas a presença de algum pico que não seja correspondente a um dos três óxidos precursores. Esses resultados demonstram que, para as condições estudadas, a energia envolvida no processo da MAE foi insuficiente para a formação de tialita em todos os casos.

6.1.1 Cálculo dos tamanhos de cristalito

O cálculo dos tamanhos de cristalito seguiu o modelo exposto no subitem 4.4.1, onde o valor atribuído ao comprimento de onda (λ) da Equação 1 foi de 0,15406nm, considerando-se que foi empregado alvo de cobre na DRX. Já o valor atribuído à FWHM padrão (b) da Equação 2 foi de 0,001484 rad, considerando uma DRX em amostra de quartzo. Na Tabela 6 estão indicados os valores calculados para os cristalitos de alumina e de titânia para cada condição investigada, segundo as funções de ajuste utilizadas (Gauss, Lorentz e Pseudo Voigt).

Tabela 6 – Tamanhos de cristalito (nm) da alumina e da titânia segundo a configuração de moagem e o modelo ajustado.

Função	Pó	A4	A8	T4	T8	AT4	AT8
Gauss	Al ₂ O ₃	41,98	38,89	45,38	45,14	43,95	43,05
	TiO ₂	56,89	56,43	60,33	59,30	57,82	59,30
Lorentz	Al ₂ O ₃	39,81	43,05	48,57	41,98	48,29	45,14
	TiO ₂	89,23	87,92	86,66	89,23	87,92	85,45
Pseudo-Voigt	Al ₂ O ₃	40,76	41,16	44,65	42,62	42,83	41,36
	TiO ₂	58,80	57,35	59,30	58,31	60,33	56,89
Média		40,85	41,03	46,20	43,25	45,02	43,18
	Al ₂ O ₃	±1,09	±2,08	±2,08	±1,67	±2,88	±1,89
		68,30	67,23	68,76	68,94	68,69	67,21
	TiO ₂	±18,14	±17,92	±15,51	±17,57	±16,70	±15,84

Fonte: Próprio autor.

Não há um consenso no meio científico quanto à utilização da equação de Scherrer para obtenção de tamanhos de cristalito superiores 100nm, uma vez que os alargamentos dos picos observados nesses casos podem ser provenientes apenas de fatores externos, como o instrumental, por exemplo. Contudo, para o cálculo de tamanhos de cristalito inferiores a esse valor, a equação é amplamente utilizada, podendo ser encontrada em diversos trabalhos publicados (SEBAYANG et al., 2010; SILVA et al., 2009; TROMBINI, 2011; ZHANG et al., 2008), amparando, assim, a utilização da equação nesse caso.

A Figura 15 exibe graficamente a média dos ajustes da Tabela 6 para uma melhor visualização da variação desses valores em função das condições de moagem.

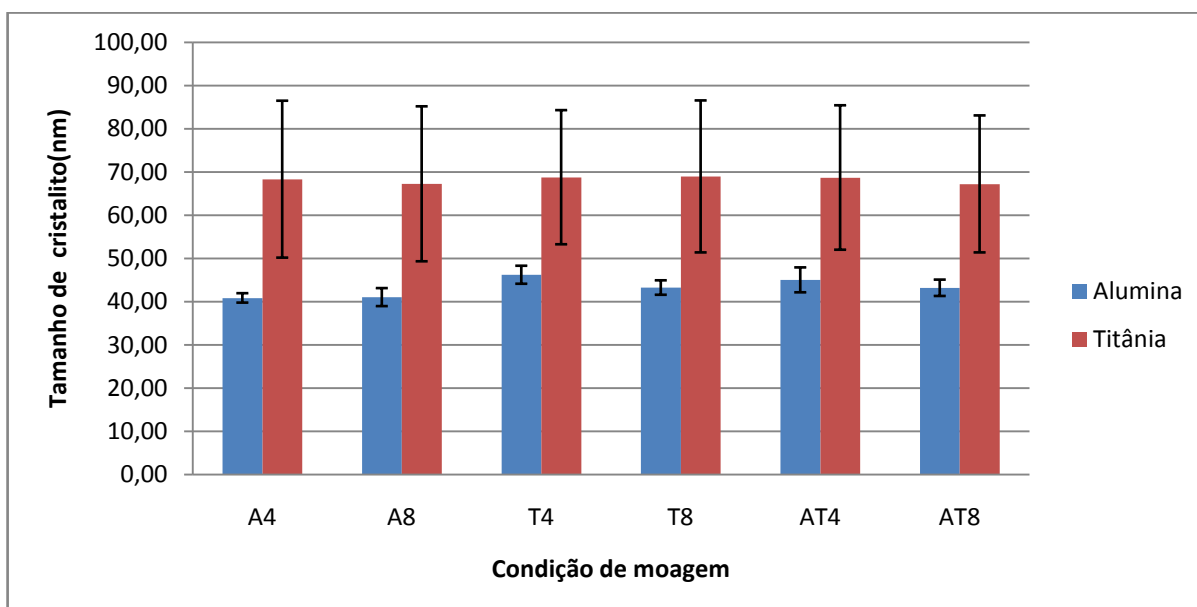


Figura 15 – Média dos tamanhos de cristalito conforme condição de moagem.
Fonte: Próprio autor.

Com relação aos desvios padrão dos tamanhos de cristalito da titânia, observa-se que os mesmos assumiram um elevado valor (em torno de 17nm) se comparados aos desvios da alumina. Isso decorreu do fato de os tamanhos de cristalito obtidos para esse composto quando aplicada a função Lorentz terem assumido valores próximos a 90nm, elevando os valores de desvio padrão, já que para as funções Gauss e Pseudo-Voigt os tamanhos de cristalito da titânia ficaram próximos a 60nm, como mostrado na Tabela 6.

Se desconsiderados os tamanhos obtidos através do ajuste pela função Lorentz, os desvios para a titânia ficariam entre 0,65 e 1,77nm. Assim, pela proximidade de valores, é possível afirmar que, para esse estudo, as funções que melhor se ajustaram foram a Gaussiana e a Pseudo-Voigt para determinação do tamanho de cristalitos. A Figura 16 ilustra o gráfico da variação dos tamanhos de cristalito considerando-se agora apenas essas duas funções.

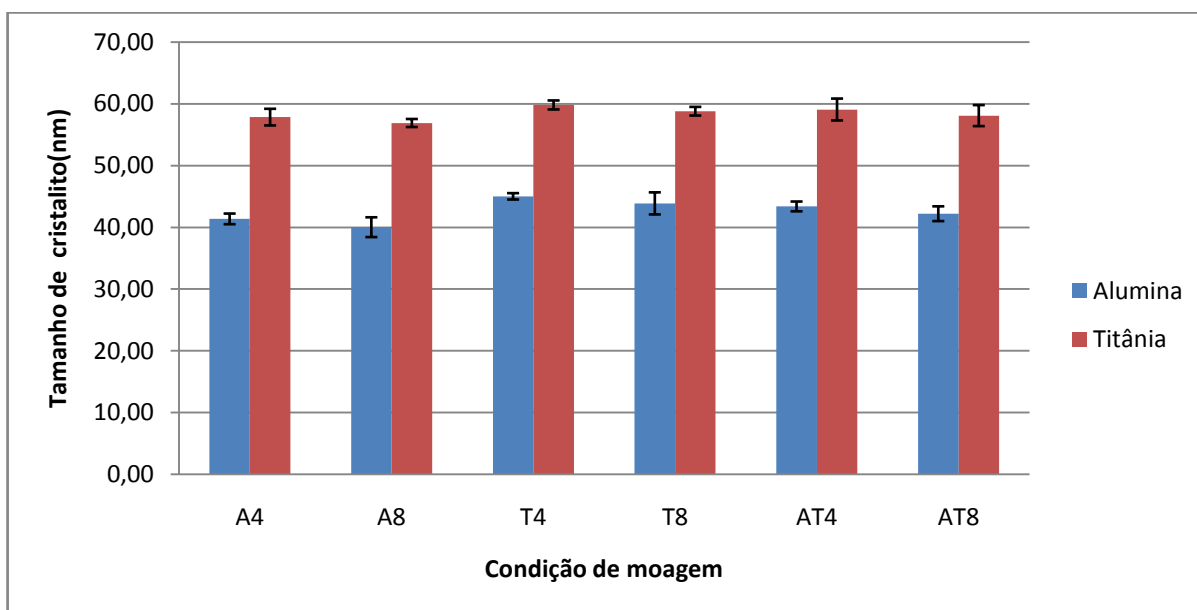


Figura 16 – Média dos tamanhos de cristalito conforme condição de moagem, desconsiderando-se a função Lorentz.

Fonte: Próprio autor.

É possível observar que os cristalitos de alumina alcançaram tamanhos inferiores aos de titânia, mesmo se desconsiderado o ajuste da função Lorentz. Isso pode ser associado à dureza do material, pois conforme as Tabelas 2 e 3, a alumina apresenta uma dureza muito superior à dureza da titânia e em se tratando de materiais cerâmicos, a maior dureza pode trazer maior fragilidade à alumina em relação à titânia. Conforme evidenciado por Suryanarayana (2001), a fragilidade do material favorece sua fragmentação no processo de moagem, corroborando assim com a diferença de tamanhos de cristalito observada entre os dois materiais.

Com relação às condições de moagem, observa-se tamanhos de cristalitos ligeiramente menores nas moagens de 8 horas para ambos os compostos, como esperado. Nota-se ainda que o sistema com maior teor de alumina apresentou uma média de tamanhos menores, o que reforça a análise anterior, onde a maior presença de alumina favorece tanto sua fragmentação quanto a da titânia.

A partir do gráfico da Figura 16 pode-se observar que os tamanhos de cristalito da alumina e da titânia estão próximos de 50nm. Conforme exposto por Guillon et al. (2014) tamanhos de cristalito inferiores a 50nm possibilitam a otimização das propriedades funcionais da cerâmica. Espera-se que ao atingir valores próximos a esse, as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do sistema estudado apresentem-se superiores àqueles tradicionalmente encontrados, desde que processados e sinterizados adequadamente.

6.2 Identificação de fases dos corpos sinterizados

Através do software *Match! 2* foram identificadas as fases presentes nos difratogramas das amostras sinterizadas, sendo que esses difratogramas encontram-se no Apêndice A para consulta. As fases de maior ocorrência foram Al_2TiO_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Al_2MgO_4 e Mg_2TiO_4 . O software forneceu, através de ajustes dos picos, a porcentagem de fases de cada amostra, contudo cabe salientar que a DRX é predominantemente qualitativa e os dados quantitativos fornecidos pelo software exprimem pouca confiabilidade. Considerando essa limitação, ainda assim os dados quantitativos foram úteis para demonstrar graficamente, através das Figuras 17, 18 e 19, a presença das fases em cada composição.

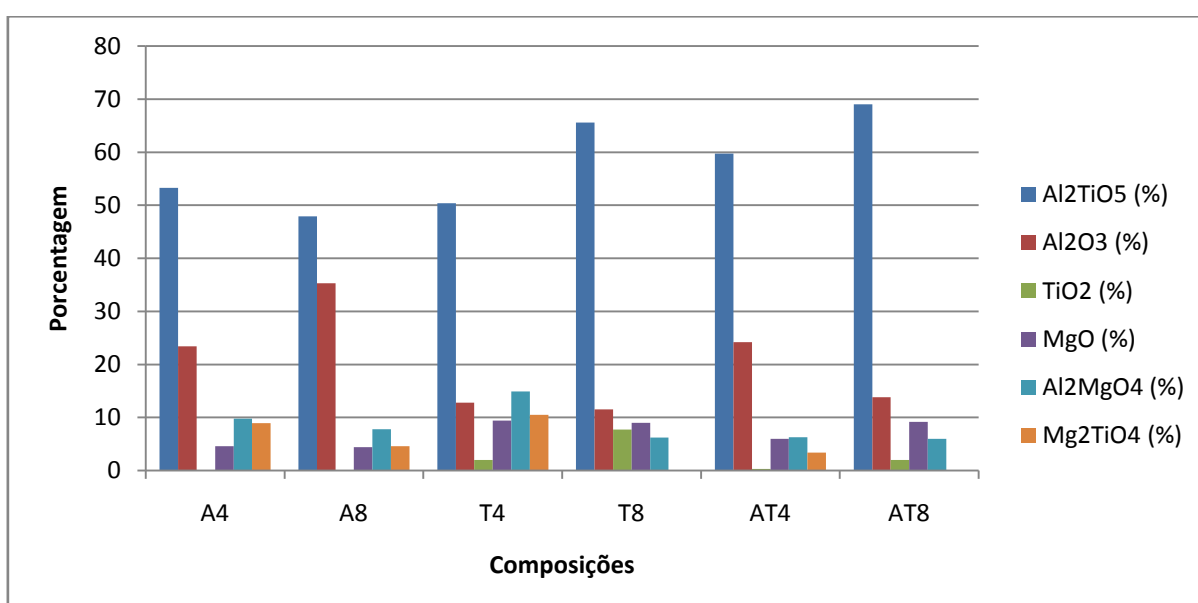


Figura 17 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada a 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

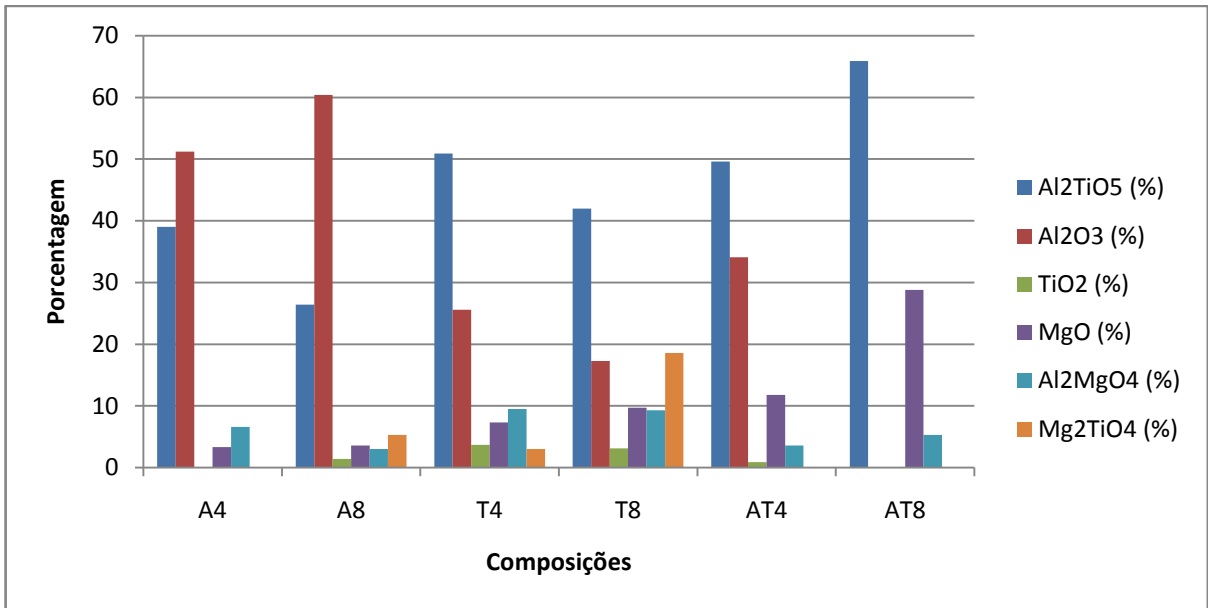


Figura 18 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada a 1600 °C.
Fonte: Próprio autor.

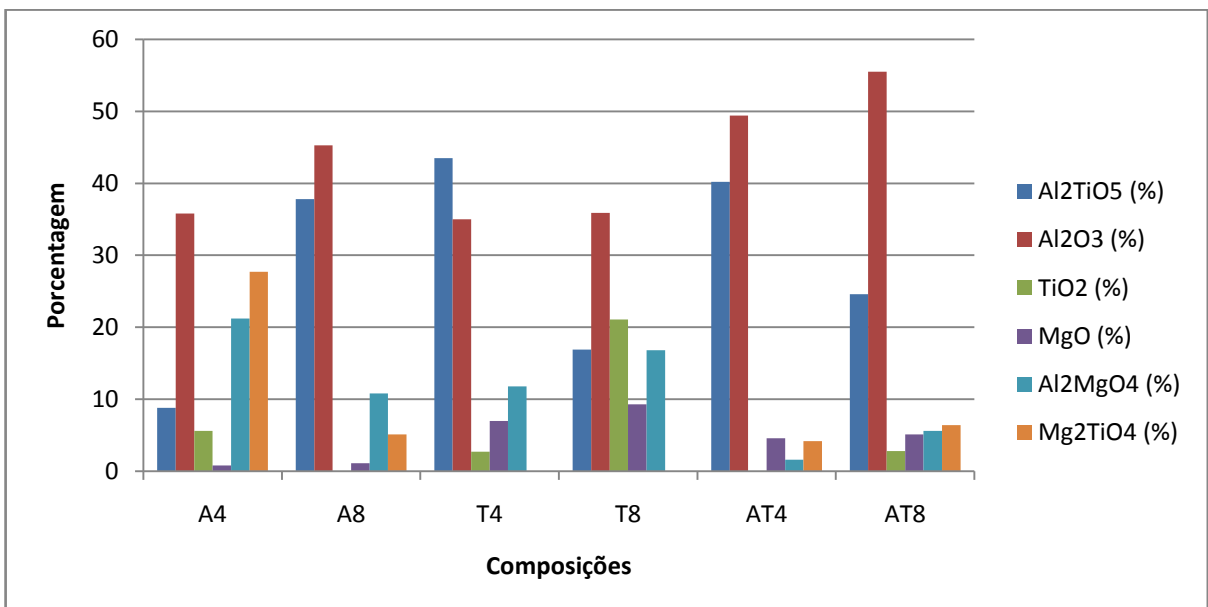


Figura 19 – Distribuição das fases em cada composição sinterizada por SPS.
Fonte: Próprio autor.

Nota-se que todas as condições de sinterização foram suficientes para formar tialita; contudo, observa-se também que, na maioria dos casos, foram formados os espinélios Al_2MgO_4 e Mg_2TiO_4 . Além desses compostos, também foi detectada a presença de alumina e titânia nessas amostras sinterizadas, evidenciando que as reações não foram completas; ou seja, parte da alumina e titânia não reagiram, parte formou tialita e o restante espinélios, que são estruturas nas quais a estabilidade é atingida mais rapidamente.

Conforme observado na literatura e apresentado nesse trabalho, a tialita é formada a partir da reação equimolar entre alumina e titânia. Considerando-se que foram adotadas composições tanto com excesso de alumina quanto com excesso de titânia era de se esperar que esses excessos não formassem tialita, mas que formassem outros produtos ou permanecessem sem reagir, integrando a micro estrutura do material e influenciando em suas propriedades. Contudo é possível observar que mesmo nas composições com proporção equimolar (AT) houve a presença de espinélios e precursores não reagidos, demonstrando que dentro das condições estudadas, não é possível a obtenção exclusiva de tialita.

6.3 Análise das propriedades físicas

A Tabela 7 relaciona os valores de densidade a verde dos pós moídos e compactados com os valores de densidade teórica de cada composição, considerando-se os valores de $3,986\text{g/cm}^3$, $4,260\text{g/cm}^3$ e $3,579\text{g/cm}^3$ (LIDE, 2004) para as densidades teóricas da alumina, da titânia e do óxido de magnésio, respectivamente. A determinação das densidades teóricas de cada composição foi feita pela regra das misturas.

Tabela 7 – Densidade a verde das composições compactadas por prensagem uniaxial comparadas às densidades teóricas.

Composição	Densidade a verde (g/cm^3)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade após compactação em relação à densidade teórica (%)
A4	$2,197 \pm 0,020$	4,031	54,5
A8	$2,279 \pm 0,012$	4,031	56,5
T4	$2,172 \pm 0,016$	4,084	53,2
T8	$2,189 \pm 0,016$	4,096	53,4
AT4	$2,159 \pm 0,013$	4,057	53,2
AT8	$2,251 \pm 0,021$	4,057	55,5

Fonte: Próprio autor.

Para melhor compreensão desses valores, a Figura 20 ilustra graficamente a variação da densidade a verde de cada composição.

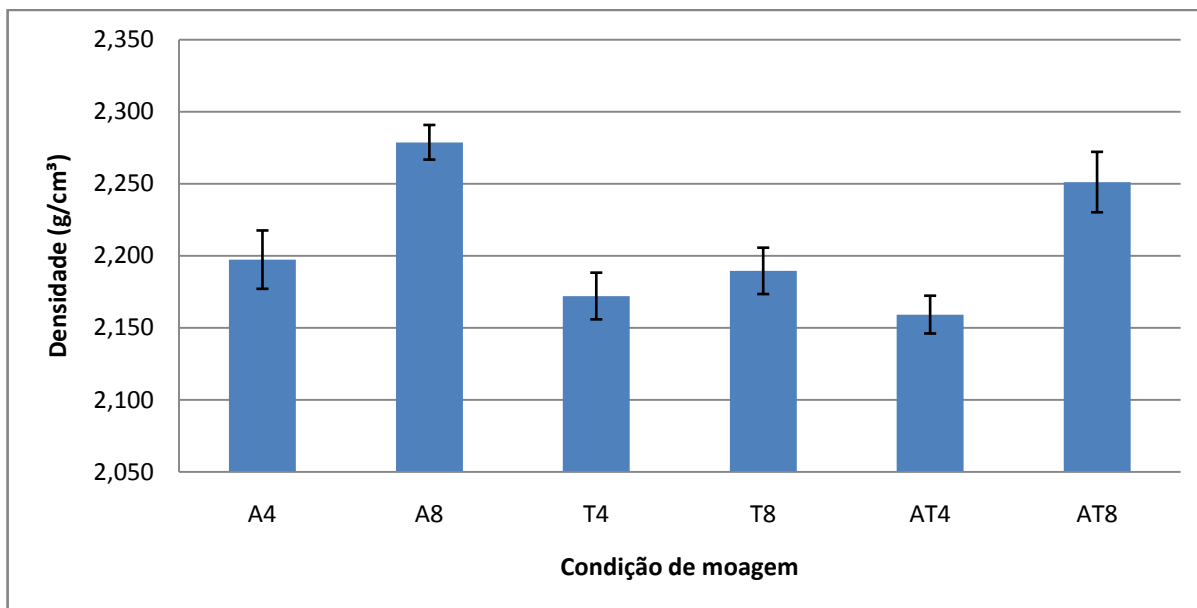


Figura 20 – Densidade a verde de cada composição compactada.

Fonte: Próprio autor.

A densidade a verde dos pós compactados atingiu entre 53,2 e 56,5% do valor da densidade teórica, o que é coerente com a técnica de compactação utilizada. Dentre os sistemas estudados, aqueles com maior presença de alumina apresentaram melhores níveis de compactação. Observa-se ainda que quanto maior o tempo de moagem, maior a compactação, para todas as amostras investigadas.

Conforme comentado anteriormente, a maior fragilidade da alumina em relação à titânia leva a um processo de moagem mais efetivo, o que pode ser um fator de contribuição para uma melhor compactação do pó. A alumina mais fragmentada em relação à titânia favorece o adensamento do compacto, pois há uma maior diversidade de tamanho de partículas, otimizando seu empacotamento, de forma que as partículas menores podem ocupar espaços entre as partículas maiores, diminuindo o número de espaços vazios.

Essa propriedade exposta se relaciona com as propriedades físicas das amostras sinterizadas. As Tabelas 8, 9 e 10 demonstram os valores médios de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) obtidas para as diferentes composições estudadas em função da técnica e condições de sinterização utilizadas, conforme equações do subitem 4.4.2.

Tabela 8 – Propriedades físicas das amostras obtidas por SPS.

Composição	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm³)
A4	0,96±0,05	3,43±0,18	3,57±0,01
A8	0,89±0,16	3,21±0,60	3,62±0,02
T4	1,10±0,20	3,95±0,75	3,60±0,02
T8	1,09±0,24	3,86±0,83	3,55±0,02
AT4	0,95±0,07	3,41±0,27	3,58±0,02
AT8	0,84±0,07	2,94±0,23	3,49±0,03

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Propriedades físicas das amostras obtidas por sinterização convencional a 1500°C.

Composição	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm³)
A4	2,60±0,09	8,16±0,12	3,14±0,07
A8	2,14±0,09	6,94±0,12	3,25±0,08
T4	4,66±0,16	13,68±0,36	2,93±0,02
T8	3,85±0,39	11,29±1,32	2,93±0,05
AT4	3,30±0,55	9,92±1,45	3,01±0,07
AT8	2,43±0,15	7,42±0,47	3,06±0,00

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Propriedades físicas das amostras obtidas por sinterização convencional a 1600°C.

Composição	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm³)
A4	2,07±0,08	6,61±0,04	3,20±0,14
A8	1,81±0,07	6,03±0,21	3,33±0,01
T4	4,07±0,07	12,72±0,45	3,12±0,05
T8	3,31±0,03	10,31±0,22	3,11±0,04
AT4	3,05±0,08	9,49±0,66	3,11±0,14
AT8	2,00±0,14	6,39±0,31	3,20±0,06

Fonte: Próprio autor.

Para facilitar a interpretação dos resultados apresentados, as Figuras 21 e 22 ilustram graficamente os valores de PA e DA. Não é necessária a demonstração gráfica da variação de AA visto que essa propriedade apresenta o mesmo perfil gráfico da PA, já que é estabelecida a mesma relação entre as variáveis de suas equações.

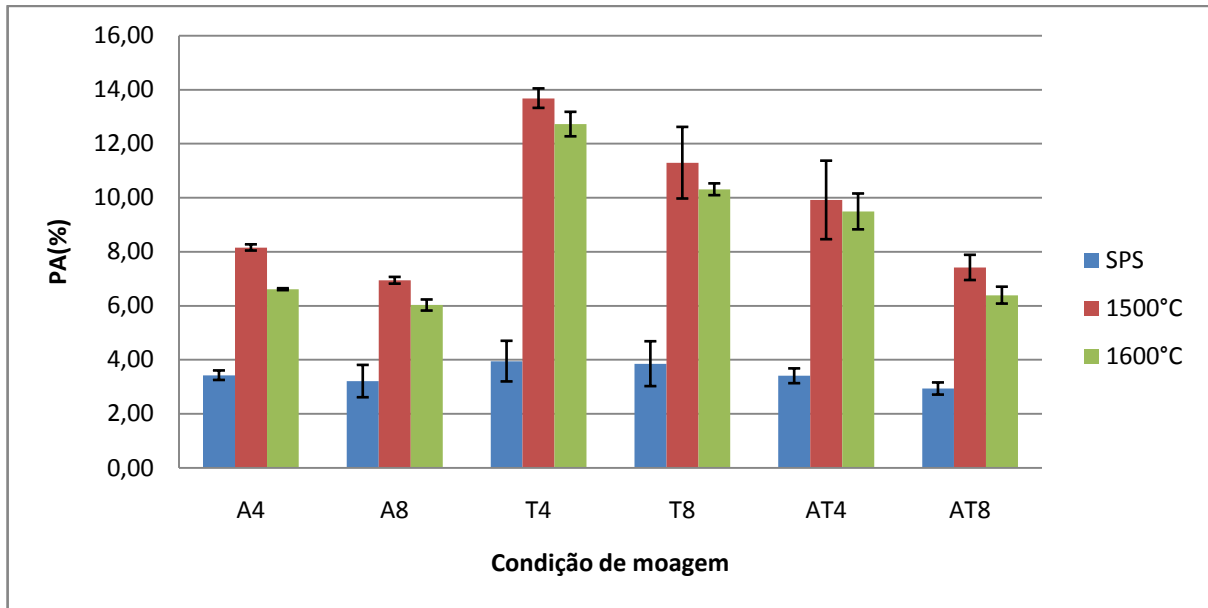


Figura 21 – Porosidade aparente das amostras em função das condições de sinterização. Fonte: Próprio autor.

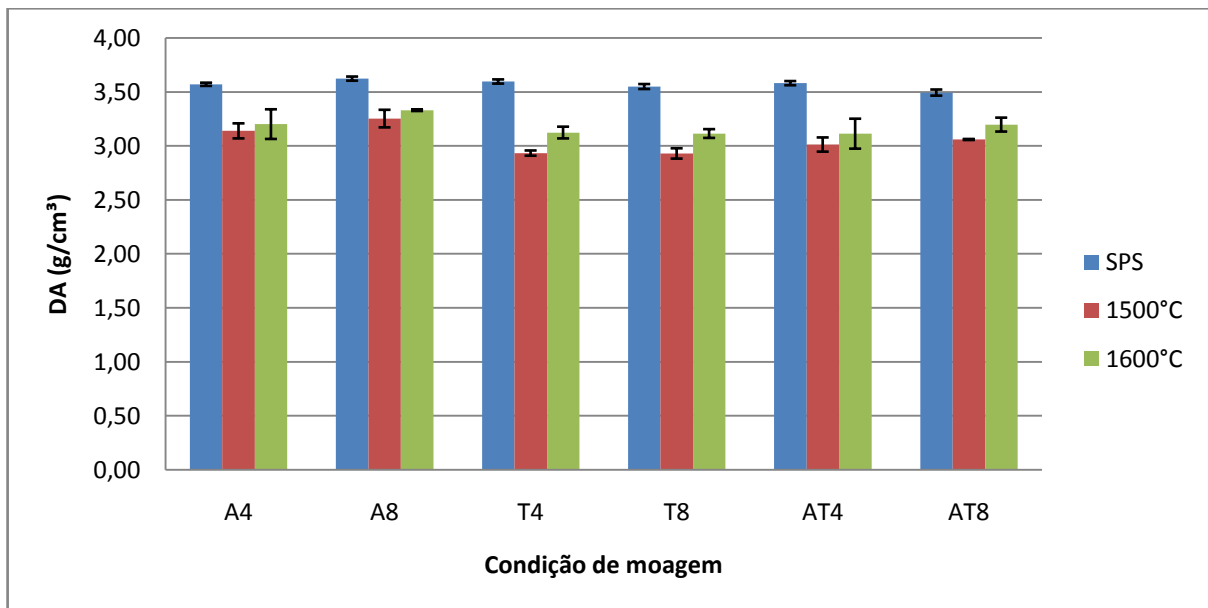


Figura 22 – Densidade aparente das amostras em função das condições de sinterização. Fonte: Próprio autor.

É notória a influência da técnica de sinterização utilizada nas propriedades físicas das amostras. Em todos os casos, a SPS mostrou-se a técnica mais eficiente, já que apresentou menores valores de porosidade aparente e maiores valores de densidade aparente em relação às sinterizações tradicionais. Conforme observado por Stanciu (2004), na sinterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ os mecanismos não-densificadores (difusão de superfície e transporte de vapor) são predominantes abaixo de 800°C . Com a alta taxa de aquecimento envolvida na técnica SPS, essa

faixa de temperatura é rapidamente transposta para temperaturas mais elevadas onde prevalecem os mecanismos de densificação.

Foi possível também observar que as amostras obtidas pela técnica SPS apresentaram propriedades físicas muito semelhantes, independentemente da composição; já para as amostras sinterizadas a 1500 e 1600°C durante 2 horas, a influência da composição é melhor observada, sendo que as amostras com excesso de titânia apresentaram menores níveis de densificação, o que já era esperado, uma vez que o compacto a verde também era menos denso.

Conforme observado, a moagem é mais eficiente nos sistemas com menor presença de titânia; assim esses menores níveis de densificação das amostras com excesso de titânia pode ser associado à eficiência da moagem, já que nesse caso obtém-se partículas maiores em comparação às outras composições, corroborando com o que foi exposto anteriormente: a maior presença de alumina cria um sistema mais frágil, fazendo com que suas partículas se fragmentem mais e possam ocupar mais espaços entre as partículas maiores.

A mesma explicação pode ser dada à maior densificação, e consequente menor porosidade aparente, observadas nos sistemas moídos por 8 horas se comparadas com suas composições semelhantes moídas por 4 horas, o maior tempo de moagem possibilita a formação de partículas menores, proporcionando maior diversidade do tamanho de partículas.

Como a análise de DRX não exprime com exatidão a quantidade de cada fase formada, não é possível realizar uma soma proporcional das densidades de cada fase observada nas amostras, no entanto considerando-se a densidade teórica da tialita de $3,7\text{g/cm}^3$ (HOLCOMBE, 1973 apud ARENAS, 2012), os valores de densidade aparente observados ficaram entre 80 e 98% desse valor, lembrando que nesse caso não apenas a porosidade influencia na comparação, mas também a presença de outras fases com densidades diferentes à da tialita. Os valores mais próximos à densidade teórica obtidos foram através da técnica SPS e os mais distantes através da sinterização a 1500 °C, como pode ser observado nas Tabelas 8, 9 e 10.

6.4 Análise das microdurezas

Como abordado anteriormente, a microdureza do material é um bom parâmetro para avaliação de sua resistência mecânica. Assim, para a obtenção de valores representativos, foram feitas cinco medidas de microdureza Vickers em cada amostra e a Tabela 11 relaciona as médias dessas medidas. Para melhor visualização da variação de microdureza conforme a composição e a sinterização esses valores também são exibidos graficamente na Figura 23.

Tabela 11 – Valores médios de microdureza (GPa) conforme a técnica de sinterização.

Técnica	A4	A8	T4	T8	AT4	AT8
SPS	5,35±0,52	5,48±0,41	5,06±0,42	5,12±0,38	5,16±0,38	5,24±0,13
1500°C	4,93±0,39	5,06±0,47	4,61±0,53	4,71±0,36	4,53±0,71	4,70±0,45
1600°C	5,02±0,31	5,02±0,16	4,60±0,34	4,75±0,39	4,69±0,44	4,51±0,70

Fonte: Próprio autor.

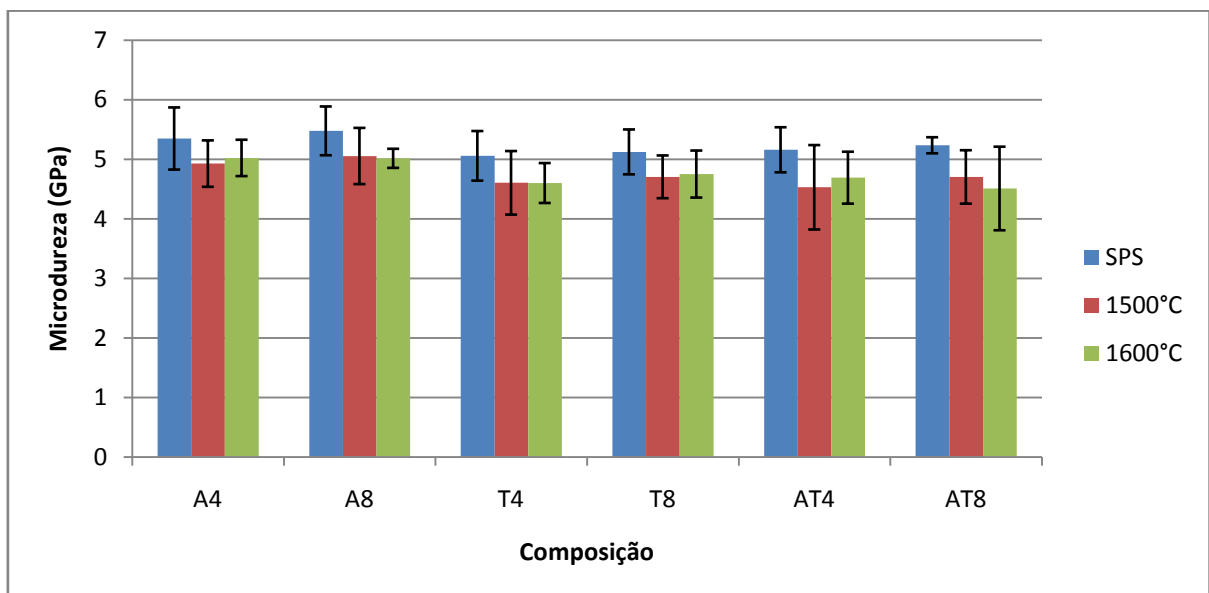


Figura 23 – Microdureza das amostras em função das condições de sinterização.

Fonte: Próprio autor.

É possível observar um desvio considerável na maioria das médias. Essa variação elevada nos valores medidos pode ser atribuída à heterogeneidade superficial devido à presença de diferentes fases e à dificuldade em polir a superfície desse material para o ensaio. Apesar de a alumina, suspensão de polimento utilizada, apresentar maior dureza que a tialita, o acabamento superficial atingido não possui a mesma qualidade que aquele feito com pasta de diamante.

Apesar dos desvios, é possível observar a tendência de variação da microdureza conforme a sinterização e a composição. Novamente, a técnica de sinterização por SPS mostrou-se mais eficiente, conferindo maior dureza ao material em todas as situações. Contudo todas as condições de sinterização investigadas possibilitaram valores próximos à 5 GPa, valor este encontrado na literatura para dureza desse material (WOHLFROMM, 1990 apud ARENAS, 2012).

Analisando a variação da microdureza em função da composição, pode ser notado que as composições com excesso de alumina apresentaram maior dureza. Há dois motivos plausíveis para este fato, ambos atrelados à maior presença de alumina: composições com maior quantidade de alumina foram cominuídas mais eficientemente devido à maior fragilidade desse óxido, favorecendo o aumento de reatividade e empacotamento do pó, com conseqüente fechamento de poros, o que é corroborado pelos resultados de porosidade aparente. Além disso, é mais provável que a composição com excesso de alumina apresente maior quantidade de alumina não reagida na sinterização, contribuindo para elevar o valor de dureza da composição.

Com relação aos tempos de moagem, observa-se que na maioria dos casos há um sutil aumento da dureza nas composições moídas por 8 horas, o que confirma a análise de que a microdureza também é influenciada pela eficiência da moagem.

6.5 Análise por MEV

O emprego do MEV-FEG possibilitou a visualização com riqueza de detalhes das superfícies de fratura de cada amostra investigada nesta pesquisa. A superfície de fratura permite uma maior representatividade das condições da microestrutura da amostra, pois além de abranger o interior da peça, região onde a porosidade pode ser melhor observada, também evidencia os possíveis defeitos, como microtrincas, que favorecem a fratura em determinada região da peça.

Além das imagens da microestrutura (micrografias), o equipamento de MEV-FEG utilizado permitiu a análise elementar através de EDS (*Energy dispersive spectroscopy*), o qual possibilita uma análise qualitativa e semi-quantitativa da

composição da região analisada a partir da detecção de raios X característicos. Foi possível observar através do mapeamento uma boa distribuição dos elementos Al, Ti, Mg e O nas regiões analisadas, demonstrando uma mistura eficiente no processo de moagem de um modo geral. A Figura 24 ilustra um exemplo de mapeamento dos elementos de uma região da amostra AT4 sinterizada por SPS e o diagrama de detecção desses elementos, expresso em contagens por segundo (cps) *versus* keV.

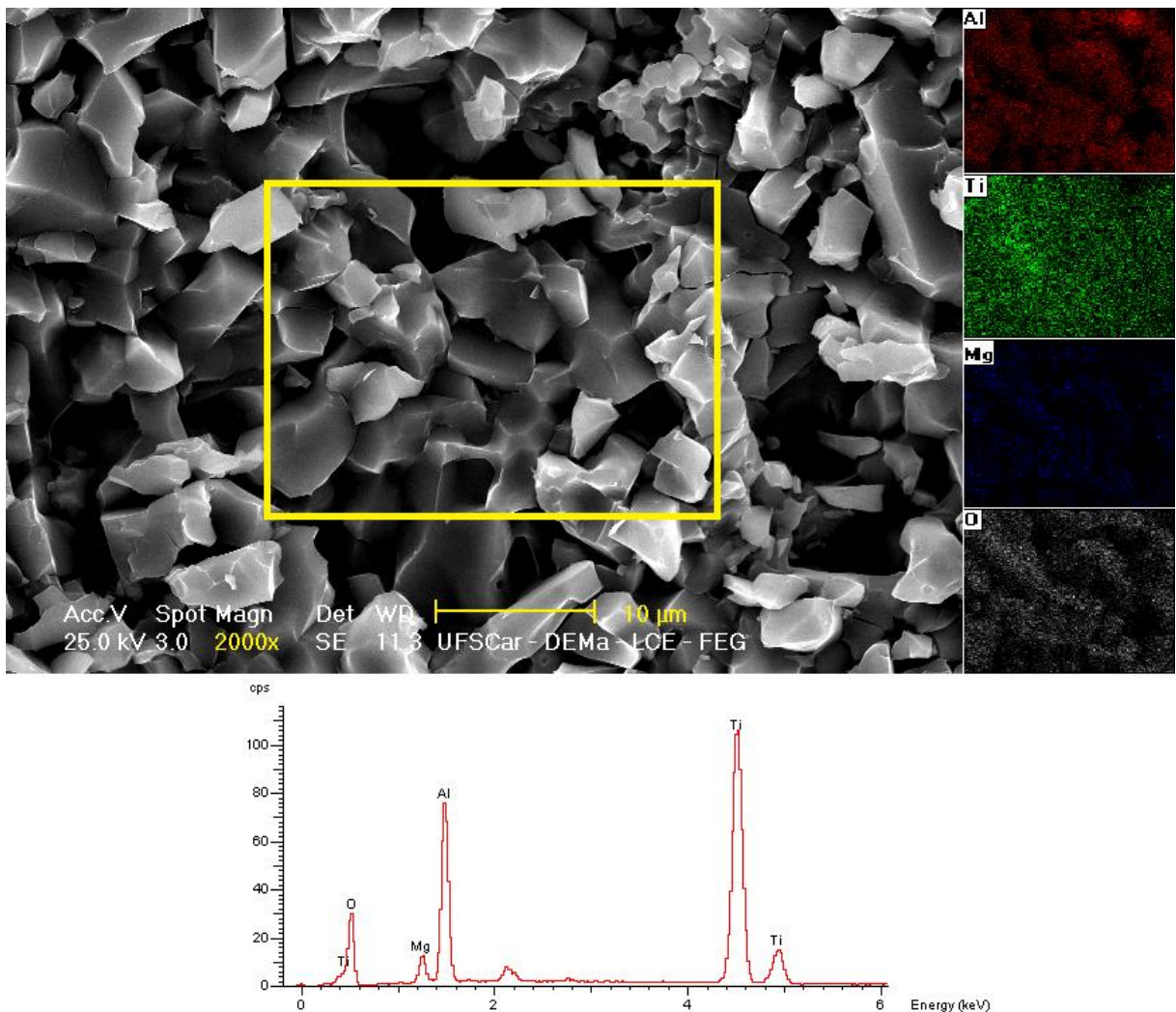


Figura 24 – Distribuição dos elementos na região selecionada da amostra AT4 sinterizada por SPS.

Fonte: Próprio autor.

Para a obtenção das micrografias das amostras, as microestruturas foram analisadas com magnificações de 500 e 2000 vezes. Essa amplitude permitiu uma visão mais ampla (geral) e uma mais específica da microestrutura das regiões observadas. As Figuras 25 a 30 ilustram as microestruturas de cada composição em função do tipo e condições de sinterização. Nas imagens podem ser notadas tanto a

presença de poros como de trincas, sendo as trincas identificadas com setas amarelas devido à maior dificuldade de visualização do que os poros.

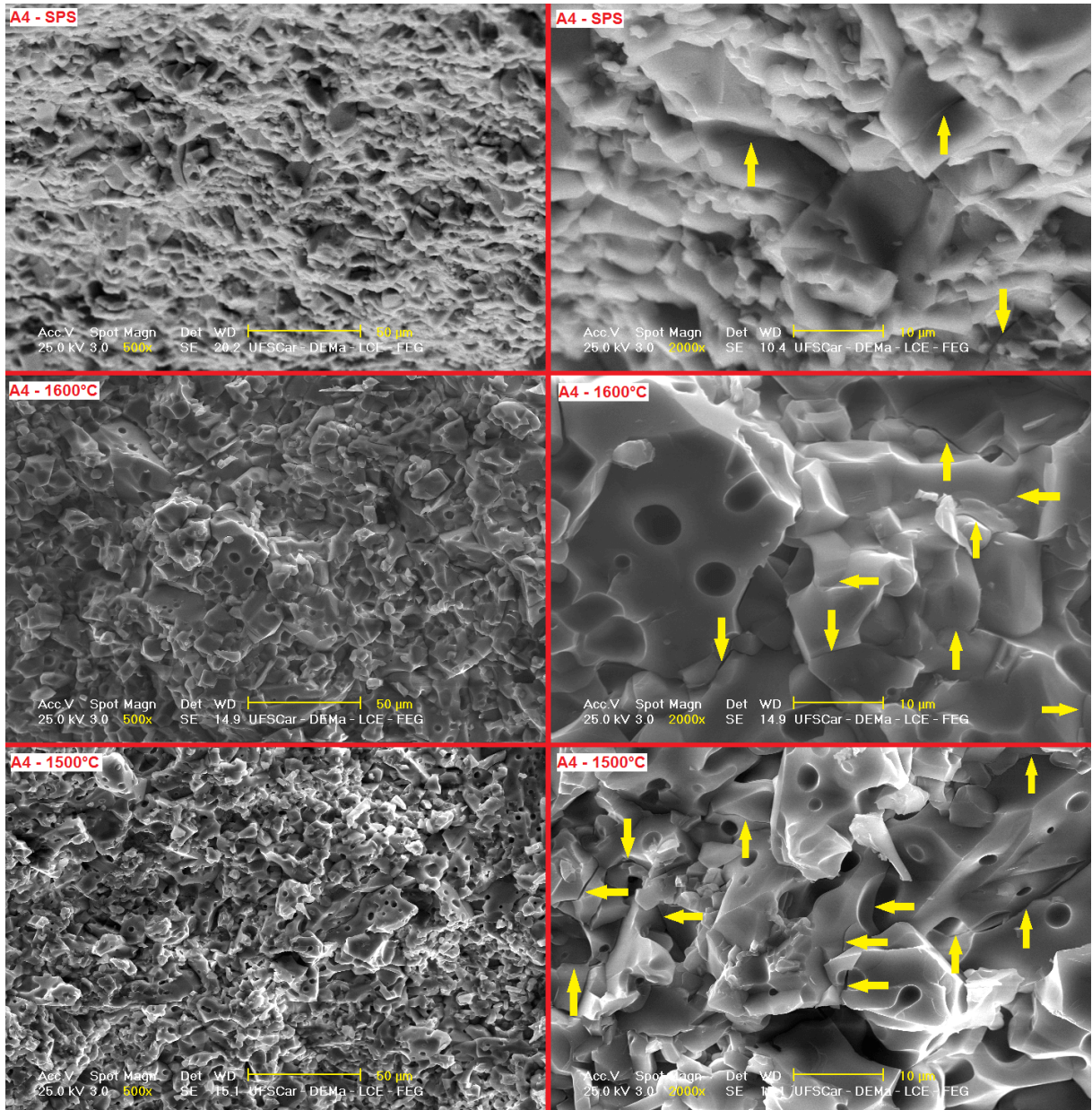


Figura 25 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras A4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 25 pode-se constatar que a técnica SPS possibilitou uma sinterização mais eficiente, com maior fechamento de poros e menor tamanho médio de grãos. Como consequência direta do menor tamanho de grãos observa-se uma sensível diminuição no microtrincamento da matriz, corroborada pelos resultados obtidos de microdureza. Já as amostras sinterizadas convencionalmente

apresentaram, além de maior porosidade, maiores tamanhos de grãos, com o aumento da temperatura, diminuindo a integridade estrutural devido a um maior microtrincamento da matriz. Os resultados de microdureza também comprovam tal efeito.

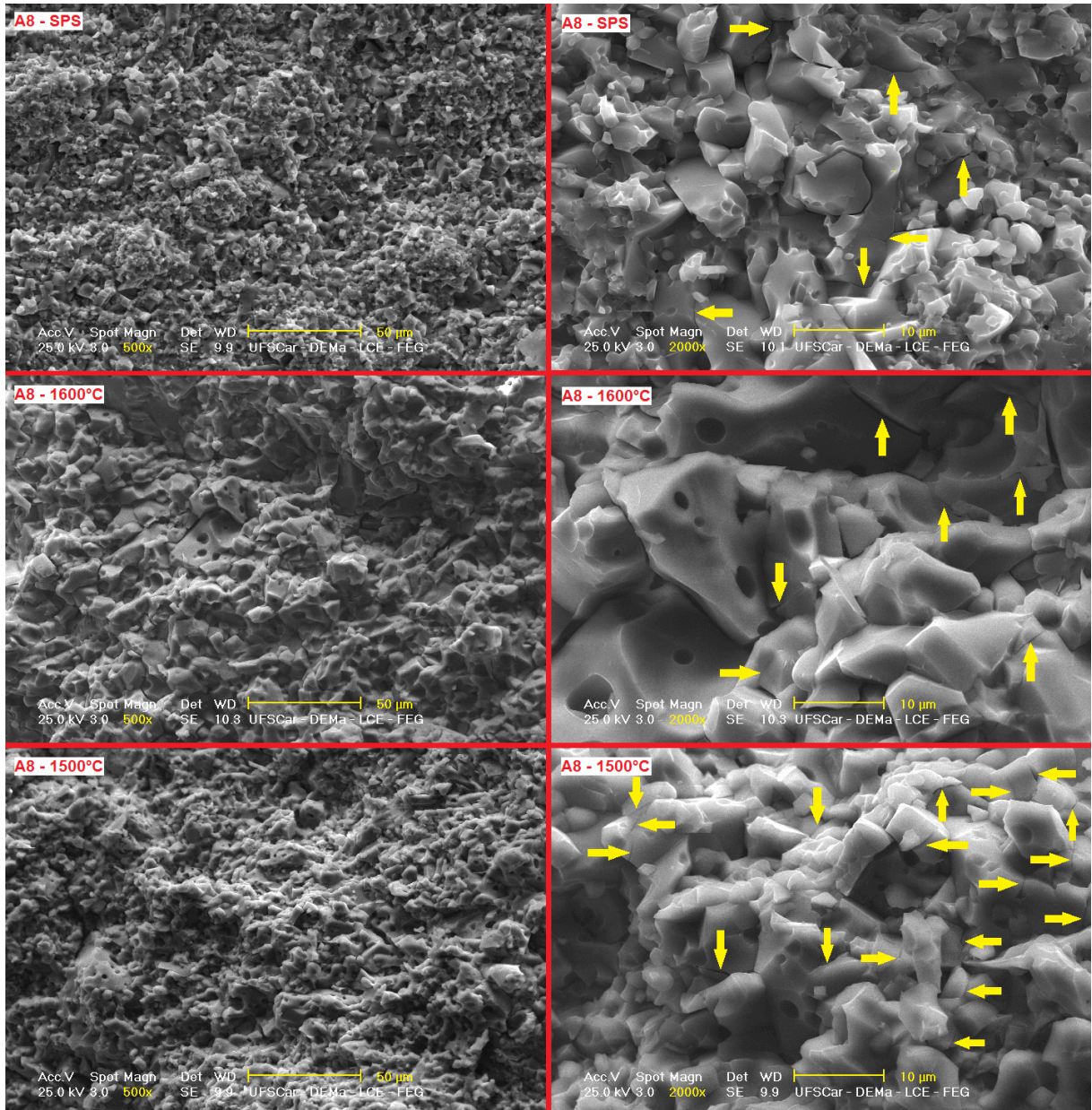


Figura 26 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras A8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

Comportamento semelhante ao da Figura 25 é observado na Figura 26. Cabe salientar o nítido efeito do maior tempo de moagem observado ao comparar essas figuras. Amostras moídas durante 8 horas (A8) apresentaram menor tamanho médio de grãos do que aquelas moídas durante 4 horas (A4). Partindo-se de pós mais

finos, promove-se maior reatividade, favorecendo maior sinterabilidade dos pós moídos durante 8 horas em relação a 4 horas. O efeito de uma microestrutura mais refinada após moagem dos pós durante 8 horas pode ser observado não só nas composições com excesso de alumina (A), mas também nas outras duas composições (T e AT), conforme micrografias a seguir.

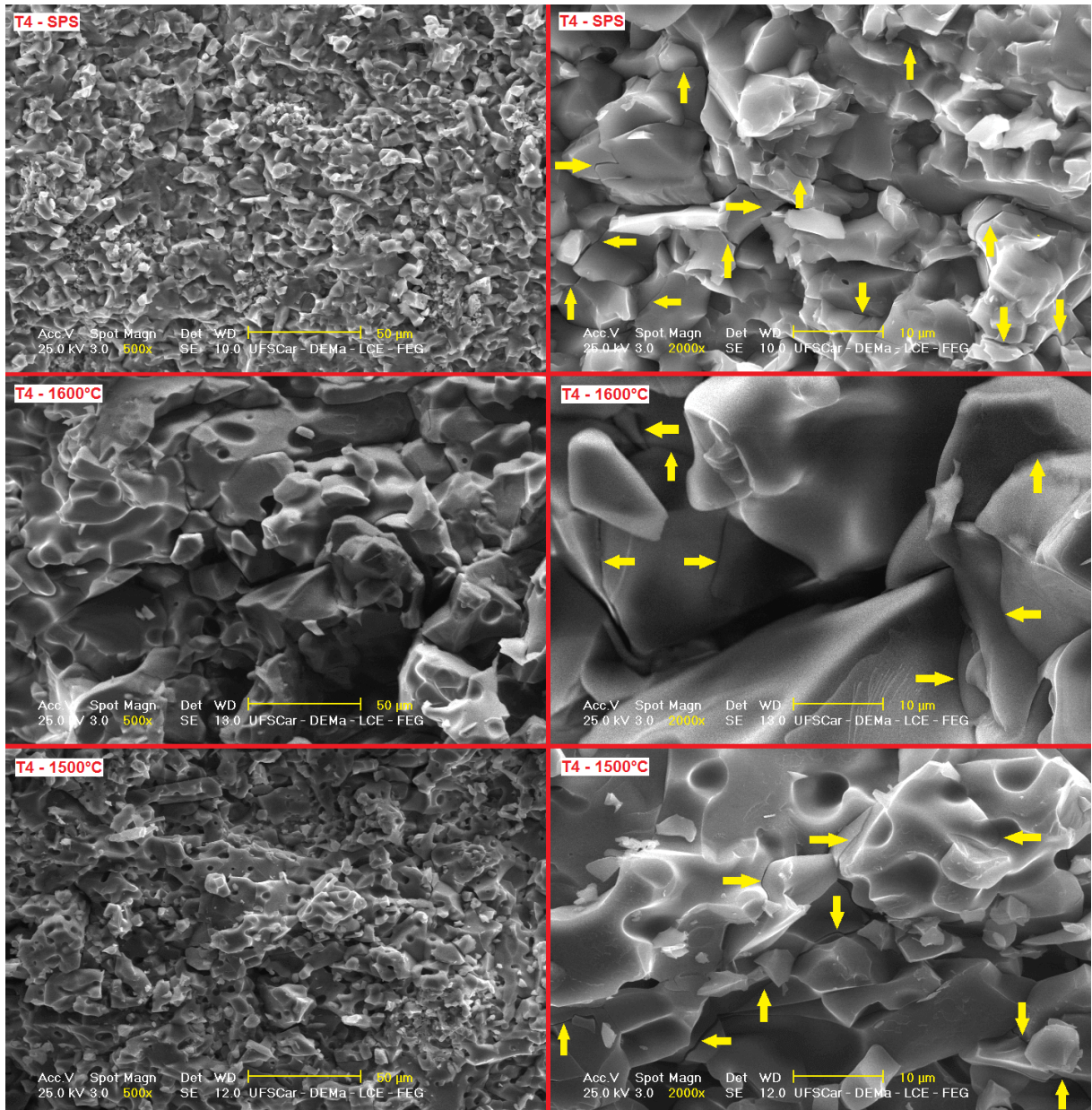


Figura 27 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras T4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

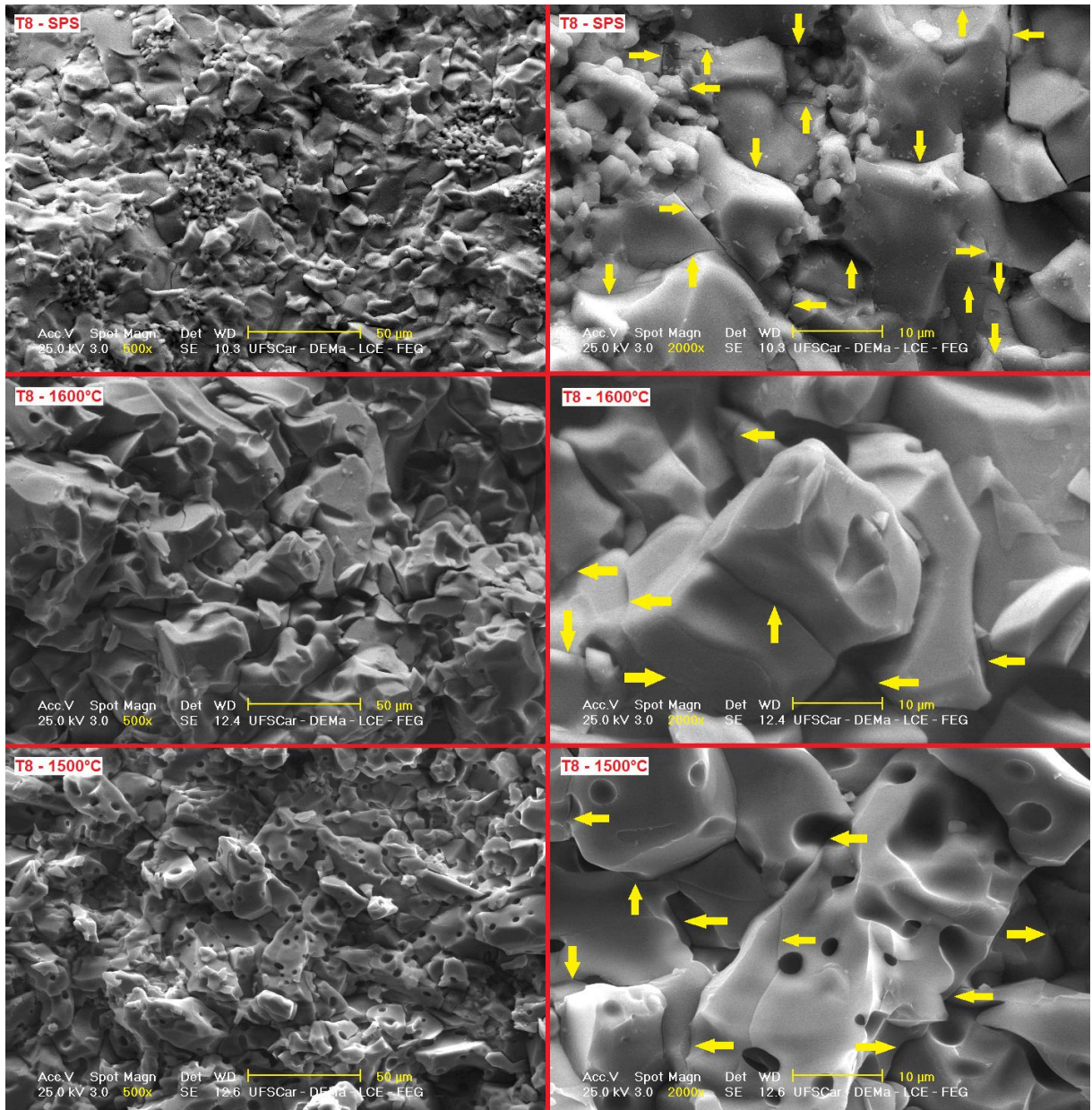


Figura 28 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras T8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

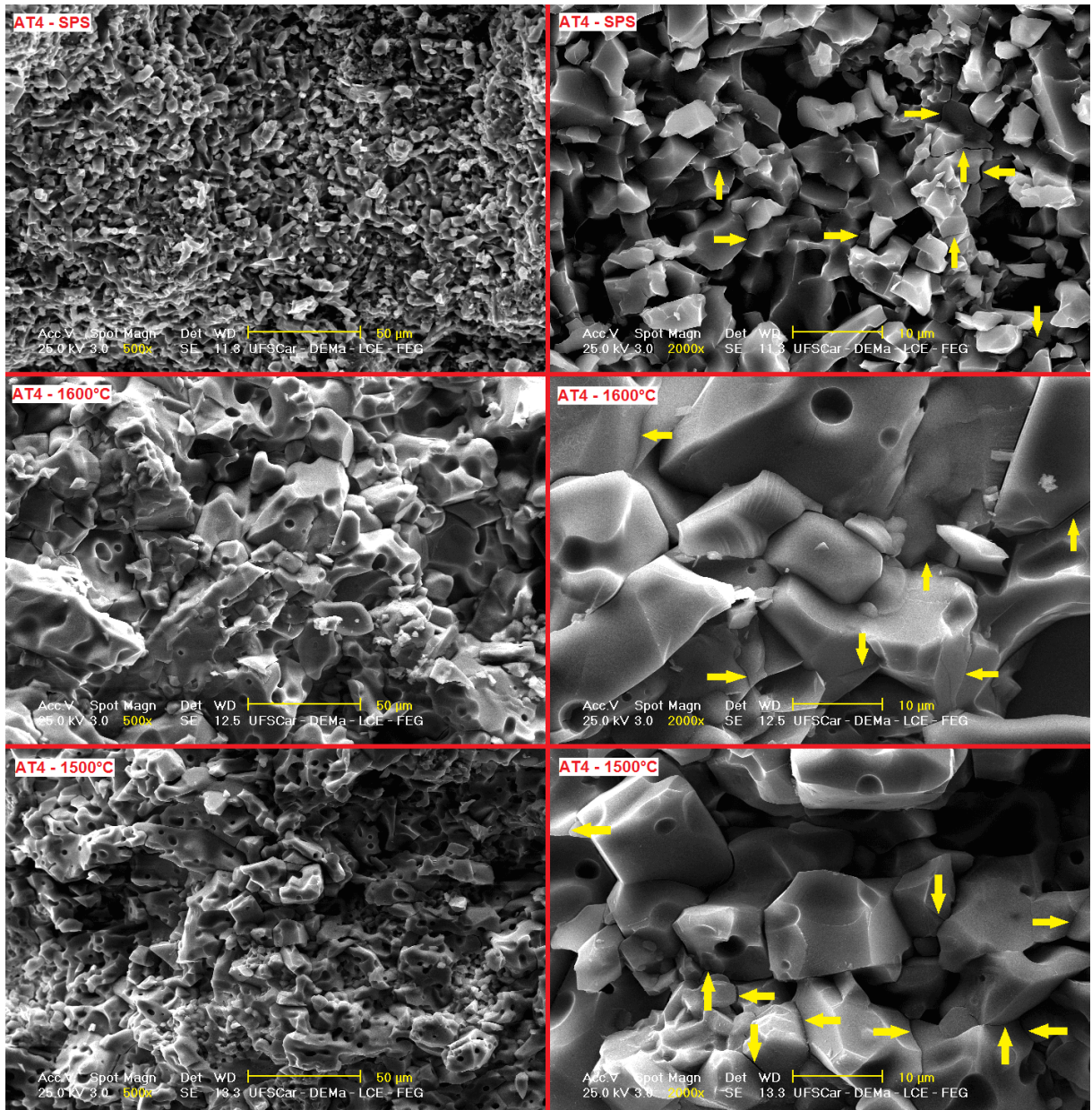


Figura 29 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras AT4 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

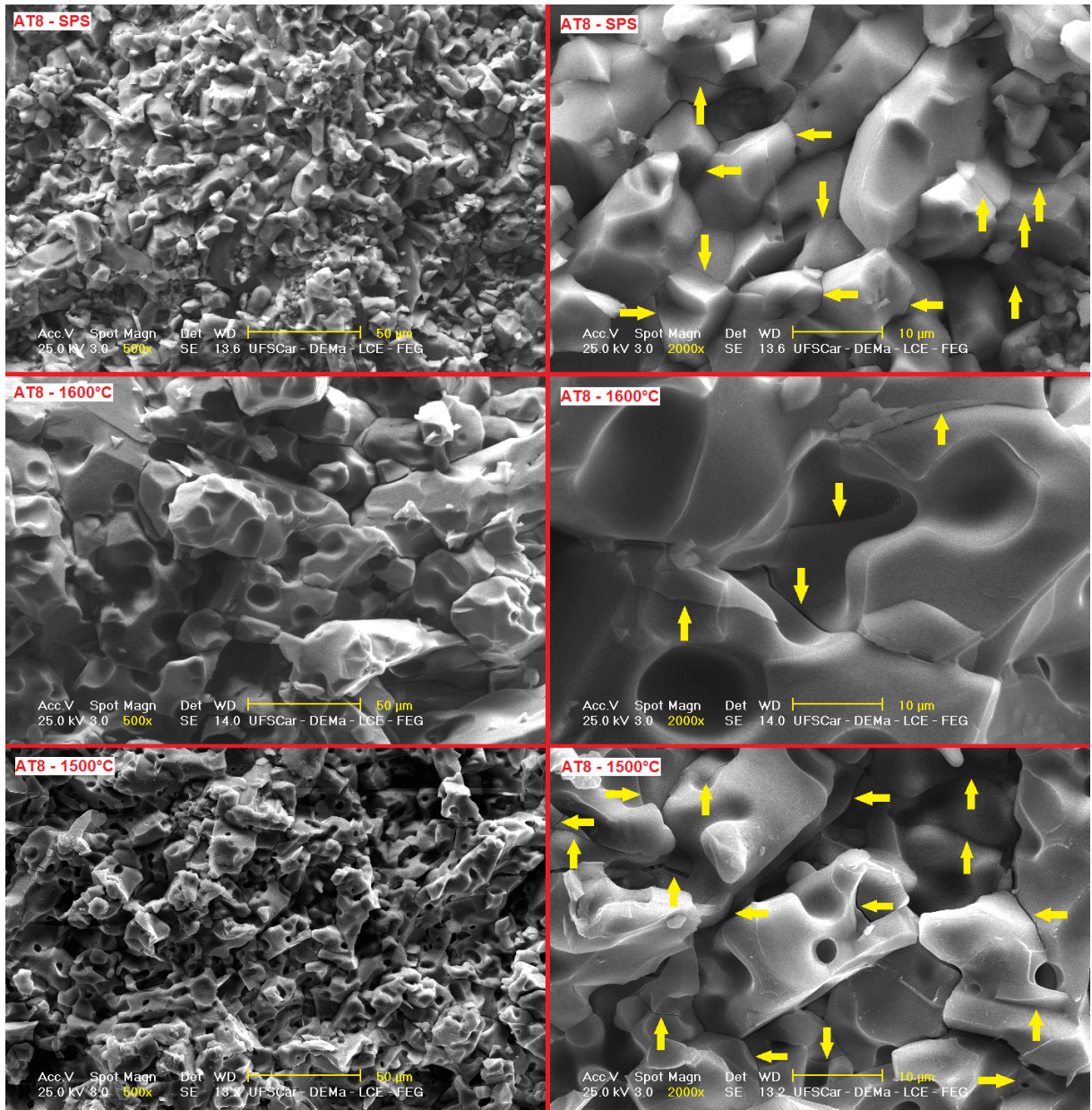


Figura 30 –Imagens da microestrutura de fratura das amostras AT8 sinterizadas por SPS e em forno convencional a 1600°C e a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

De uma forma geral, as imagens das microestruturas evidenciam um crescimento de grãos mais acentuado nas amostras sinterizadas convencionalmente, como já discutido. O rápido aquecimento da técnica SPS dificulta o crescimento dos grãos, favorecendo a retenção de microestruturas mais finas. Esse menor crescimento de grãos exerce influência direta na resistência mecânica do material, como pode ser comprovado pelos resultados mais elevados de microdureza das amostras SPS.

Outro fator que influencia na resistência do material e pode ser observado nas micrografias das amostras é a porosidade. É fácil observar a presença de poros nas microestruturas das amostras sinterizadas convencionalmente. Essa característica também está ligada à taxa de aquecimento da sinterização: no caso das sinterizações tradicionais, o crescimento de grãos mais acentuado acaba por englobar os poros presentes na microestrutura do compacto, conforme pode ser observado nas imagens grãos contendo diversos poros; já na sinterização por SPS como os grãos crescem menos, raramente englobam os poros e estes são fechados principalmente nos contornos de grãos. Dessa forma, a menor porosidade confere maior resistência mecânica às amostras sinterizadas por SPS.

Em todas as amostras, independentemente da técnica de sinterização utilizada, é possível observar a presença de microtrincas; no entanto, considerando a escala das imagens, poucas são as microtrincas maiores que $10\mu\text{m}$, sendo que nas amostras com grãos menores, elas são ainda menores. Nota-se também que as trincas são predominantemente intragranulares com pouquíssima propagação intergranular, o que contribui para que predominem microtrincas menores.

Apesar do microtrincamento (e no caso das amostras sinterizadas convencionalmente, do crescimento de grãos), pode ser constatado que as propriedades finais do material como densificação, porosidade e resistência mecânica estão coerentes com os valores teóricos encontrados em literatura (ARENAS, 2012). Observou-se ainda que as composições com excesso de alumina apresentaram melhores propriedades mecânicas em termos de microdureza, o que pode ser explicado pelos níveis de porosidade sutilmente menores e à presença de maior quantidade de alumina não reagida, o que favorece a maior resistência.

7 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos, ficou evidente a influência da composição e do tempo de moagem nas propriedades das amostras. O maior teor de alumina e o maior tempo de moagem (8 horas) conduziu a uma melhor fragmentação dos pós resultando em menores tamanhos de cristalito em relação às composições com excesso de titânia e moídas por 4 horas. Essa melhor cominuição proporcionou uma maior compactação dos pós a verde, sendo da mesma forma observada maior densificação das peças sinterizadas.

A fragilidade do material a ser moído firmou-se nesse estudo como fator determinante da melhor eficiência de moagem, confirmando a observação de Suryanarayana (2001), já que a alumina possui maior fragilidade e maior tendência à fragmentação com os impactos da moagem.

Embora a maior fragmentação proporcione pós mais reativos, o que associada às energias cinética e térmica da moagem de alta energia, poderia contribuir para a formação da tialita nessa etapa, esse fenômeno não foi observado em nenhum dos casos, demonstrando que a sinterização é imprescindível para a obtenção desse material nas condições empregadas. Apesar disso, a moagem se mostrou eficiente na cominuição dos pós, já que em todas as composições foram obtidos pós com tamanhos de cristalito nanométricos.

Com relação à sinterização pode ser observado que mesmo nas composições equimolares (AT), onde teoricamente não sobraria alumina ou titânia não reagida por se tratar de uma reação equimolar, foi detectada a presença desses óxidos não reagidos além da formação de espinélios de alumínio e de titânio, evidenciando que a obtenção exclusiva de tialita não é possível nas condições adotadas.

A técnica de sinterização também se mostrou determinante nas propriedades físicas e mecânicas finais, de forma que as amostras sinterizadas por SPS em todos os casos apresentaram resultados superiores (menor PA, maior DA, maior microdureza) em relação às amostras sinterizadas convencionalmente. Esses resultados puderam ser comprovados com as micrografias de MEV, onde foi observado um menor crescimento de grãos, que conseqüentemente evitou que poros fossem englobados, de forma que puderam ser fechados.

Não obstante da técnica SPS proporcionar corpos com propriedades superiores, os corpos obtidos por sinterização convencional também apresentaram bons resultados, na maior parte dos casos, próximos aos valores obtidos das amostras SPS, principalmente na análise da densidade aparente e da microdureza. Assim, ao se comparar o custo-benefício da técnica SPS em relação à sinterização convencional, observa-se que ambas possuem potencial para uma exploração científica mais detalhada.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumento dos tempos de moagem de forma a se obter a tendência do comportamento desse sistema de óxidos, principalmente em relação aos tamanhos de cristalito e à reatividade dos pós;
- Emprego de outros tipos de moinhos, como o vibratório (SPEX) por exemplo, que apesar da pouca quantidade de pó que seus vasos permitem utilizar, apresenta uma ótima eficiência de moagem, onde a formação da tialita na moagem pode voltar a ser estudada;
- Aplicação de outras técnicas de sinterização, como a sinterização por microondas, onde o calor é gerado diretamente no interior do material devido à interação das microondas com os átomos e moléculas, possibilitando um aquecimento volumétrico do corpo cerâmico; ou a sinterização em duas etapas (*two steps sintering*), onde o corpo é submetido a um rápido pico de temperatura acima do patamar de sinterização, seguido do resfriamento até a temperatura do patamar, possibilitando boa densificação com baixo crescimento de grãos;
- Além do MgO, diversos trabalhos relatam o uso de outros óxidos como estabilizadores do sistema, como o ZrO_2 e La_2O_3 , de forma que esses compostos podem ser empregados para uma comparação com os resultados obtidos com o MgO.

REFERÊNCIAS

ANSEMI-TAMBIRINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity. **Materials Science and Engineering**, v. 407, p. 24-30, 2005.

ARENAS, de I. B. Reactive sintering of aluminum titanate. In: LAKSHMANAN, A. **Sintering of Ceramics: New Emerging Techniques**. Rijeka: In Tech, 2012, cap. 22, p. 501.

BARBIERI, R. A. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão**. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, UCS, Caxias do Sul, 2011.

BRITO, de F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, n. 23, p. 204-211, 2007.

CALLISTER JR., W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARNEIRO, M. B. **Fabricação de ferramentas de corte em gradação funcional por Spark Plasma Sintering (SPS)**. 2014. 168f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Mecânica de Projeto de Fabricação) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2014.

CESCONETO, F. R. **Efeito da adição de TiO₂ em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para tecnologia de LTCC**. 2013. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, A. M. S.; MIRANDA, J. S.; GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de endentação em pastilhas de metal duro. **Revista Matéria**, v. 14, p. 869-877, 2009.

DUARTE, L. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, p. 3-15, 2003.

FERREIRA, V. **Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$** . 2001. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, USP, 2001.

GUILLON, O. et al. Field-Assisted Sintering technology/Spark Plasma Sintering: mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, v.16, p. 830-849, 2014.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: Wiley, 1976.

LEITE, D. W. **Obtenção do cermet Ni-ZrO_2 por moagem de alta energia**. 2010. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, 2012.

LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, Boca Raton: CRC Press, 2004.

MELO, de J. V. S. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar**. 2011. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2011.

MORGADO JR., E. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. 2007. 186f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2007.

PALMEIRA, A. A. **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado em Y_2O_3** . 2012. 165f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, USP, Lorena, 2012.

PANDOLFELLI, V. C.; VARELLA, J. A.; LONGO, E. Formação de titanato de alumínio por relação de estado sólido de titânia e alumina e seu reforço por zircônia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 7. 1986. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 1986. p. 403-407.

PINTO, G. B. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co.** 2008. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2008.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

SANTOS, S. A. S. **Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al_2O_3 - Y_2O_3 .** 2011. 131f. Dissertação: (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, 2011.

SEBAYANG, D. et al. preparation of nanocrystalline γ -alumina using ultrasonic technique. **Advanced Materials Research.** v. 129-131, p. 1034-1038, 2010.

SHEN, Z. et al. Spark plasma sintering of alumina. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 85, n. 8, p. 1921-1927, 2002.

SILVA, A. G. P.; ALVES JR., C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. WC-Ni. **Cerâmica,** v. 44, p. 171-176, 1998.

SILVA, A. R. et al. Preparation of thin films using freeze drier alumina. **Brazilian Journal of Physics,** v. 39, p. 236-238, 2009.

SILVA, M. G. **Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha.** 2012. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2012.

SKALA, R. D.; LI, D.; LOW, I. M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. **Journal of European Ceramic Society,** v. 29, p. 67-75, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de Análisis Instrumental.** 5. ed. Madrid: Mc Graw Hill, 1998.

SOPRANO, V. **Estudo de parâmetros para ensaios de microdureza em amálgama de prata, resina composta, dentina e esmalte bovinos**. 2007. 140f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2007.

STANCIU, L. et al. Influence of powder precursors on reaction sintering of Al_2TiO_5 . **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1259-1262, 2004.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Material Science**, v. 26, p. 1-184. 2001.

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Revista Matéria**, v. 15, p. 88-95, 2010.

TROMBINI, V. et al. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. **Cerâmica**, v. 57, p. 416-421, 2011.

TROMBINI, V. et al. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de Al_2O_3 - ZrO_2 . **Cerâmica**, v. 53, p. 62-67, 2007.

UEHARA, J. L. H. S. **Estudo de materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e carbeto de nióbio (NbC) obtidos por diferentes técnicas de sinterização**. 2015. 124f. Dissertação: (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2015.

VENANCIO, C. G. **Parâmetros relevantes no processamento do titanato de alumínio ($\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$) obtido pela dopagem de pós de alumina e rutilo com resinas poliméricas contendo diferentes cátions**. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2009.

WUÓ, R. P. S. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol**. 2010. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, USP, Lorena, 2010.

ZACCARON, A. et al. Incorporação de chamote na massa de cerâmica vermelha como valorização do resíduo. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 33-39, 2014.

ZHANG, X. et al. Nanocrystalline γ -alumina and α -alumina from boehmite nanoflakes. In: International Congress on Ceramics, Global Roadmap for Ceramics, ICC2, 2., **Proceedings**, p. 6, Verona, Italy, 2008.

ZIMMER, A. **A influência da aspensão térmica por plasma e suas altas taxas de resfriamento na cristalinidade de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$** . 2009. 105f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

APÊNDICE A – Difractogramas das amostras sinterizadas utilizados para identificação de fases através do software *Match! 2*

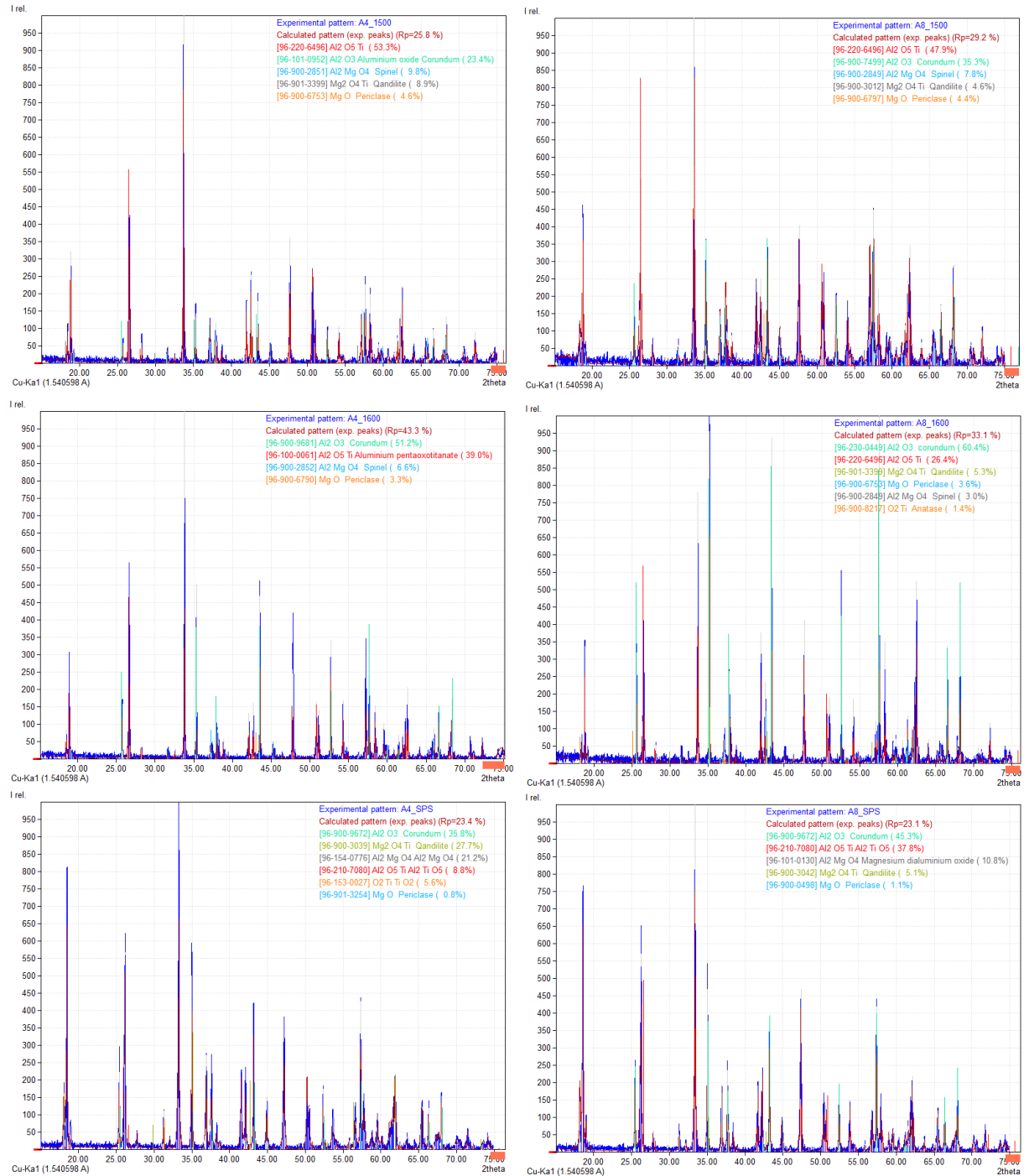


Figura 31 – Difractogramas das amostras A sinterizadas.
Fonte: Próprio autor.

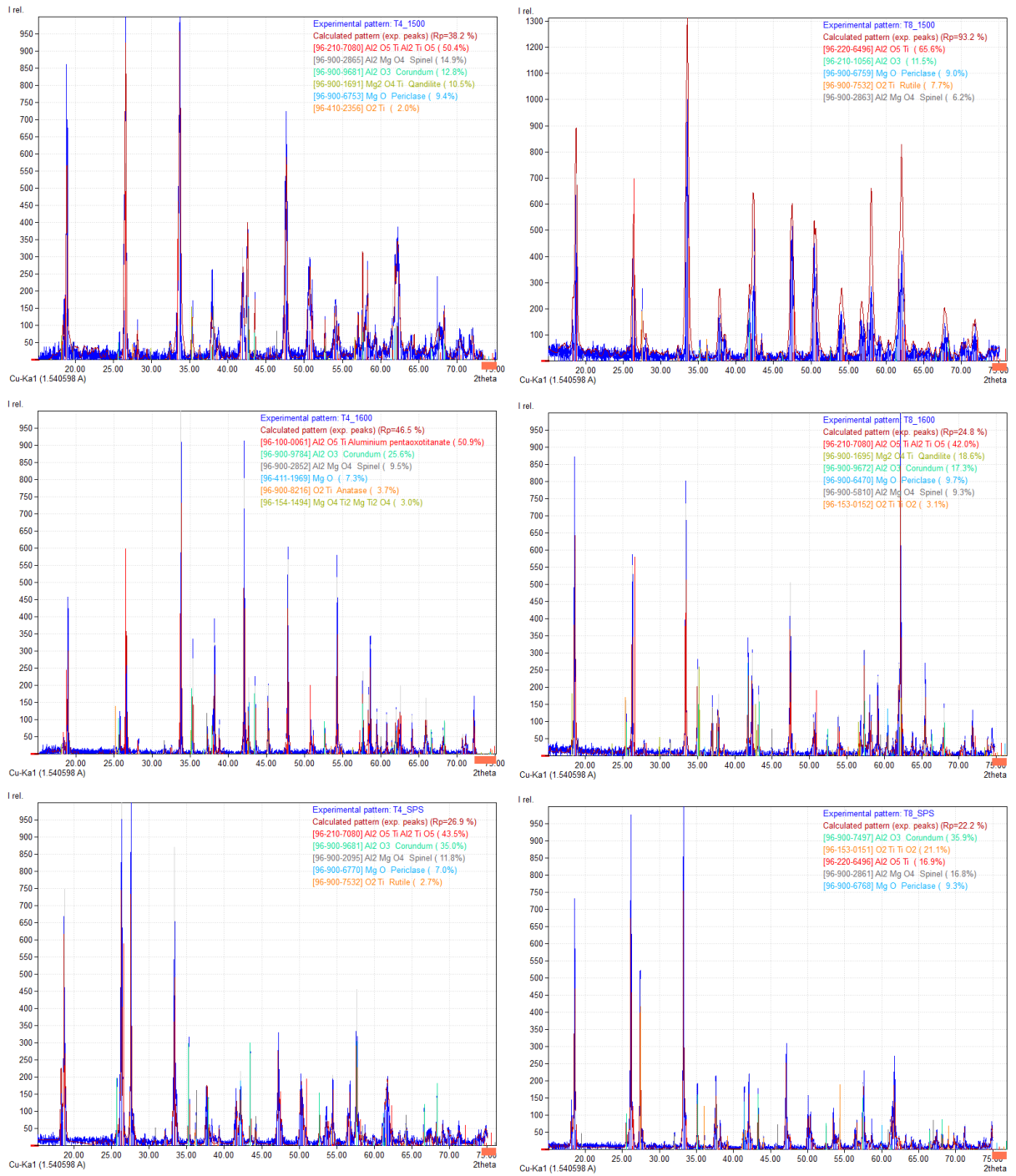


Figura 32 – Difratoigramas das amostras T sinterizadas.
Fonte: Próprio autor.

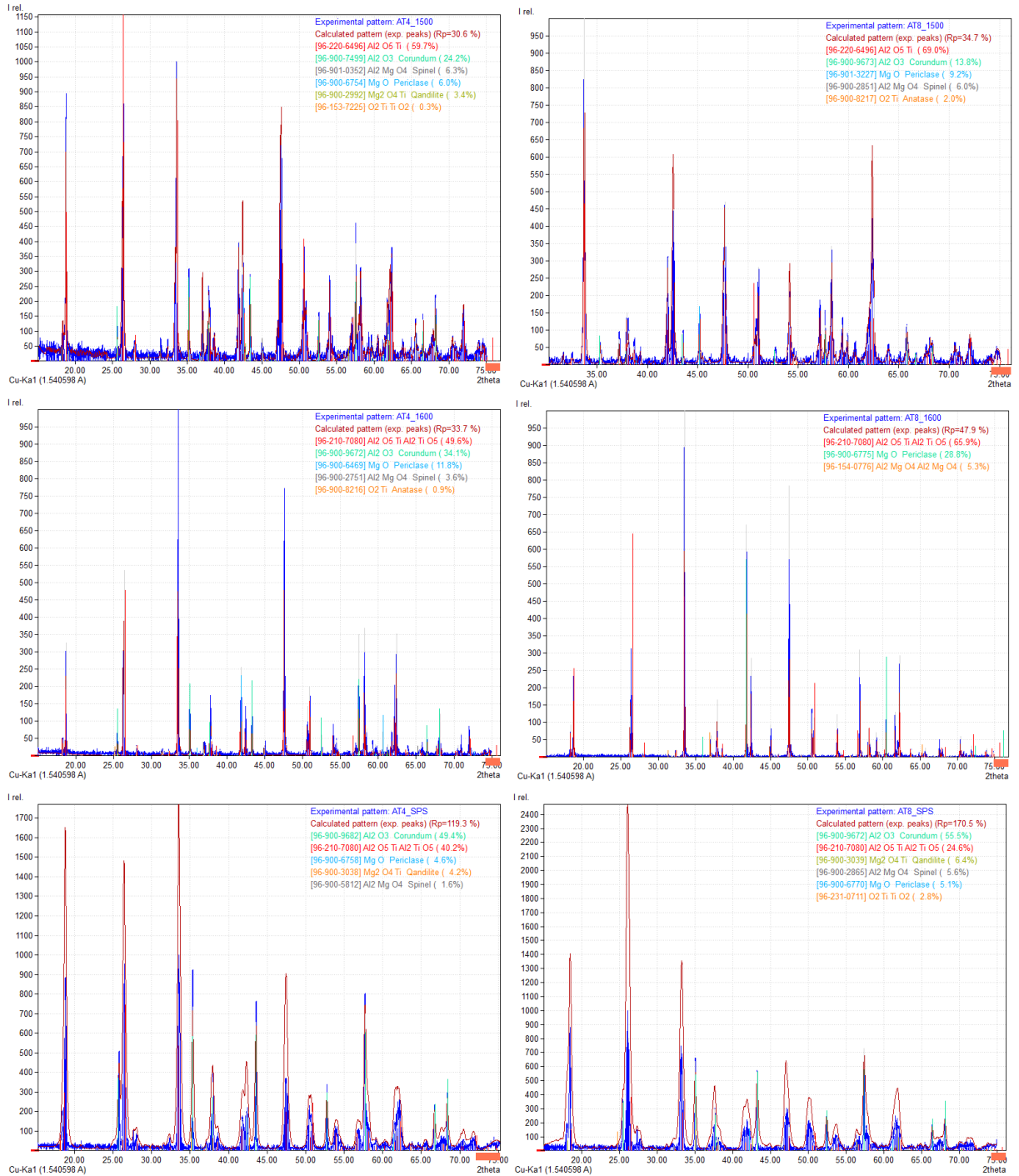


Figura 33 – Difractogramas das amostras AT sinterizadas.

Fonte: Próprio autor.