

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL  
*CAMPUS POÇOS DE CALDAS - MG*

**ELIAS JOSÉ MIRANDA**

**PÓS NANOMÉTRICOS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA  
UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DE TIALITA: CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL**

Poços de Caldas/MG  
2016

**ELIAS JOSÉ MIRANDA**

**PÓS NANOMÉTRICOS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA  
UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DE TIALITA: CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: materiais e compósitos cerâmicos.

Orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli.

Co-orientadora: Carolina Del Roveri

Poços de Caldas/MG

2016

M672p Miranda, Elias José.

Pós nanométricos obtidos por moagem de alta energia utilizados para a obtenção de tialita: caracterização física, mecânica e microestrutural / Elias José Miranda. – Poços de Caldas, 2016.

91 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. Alumina. 3. Dióxido de titânio. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD: 620.11

**ELIAS JOSÉ MIRANDA**

**PÓS NANOMÉTRICOS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA  
UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DE TIALITA: CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG). Área de concentração: materiais e compósitos cerâmicos.

Aprovado em: 29 de Julho de 2016.

Professora: Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: UNIFAL - MG

Assinatura:

Professor: Dra. Fabia Castro Cassanjes

Instituição: UNIFAL - MG

Assinatura:

Professora: Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo

Instituição: USP – Pirassununga

Assinatura:

Dedico este trabalho à minha família, amigos e namorada.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por tudo o que foi realizado neste trabalho e também pela oportunidade de trabalhar com pessoas maravilhosas as quais contribuíram muito para o meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço minha orientadora Sylma Carvalho Maestrelli em especial, por todos os ensinamentos e dedicação. Por ter sido de fato uma motivadora sempre numa atmosfera de bom humor e amizade.

À minha coorientadora Carolina Del Roveri pelas valiosas contribuições no trabalho.

Agradeço a UNIFAL-MG pela oportunidade de desenvolver este trabalho, em especial a todos os professores e técnicos da universidade que de uma forma ou de outra ajudaram no desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço também o apoio da Alcoa Alumínio S/A, em especial ao Edson Reis pelo suporte durante todo este período e ao Júlio Carvalho pela orientação nos processos de queima das amostras e experiências compartilhadas.

À USP de Pirassununga, em especial a Profa. Dra. Eliria Pallone pela ajuda com os ensaios de resistência mecânica.

Agradeço aos amigos Gabriel Lago, Raphael Faleiros e André Toledo por toda a ajuda na realização deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e também pela solicitude que sempre apresentaram em contribuir.

Agradeço também à minha família. Aos meus pais José Alves Miranda e Maria Marcia Marques Miranda, às minhas irmãs e sobrinhos, pela motivação e apoio de sempre.

Enfim agradeço a todos os meus amigos em especial aos do grupo JOC e à minha namorada Geisiani Maira que sempre me apoiaram com palavras de motivação, conforto e orações.

*“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo  
para a vitória é o desejo de vencer.”*

(Mahatma Gandhi)

## RESUMO

A Tialita ( $\beta$ -  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) apresenta elevada resistência ao choque térmico, alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica linear reversível ( $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}} \approx 1,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), baixa condutividade térmica, além de boa resistência ao ataque por banhos metálicos. Devido a estas características, ela apresenta um alto potencial no setor de refratários, para aplica es em indústrias de fundi o e automotiva, tubos de prote o de termopares em banhos de metais não ferrosos, cadinhos, entre outros. Todavia, a tialita apresenta dois problemas críticos: a decomposi o eutetóide em seus óxidos precursores na faixa de 750 a 1300 C e a forma o de trincas em sua matriz durante o resfriamento após a sinteriza o devido   sua elevada anisotropia, comprometendo a resistência mecânica do produto. De acordo com a literatura, a microestrutura final obtida em peças de tialita através de processamento cerâmico convencional (com tamanho de grãos maiores que 2 m crons) não consegue impedir o problema do microtrincamento, com conseqüente fragiliza o do produto. Através da moagem de alta energia (MAE)   possível obter pós ultrafinos, com grãos de dimensões nanométricas, além de uma elevada homogeneidade na mistura e microestrutura refinada. Nesse trabalho foi investigada a obten o de tialita variando-se a propor o de  $\text{TiO}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 45:45, 55:35 e 35:55 em peso, utilizando 10% em peso de óxido de magnésio como aditivo. Após moídos a úmido por quatro e oito horas via MAE (moagem de alta energia), os p s foram caracterizados por difrac o de Raios X, não sendo observada a forma o de tialita. Pastilhas foram compactadas através de prensagem uniaxial e sinterizadas a 1500 C (2 e 4 horas); a difrac o de Raios X foi novamente utilizada, onde foi confirmada a forma o de tialita em todas as composi es e condi es de queima avaliadas, sendo ainda identificado em todos os casos a presença de alumina e titânia. Medidas de densidade a verde comprovaram a influência do tempo de moagem na densidade dos corpos, tendo estas medidas variado de 2,25 g/cm<sup>3</sup> para as amostras com equimolares em alumina e titânia moídas durante 4 horas até 2,41 g/cm<sup>3</sup> para as amostras com excesso de titânia moídas durante 8 horas. Quanto maior o tempo de queima e de moagem, menor a porosidade encontrada, os maiores valores foram encontrados para a composi o AT, que apresentaram porosidade entre 12 a 14%; já os melhores resultados foram obtidos para composi o com excesso de titânia (5,54% de porosidade). Os valores de retra o ficaram muito próximos, em torno de 10% para a maioria das amostras. Para a caracteriza o mecânica e microestrutural dos corpos queimados foram realizados ainda os ensaios de compressão diametral e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. No que concerne a resistência mecânica, os resultados mostraram o efeito positivo da moagem, onde foi observado que quanto maior o tempo de moagem, maior a resistência   compressão diametral, sendo que as amostras com excesso de titânia apresentaram os melhores resultados, chegando a 9,31 MPa, enquanto que as amostras AT não ultrapassaram 4,88 MPa. As amostras com maior teor de titânia foram as que apresentaram também microestrutura mais refinada, com tamanho de gr os de até 1  m.

**Palavras-chave:** Tialita. Moagem de alta energia. Alumina. Titânia. Nanomateriais.



## ABSTRACT

The Tialite ( $\beta$ -  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) has an excellent thermal shock resistance, high melting point, very low coefficient of reversible linear thermal expansion ( $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}} \approx 1,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), low thermal conductivity, as well as good resistance to attack by molten metal. Due to these technical features, this material has good potential for application concerning refractory segments such as applications in the foundry and automotive industries, thermocouples for non-ferrous, metal baths, and crucibles, among others. However, the tialite presents two critical issues: 1). It decomposes, giving rise to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  and titanium oxide (rutile) by a eutectoid reaction at temperatures between 750 a 1300°C and 2). The expansion crystal structure anisotropy, that promotes the low thermal expansion coefficients, provokes micro cracking, affecting the product's mechanical strength. These two issues impact, the final tialite microstructure obtained by the conventional ceramic processing (that has grain size larger than 2 micros) demonstrating that it cannot avoid a micro cracking problem, resulting in the consequential weakening of the product. Through the High Energy Milling or Mechanical Alloying (MA), it is possible to obtain ultrafine powders, grains with nanometric dimensions, as well as a high homogeneity in the mixture and refined microstructure. In this study, it was investigated different ways to obtain tialite by varying the ratio of  $\text{TiO}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 45:45, 55:35 and 35:55 molar weight, using 10% molar weight of magnesium oxide as additive. After wet milling for four and eight hours, using high energy milling, the powders were characterized by X-ray diffraction, tialite's formation was not being observed. Tablets were compacted by uniaxial pressing and sintered at 1500°C (2 and 4 hours); X-ray diffraction was used again, which confirmed tialita formation in all compositions. Evaluation of the firing conditions also been identified in all cases the presence of alumina and titanium oxide. Density measurements showed the influence of milling time on the density of the green samples, where density measurements varied from 2.25 g/cm<sup>3</sup> for samples with equimolar alumina and titania milled for 4 hours until 2.41 g/cm<sup>3</sup> for samples with greater titania content milled for 8 hours. For longer sintering and milling time, it results in lower porosity results, the higher porosity results were related the samples named AT, which showed porosity between 12 and 14%; on the other hand, good results were achieved for samples with greater titania content (5.54% of porosity). The diametrical shrinkage results were really similar for all samples, it were around 10% for the most samples. Mechanical and micro structural characterization of burned samples were also carried out, as well as, the diametrical compression tests and scanning electron microscopy, respectively. Concerning mechanical strength, the results showed the positive effects of milling time, where the, tests showed, the longer the milling time, the greater the resistance encountered in diametric compression, where samples with greater titania content demonstrated the highest resistance, achieved 9.31 MPA, while the samples AT didn't achieve more than 4.88MPa. The samples with greater titania content also demonstrated more refined microstructure with grain size of 1  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** Tialite. High energy milling. Alumina. Titania. Nanomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas do (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookita. ....	21
Figura 2 - Diagrama de Fases $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$ . ....	23
Figura 3 - Curva Tensão versus Deformação para amostra sem aditivo, com $\text{MgO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	24
Figura 4 - Representação das formas de impacto durante a MAE: Formação de compactos a .....	26
Figura 5 - Moinho SPEX. ....	28
Figura 6 - Moinho do tipo planetário. ....	29
Figura 7 - Representação esquemática do movimento das esferas no interior do cadinho de.....	29
Figura 8 - Difractogramas dos pós $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ obtidos após moagem de alta energia. .	32
Figura 9 - Esquematização da fase inicial da sinterização. ....	34
Figura 10 - Estágios de sinterização por fase sólida. ....	35
Figura 11 - Representação de um gráfico de Rietveld obtido durante um refinamento. ....	38
Figura 12 - Representação gráfica da obtenção do difratograma calculado por Rietveld.....	39
Figura 13 - Forno utilizado para a sinterização das amostras. ....	40
Figura 14 - Ciclo de Queima utilizados para a sinterização dos corpos de prova. ...	41
Figura 15 - Critério de codificação das amostras. ....	42
Figura 16 - Equipamento utilizado para medir microdureza. ....	43
Figura 17 - Máquina utilizada no ensaio de compressão diametral.....	44
Figura 18 - Tamanho médio de cristalitos para $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{MgO}$ para cada composição .....	47
Figura 19 - Valores de densidade à verde das amostras investigadas. ....	48
Figura 20 - Valores médios de densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) obtidos em função das condições .....	50
Figura 21 - Valores médios de porosidade aparente (%) obtidos em função das condições de .....	52
Figura 22 - Valores médios da Retração Diametral de Queima (RDQ) obtidos em função das.....	53

Figura 23 - RCD para as composições queimadas à 1500 <sup>o</sup> C em 2 e 4 horas.....	55
Figura 24 - Relação experimental entre Resistência Mecânica (RCD) vs Porosidade .....	56
Figura 25 - Difratoograma da amostra A4A2 (com excesso de alumina, 4h de moagem). ....	59
Figura 26 - Difratoograma da amostra A8A2 (excesso de alumina, 8 horas de moagem). ....	59
Figura 27 - Difratoograma da amostra AT4A2 (proporções equimolares de alumina e titânia,.....	60
Figura 28 - Difratoograma da amostra AT8A2 (proporções equimolares de alumina e titânia,.....	60
Figura 29 - Difratoograma da amostra T4A2 (excesso de titânia, 4 horas de moagem). .....	61
Figura 30 - Difratoograma da amostra T8A2 (excesso de titânia, 8 horas de moagem). .....	61
Figura 31 - MEV das amostras com uma magnificação de 500 vezes: .....	64
Figura 32 - MEV das amostras com uma magnificação de duas mil vezes: .....	65
Figura 33 - Frequências de Distribuição do Tamanho de Grão obtidas através das imagens.....	66
Figura 34 - Microanálise (EDS) da amostra A4A2: .....	68
Figura 35 - Microanálise (EDS) da amostra A4A2 - outra região com grão maior....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da alumina. ....	20
Tabela 2 - Área superficial específica em função do tempo de moagem dos pós de $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .....	32
Tabela 3 - Tipos e mecanismos de sinterização. ....	33
Tabela 4 - Composições estudadas e processamento respectivo .....	41
Tabela 5 - Fichas cristalográficas do software Pearson's Crystal Data. ....	43
Tabela 6 - Tamanho médio de cristalitos (nm) para $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{MgO}$ para cada composição estudada. ....	46
Tabela 7 - Densidade a verde ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) das composições investigadas .....	48
Tabela 8 - Codificação das amostras em função da temperatura e tempo de queima. ....	49
Tabela 9 - Valores médios de densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) após a queima. ....	50
Tabela 10 - Valores médios de porosidade aparente (%) após queima. ....	52
Tabela 11 - Valores médios da Retração Diametral de Queima.(%).....	53
Tabela 12 - Valores médios de resistência à compressão diametral (RCD), em MPa, para as composições investigadas.....	55
Tabela 13 - Fases formadas depois da queima dos corpos de prova.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$	- Coeficiente de expansão térmica linear reversível;
$\chi^2$	- Chi Quadrado;
$\text{Al}_2\text{O}_3$	- Óxido de Alumínio / Alumina;
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	- Titanato de Alumínio
<b>BET</b>	- <i>Brunauer, Emmett and Teller</i> – Técnica de fisissorção de Nitrogênio;
<b>CaO</b>	- Óxido de Cálcio;
<b>CIF</b>	- <i>Crystallographic Information File</i> ;
<b>DA</b>	- Densidade Aparente;
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	- Óxido de Ferro;
<b>FWHM</b>	- <i>Full Width at Half Maximum</i> - Largura a Meia Altura;
$\text{La}_2\text{O}_3$	- Óxido de Lantânio
<b>MAE</b>	- Moagem de Alta Energia;
<b>MEV</b>	- Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MgO</b>	- Óxido de Magnésio / Magnésia;
$\text{MgTi}_2\text{O}_5$	- Titanato de Magnésio;
<b>MR</b>	- Método de Rietveld;
<b>nm</b>	- Nanômetro;
<b>PA</b>	- Porosidade Aparente;
<b>PF</b>	- Perda ao Fogo;
<b>RCD</b>	- Resistência à Compressão Diametral;
<b>RDQ</b>	- Retração Diametral de Queima;
$\text{SiO}_2$	- Óxido de Silício/Sílica;
<b>TEM</b>	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
$\text{TiO}_2$	- Óxido de Titânio / Titânia;
$\mu\text{m}$	- Microns;

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1</b>	<b>Alumina</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2</b>	<b>Dióxido de titânio</b> .....	<b>20</b>
<b>4.3</b>	<b>Titanato de Alumínio</b> .....	<b>21</b>
<b>4.4</b>	<b>Estabilizadores de fase</b> .....	<b>24</b>
<b>4.5</b>	<b>Moagem de Alta Energia (MAE)</b> .....	<b>25</b>
<b>4.6</b>	<b>Processamento de <math>Al_2TiO_5</math> através de MAE</b> .....	<b>30</b>
<b>4.6</b>	<b>Sinterização</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
<b>5.1</b>	<b>Matérias primas</b> .....	<b>35</b>
<b>5.2</b>	<b>Equipamentos para caracterização e ensaios</b> .....	<b>36</b>
<b>5.3</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	<b>37</b>
<i>5.3.1</i>	<i>Cálculo dos tamanhos de cristalito</i> .....	<i>37</i>
<i>5.3.2</i>	<i>Conformação e queima</i> .....	<i>40</i>
<i>5.3.3</i>	<i>Identificação das fases</i> .....	<i>42</i>
<i>5.3.4</i>	<i>Ensaio mecânicos</i> .....	<i>43</i>
<i>5.3.5</i>	<i>Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	<i>44</i>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>6.1</b>	<b>Cálculo do tamanho de cristalito</b> .....	<b>46</b>
<b>6.2</b>	<b>Caracterização dos corpos de prova a verde</b> .....	<b>48</b>
<b>6.3</b>	<b>Caracterização dos corpos de prova após sinterização</b> .....	<b>49</b>
<b>6.4</b>	<b>Ensaio Mecânicos</b> .....	<b>54</b>
<i>6.4.1</i>	<i>Compressão Diametral</i> .....	<i>54</i>
<i>6.4.2</i>	<i>Compressão Diametral</i> .....	<i>54</i>
<b>6.5</b>	<b>Difração de Raios X</b> .....	<b>58</b>

<b>6.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>75</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>86</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, os seres humanos já se preocupavam com os materiais, produtos manufaturados que eles mesmos faziam utilizando matérias-primas como a argila, calcário entre outros. Ainda nos dias atuais, grandes são as preocupações com os materiais que são comprados e produzidos em relação às suas características e finalidades de uso, como materiais duros, quimicamente resistentes, mecanicamente resistentes e assim por diante. Com o avanço da tecnologia e com o desenvolvimento de novas técnicas de sintetização de materiais, houve uma grande evolução dos materiais em relação às propriedades e aplicações decorrentes (VENANCIO, 2009).

Materiais cerâmicos são conhecidos pelas suas propriedades como a alta dureza, alta resistência mecânica à compressão, refratariedade, baixa condutividade térmica e elétrica entre outras. A tialita ou beta titanato de alumínio destaca-se pelo seu baixo coeficiente de expansão térmica linear reversível ( $\alpha_{25-1000^{\circ}\text{C}} = 0,5 \text{ a } 1,0 \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$ ), alto ponto de fusão ( $1860^{\circ}\text{C}$ ), baixa molhabilidade por metais não ferrosos (notadamente por alumínio) e baixa condutividade térmica ( $K_{25-1000^{\circ}\text{C}} = 0,9 - 1,5\text{W/m}^{\circ}\text{K}$ ). Essas propriedades fazem com que a tialita tenha um grande potencial de aplicações refratárias e termomecânicas especiais (VENANCIO, 2009).

Atualmente, o titanato de alumínio tem sido utilizado em diversas aplicações para modificações de composição em cadiños, tubos de escoamento para ligas fundidas, peças para motores de combustão; porém, algumas aplicações deste material ficam restritas devido a problemas microestruturais desta cerâmica que precisam ser contornados.

O primeiro problema refere-se à baixa resistência mecânica do material, que ocorre devido à sua elevada anisotropia no coeficiente de expansão térmica reversível. Quando o material é sinterizado, ocorre um microtrincamento intenso no resfriamento, proporcionando à tialita uma elevada resistência ao choque térmico; porém, o microtrincamento faz com que o material se torne fraco sob o ponto de vista mecânico, devido à maior porosidade (ISHITSUKA, 1987).

O segundo problema está relacionado à estabilidade termodinâmica do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , onde o mesmo apresenta uma reação eutetóide na faixa de  $750 \text{ a } 1300^{\circ}\text{C}$ , acarretando a decomposição do produto em seus precursores (VENANCIO, 2009).



Em relação ao problema do intenso microtrincamento da fase, o efeito deletério da anisotropia pode, em princípio, ser contornado através do controle microestrutural, mantendo-se o tamanho de grão abaixo de um tamanho crítico, na faixa de 1 a 3 microns. Dessa forma, a moagem de alta energia apresenta-se como uma alternativa a fim de se obter uma microestrutura mais refinada.

Assim, a sinterização com temperatura e tempos otimizados, a partir de nanopós, é a mais indicada no sentido de minimizar o problema. Quanto à estabilidade da fase, esta tem sido conseguida através de adição de alguns óxidos como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  na massa cerâmica; estes óxidos podem conferir à tialita formada uma boa estabilidade química, além de possuírem a particularidade de ancorar as partículas de alumina e titânia, dificultando a mobilidade de contorno de grãos, impedindo o seu crescimento (ALECU, 2007; PEREIRA et al., 1993).

## **2 OBJETIVOS**

Nesta dissertação de mestrado buscou-se obter Tialita ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) através da sinterização, partindo-se de seus óxidos precursores, alumina e óxido de titânio, além de MgO como estabilizador da fase, em escala manométrica, moídos através da moagem de alta energia (MAE). O trabalho visou ainda avaliar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compostos obtidos para aplicação em refratários.

### **2.1 Objetivos Específicos**

Estudar a influência do tempo de moagem e o tempo de queima nas propriedades físicas (densidade e porosidade aparente, retração linear), mecânicas (resistência à compressão diametral) e microestruturais (microscopia eletrônica) nas diferentes composições (excesso de alumina; excesso de titânia e amostras com quantidade equimolares dos precursores).

### 3 JUSTIFICATIVA

A tialita apresenta uma série de características que a torna interessante em termos de utilização na indústria refratária.

O beta titanato de alumínio apresenta, todavia, dois problemas: a decomposição eutetóide nos óxidos precursores na faixa de 750 a 1300°C, caso não seja feita a estabilização da fase através da adição de óxidos específicos e o fato de sua estrutura cristalina ser ortorrômbica, com coeficiente de expansão térmica dado por:  $\alpha_a=11,8 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ;  $\alpha_b=19,4 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  e  $\alpha_c=2-6 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ . Essas diferenças nos coeficientes são responsáveis pelo microtrincamento dos grãos (ZIMMER, 2009).

A formação de microtrincas também é associada com o tamanho de grãos obtidos a partir da sinterização dos pós de tialita. Muitas pesquisas foram e têm sido publicadas no sentido de se conseguir a estabilização da fase; entretanto, pouco material bibliográfico é encontrado em se tratando do microtrincamento causado pelo tamanho de grãos na microestrutura final do produto. Assim, esse trabalho justifica-se pela utilização da moagem de alta energia (MAE), visando a obtenção de tialita com microestrutura mais refinada – em escala nanométrica – permitindo o aumento na resistência mecânica do produto, sem detrimento da resistência ao choque térmico, características essenciais para aplicação na indústria refratária.

Sinterização convencional foi utilizada na obtenção de tialita. A temperatura de sinterização foi fixada em 1500°C, variando-se o tempo de sinterização em 2 e 4 horas a fim de se observar o efeito deste nas propriedades finais (características físicas, mecânicas e microestruturais) das peças produzidas.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Alumina

A alumina se destaca pela sua resistência e rigidez, sendo um material de altíssima dureza que quando aplicado nos materiais cerâmicos, proporciona uma alta durabilidade ao produto final uma vez que apresenta um baixo desgaste. Em relação à sua estrutura, ela pode existir em fases cristalinas diversas, sendo que a fase hexagonal,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a mais comum e também a que apresenta mais estabilidade em altas temperaturas (KUMARI, 2013; ZIMMER, 2009).

A alumina apresenta um ponto de fusão de aproximadamente 2040°C; porém, a presença de determinadas impurezas ou fundentes faz com que o ponto de fusão seja consideravelmente menor, dependendo do contaminante/dopante adicionado à sua composição bem como a concentração destes (AUERKARI, 1996).

Devido às características e propriedades descritas, a alumina possui aplicações muito abrangentes no campo de materiais cerâmicos, a saber:

- Usada como material isolante devido às suas propriedades dielétricas e de choque térmico;
- Na eletrônica, a alumina é amplamente utilizada na indústria de eletrônicos para componentes passivos, tais como interconexão, resistências e capacitores;
- Devido às suas propriedades mecânicas, cerâmicas à base de alumina tem sido utilizada na mecânica de automotores, como peças para máquinas na indústria de mineração;
- Uso militares: devido a sua resistência, tem sido utilizada em aplicações de blindagem para proteção de tanques e helicópteros (DAVIS, 2010).

Apesar das diversas aplicações, a alumina também apresenta algumas limitações para outras aplicações devido à sua fragilidade e rigidez intrínseca. Parâmetros mecânicos, como a resistência à flexão associada com a fragilidade, faz com que a alumina não resista à deformação ao longo de um período prolongado de tempo. Esta baixa resistência à fratura também se relaciona com a presença de imperfeições (KUMARI, 2013).

A Tabela 1 mostra algumas propriedades mecânicas da alumina com pureza acima de 99%.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da alumina.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Dureza (GPa)	15 – 16
Resistência à flexão (MPa)	550
Resistência à tração (MPa)	310
Resistência à fratura (MPa)	4,0
Modulo de elasticidade (GPa)	330 – 400

Fonte: Adaptado de KUMARI (2013).

## 4.2 Dióxido de titânio

Há muitas décadas, o óxido de titânio vem sendo utilizado como pigmento para tintas brancas. Isso porque é considerado o pigmento mais branco e brilhante já produzido industrialmente. Dessa forma, também tem sido aplicados em outras finalidades, como em alvejantes, plásticos, papéis e até em pasta de dente (ZIMMER, 2009).

Assim como a alumina, o dióxido de titânio pode ser encontrado em diferentes formas na natureza. Segundo Silva (2012), são oito formas cristalinas possíveis de serem encontradas, sendo que as mais estudadas são o rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Estas três estruturas são formadas por octaedros, sendo um átomo de titânio no centro, circundado por seis átomos de oxigênio, da mesma forma como ocorre para os demais polimorfos de  $\text{TiO}_2$ . A diferença de cada polimorfo está na distorção dos octaedros e também na organização de suas cadeias (Figura 1).

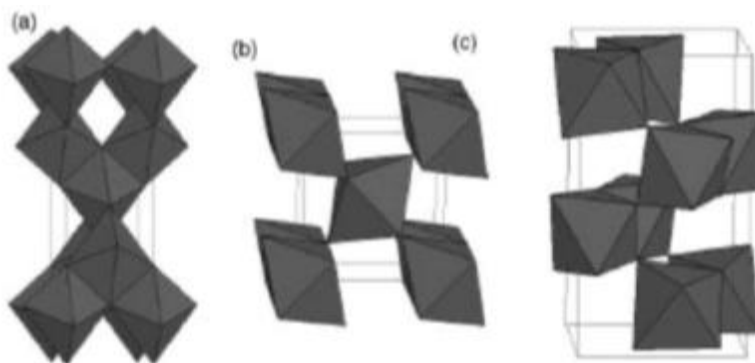


Figura 1 - Estruturas cristalinas do (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookita.  
Fonte: ALECU (2007).

Segundo Kumari (2013), o rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, uma vez que anatásio e brookita são metaestáveis e se transformam em rutilo quando são aquecidos. Silva (2012) cita que até à temperatura de 800°C, o dióxido de titânio cristaliza na fase anatásio, sendo que acima dessa temperatura a fase formada é o rutilo.

Alecu (2007) reforça a importância de conhecer a conversão do anatásio em rutilo uma vez que o tipo de fase cristalina é um fator crucial determinante na aplicação destes materiais. Alguns fatores como pressão, temperatura, quantidade de defeitos, presença de aditivos e/ou impurezas, e até mesmo o tamanho da partícula do anatásio influenciam na velocidade de transformação do anatásio em rutilo. A fase brookita é menos estudada devido à sua menor aplicabilidade, cristalizando-se no sistema ortorrômbico e raramente encontrada naturalmente.

Cerâmicas à base de dióxido de titânio possuem inúmeras aplicações. Suas propriedades mecânicas são bastante afetadas pela sua composição e sua microestrutura. O  $\text{TiO}_2$  apresenta importantes propriedades ópticas, sendo este incolor, transparente, e ainda possui um elevado índice de refração (ALECU 2007).

### 4.3 Titanato de Alumínio

A tialita, nome comumente utilizado para o titanato de alumínio, apresenta-se em duas formas,  $\alpha$  e  $\beta$ . Há diferenças não somente nos nomes, mas também nas propriedades de cada uma das formas, como por exemplo o ponto de fusão, acima

de 1800°C e entre 1320–1400°C para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente ZIMMER (2009).

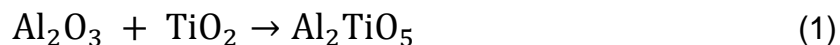
Uribe (2001) relata que materiais cerâmicos à base de titanato de alumínio têm aplicações tecnológicas devido às suas propriedades térmicas. A fase mais estável à temperatura ambiente é a  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , a qual possui propriedades interessantes e por isso têm sido realizados diversos estudos e pesquisas com ela. Propriedades importantes da fase como o baixo coeficiente de expansão térmica ( $0,2\text{-}1,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), baixa condutividade térmica ( $0,9\text{-}1,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e excelente resistência ao choque térmico são um atrativo para a realização de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais a partir deste.

Segundo Nguyen (1998), a confiabilidade da cerâmica de titanato de alumínio foi testada em alguns componentes de motores a diesel como isolantes térmicos e o teste foi muito bem sucedido, sem que houvesse falhas.

Além disso, materiais de titanato de alumínio possuem propriedades interessantes para aplicação na indústria, como baixa condutividade térmica e uma elevada resistência ao choque térmico (KANG et al., 2014).

De acordo com Uribe (2001), a cinética de formação da tialita a partir dos óxidos binários apresenta dois estágios de reação que foram identificados durante o tratamento isotérmico por volta de 1300°C. A primeira fase da reação é caracterizada pelo crescimento de um limitado número de grandes células de titanato de alumínio, em torno de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , em uma mistura de pó que praticamente não reagiu, que consiste em partículas de tamanho micrométrico. A segunda fase da reação de difusão controlada está relacionada com a eliminação de porções dispersas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , presas durante o crescimento inicial das células unitárias de titanato de alumínio. Cabe ressaltar que a taxa de formação de tialita nesta fase é de 3 a 4 ordens de grandeza menores que a taxa de crescimento celular da tialita na fase inicial.

Assim como a maioria dos materiais, o titanato de alumínio também apresenta deficiências em algumas propriedades mecânicas; segundo Wohlfrohm et al. (1991) o material apresenta instabilidade térmica para temperaturas abaixo de 1280°C o que compromete uma série de aplicações práticas do óxido. Segundo Zimmer (2009), o titanato de alumínio pode ser formado a partir da reação do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), dado por uma reação química equimolar:



ZIMMER (2009) descreve que a tialita é estável termodinamicamente acima de 1280°C até sua fundição em torno de 1860°C; porém, de acordo com Nguyen (1998), em temperaturas abaixo desta, o material se torna instável e ao se atingir temperaturas entre 800 e 1205°C, ocorre a decomposição da cerâmica em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  por uma reação eutetóide, conforme o diagrama de fases mostrado na Figura 2.

Nguyen (1998) ainda descreve outros problemas, sendo estes relacionados com a existência de trincas na sua estrutura. Segundo Stanciu (2004), tensões internas muito elevadas e a presença de microtrincas são defeitos intrínsecos no titanato de alumínio causado pela expansão térmica anisotrópica sobre os três eixos.

Uribe (2001) destaca que o microtrincamento existente no material é responsável pelo baixo coeficiente de expansão térmica e também é responsável pela tialita apresentar baixa resistência.

A ocorrência do microtrincamento é influenciada pela microestrutura dos materiais, em particular pelo tamanho dos grãos. O tamanho crítico do grão de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  para que ocorra fratura espontânea foi estimado em torno de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, é necessária uma microestrutura de grãos muito finos para que os titanatos de alumínio monolíticos obtenham uma melhor estabilidade mecânica (URIBE,2001).

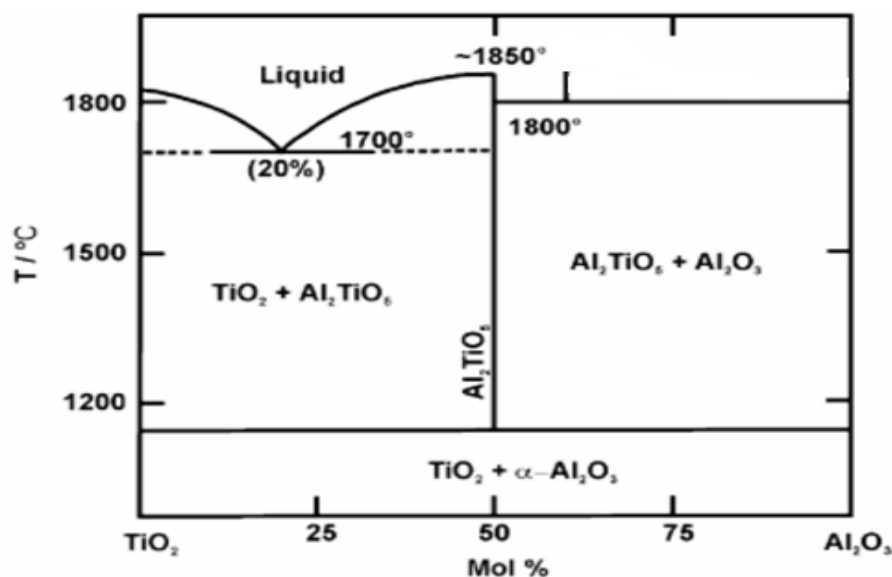


Figura 2 - Diagrama de Fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ .  
Fonte: KUMARI (2013, p.9).



#### 4.4 Estabilizadores de fase

Buscando contornar os problemas de decomposição da tialita em seus precursores, bem como a falta de estabilidade termodinâmica, algumas alternativas têm sido utilizadas, a mais comum delas é a utilização do MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Estes óxidos podem conferir à fase da tialita formada, uma boa estabilidade termodinâmica. Esses aditivos também podem influenciar no coeficiente de expansão térmica da fase formada, diminuindo sua resistência química bem como sua resistência ao choque térmico. Os estabilizadores de fase possuem a particularidade de ancorar as partículas de alumina e rutilo, dificultando a mobilidade de contorno de grãos, impedindo o seu crescimento (VENANCIO, 2009).

Meléndez-Martínez (2001), estudou a ação do óxido de magnésio como aditivo na obtenção de  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, utilizando 10% em peso na mistura. Ele observou a influência do MgO na deformação do material, sendo utilizado como comparativo o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os testes foram realizados a 1300 e 1400°C. A Figura 3 mostra o resultado obtido para as amostras com cada um dos óxidos e ainda para amostra sem nenhum aditivo.

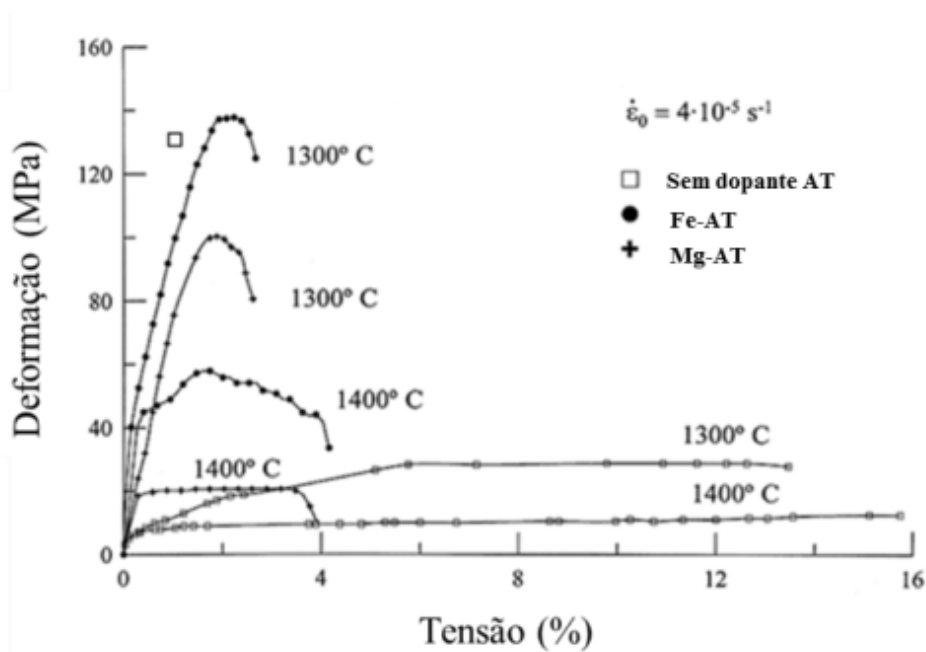


Figura 3 - Curva Tensão versus Deformação para amostra sem aditivo, com MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas a 1300 e 1400°C.

Fonte: Adaptado de MELÉNDEZ-MARTÍNEZ (2001, p.65).

Através da figura, pode-se concluir que os aditivos interferem positivamente em relação ao aumento da deformação elástica do material. Dessa forma, Meléndez-Martínez concluiu que a presença de aditivos na composição aumenta a resistência do material, aumentando a estabilidade mecânica da fase formada.

#### **4.5 Moagem de Alta Energia (MAE)**

Durante a segunda guerra mundial na Alemanha, deu-se início às pesquisas voltadas para materiais nanoparticulados. Naquela época, usavam-se moinhos rotativos de bolas em baixa velocidade e com certo teor de umidade para a diminuição do tamanho das partículas dos pós (MANUEL, 2008). De acordo com Suryanarayana (2001), na década de 60 houve uma necessidade de obtenção de pós nanoparticulados para aplicações inicialmente em projetos de melhoria no setor aeroespacial, o que desencadeou uma série de estudos em relação às técnicas de obtenção destes pós nanométricos.

Rabelo (2002) explica que a crescente utilização de materiais nanoestruturados está associada aos resultados obtidos nas propriedades térmicas e mecânicas desses materiais. A melhoria em importantes propriedades como a resistência devido à dispersão de energia para a propagação de trincas e diminuição de defeitos é um atrativo para uso e aplicação destes materiais. Pinto (2008) enfatiza que, durante a caracterização e a sinterização, os materiais nanoparticulados apresentam diferentes características daqueles que são gerados por materiais de maior granulometria.

De acordo com Rabelo (2002), inúmeras técnicas para o processamento de pós nanoparticulados e fabricação de nanocompósitos tem sido estudadas, tais como processo sol-gel, síntese termofísica, processos de conformação por prensagem a ultra altas pressões, síntese química polimérica entre outras. O maior desafio para utilização destas técnicas é o alto custo, além do fato de que estes processos não são facilmente aplicados na fabricação de componentes cerâmicos de grandes dimensões (RABELO, 2002).

Dessa forma, uma alternativa com menor custo tem sido bastante utilizada para a obtenção de pós nanométricos, a Moagem de Alta Energia (MAE), que se destaca também pela maior homogeneidade do pó obtido e reatividade – em muitos casos, reações químicas já ocorrem durante a própria moagem.

O termo MAE foi usado para esta técnica dos processos convencionais de moagem, como a moagem em moinhos planetários de baixa rotação ou em moinhos de bolas. Além de ser uma técnica simples, a moagem de alta energia é bastante eficaz, sendo esta aplicada a partir da clivagem sucessiva dos precursores, chamados de pós elementares, através de moagem mecânica em diversas condições, sujeitos aos impactos promovidos por corpos moedores.

Esta técnica permite não somente a obtenção de materiais nanoestruturados, mas também existem outros atributos da moagem de alta energia que são listados na literatura tais como desenvolvimento de fases amorfas, síntese de novas fase cristalinas e semicristalinas, indução de reações químicas a baixas temperaturas, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas entre outros (SURYANARAYANA, 2001).

No processamento dos pós em moinhos de alta energia, há a formação de compactos de pó devido ao movimento das esferas dentro moinho que causam colisões entre elas e os pós. Com o aumento do tempo de moagem, aumenta a concentração destes compactos, fenômeno esse chamado de soldagem de pós (PINTO, 2008). A Figura 4 ilustra o processo:

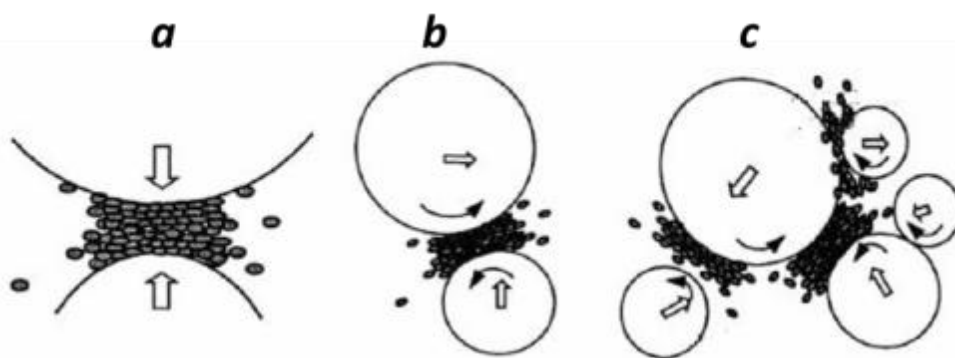


Figura 4 - Representação das formas de impacto durante a MAE: Formação de compactos a partir do pó:

- a) Esmagamento.
- b) Impacto oblíquo.
- c) Impactos em diversas direções.

Fonte: Adaptado de PINTO (2008).

Devido à repetição constante de impactos e à soldagem, simultaneamente os compactos começam a sofrer deformação plástica até se tornarem encruados, e posteriormente sofrem fratura e/ou falha por fadiga (PINTO, 2008).

Com o passar do tempo, os fragmentos gerados por estes mecanismos, continuam a reduzir de tamanho, ao ponto que assumem um tamanho médio entre os compactos e as partículas refinadas, sendo que neste momento a frequência em que ocorre à fratura é maior que a soldagem. Com o aumento do tempo de moagem, atinge-se um equilíbrio, onde a taxa de soldagem e fragmentação tendem a ser iguais (PINTO, 2008).

A moagem de alta energia é muito dinâmica, o que torna desafiador estabelecer modelos matemáticos que representam esses diversos mecanismos do processo (PINTO, 2008).

Os pós elementares que normalmente são submetidos ao processo de moagem de alta energia geralmente são pós comerciais, possuindo tamanhos que variam entre 1 a 200 $\mu$ m. Entretanto, o tamanho das partículas das matérias primas não são muito relevantes, visto que o tamanho delas diminui exponencialmente após o início da moagem, chegando em poucos microns com apenas pouco tempo de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Durante o processo de MAE, muitas variáveis são envolvidas no processo, para que a fase e a microestrutura desejada no produto final sejam atingidas. Além disso, parâmetros importantes devem ser estudados e otimizados, pois afetam diretamente a constituição do produto, tais como:

- Tipo de moinho;
- Tipo, tamanho e distribuição das esferas de moagem;
- Recipiente de moagem;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Temperatura de moagem;
- Relação de peso entre esferas de moagem e os pós;
- Porcentagem do volume ocupado no recipiente;
- Atmosfera de moagem;

Vale ressaltar que todos estes parâmetros não são totalmente independentes (SURYANARAYANA, 2001).

Existem diversos tipos de moinhos a serem usados na MAE que se diferem na eficiência de moagem, na capacidade e nos sistemas de aquecimento e refrigeração. Os moinhos mais conhecidos são os do tipo SPEX, planetário e atritor, entre outros.

O moinho vibratório SPEX, que é utilizado em laboratório de pesquisas na síntese de matérias por MAE, apresenta um ciclo complexo e envolve movimento nas três dimensões sendo repetido diversas vezes por segundo. Para cada ciclo, acontece a colisão entre os corpos moedores e a parede do jarro fazendo com que aconteça a moagem e mistura da amostra (SURYANARAYANA, 2001). Exemplo deste moinho é apresentado na Figura 5:



Figura 5 - Moinho SPEX.  
Fonte: SURYANARAYANA (2001, p.14).

Outro moinho muito utilizado para MAE é o moinho planetário, apresentado na Figura 6. Este moinho possui capacidade para moer pequenas quantidades de pós. O nome planetário deve-se ao fato de que seu movimento acontece pela rotação em torno do seu próprio eixo simultaneamente a um movimento de translação em torno do eixo do moinho (SURYANARAYANA, 2001).

Nesse moinho, o vaso é colocado em um suporte giratório, e o movimento de rotação e translação do suporte, produz uma força centrípeta e provoca a interação dos corpos moedores entre si e também com as paredes do jarro. O movimento oposto entre o cadinho e o suporte e a força centrípeta gerada atuam com a mesma intensidade e em direções contrárias, fazendo com que os corpos moedores permaneçam no interior do vaso, provocando colisões não somente com as esferas,

mas também com as paredes internas do cadinho, promovendo a moagem do pó, conforme mostrado no esquema da Figura 7 (SURYANARAYANA, 2001).



Figura 6 - Moinho do tipo planetário.  
Fonte: SURYANARAYANA (2001, p.16).

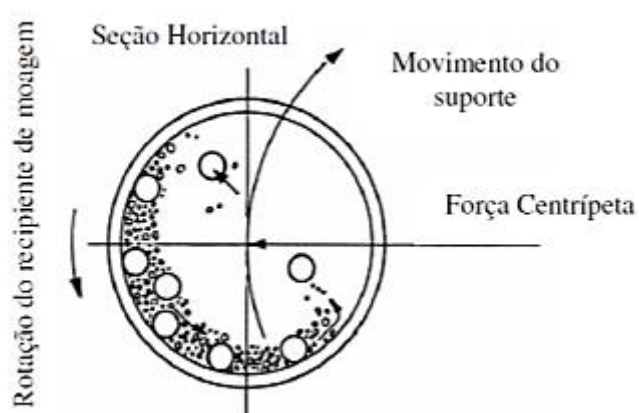


Figura 7 - Representação esquemática do movimento das esferas no interior do cadinho de moagem.  
Fonte: SURYANARAYANA (2001, p.16).

Alguns parâmetros importantes a serem considerados durante a moagem de alta energia faz com que esta técnica tenha algumas limitações. A velocidade do moinho, por exemplo, é um parâmetro bastante importante em processo de MAE. Ela está diretamente ligada à energia e a frequência de impactos entre os corpos moedores, o que influencia diretamente na eficiência do moinho. Quanto maior a velocidade do moinho, maior será a intensidade de energia aplicada sobre o pó.

Entretanto, para cada tipo de moinho existe um limite de velocidade em que os corpos podem se mover, chamada de velocidade crítica. Muitos fatores devem ser considerados no momento de determinar a velocidade do moinho, uma delas refere-se à velocidade ser tão alta que ao invés de exercer impacto sobre o pó, os corpos moedores girem juntos às paredes do cadinho (SURYANARAYANA, 2001).

Outro fator que pode ser um limitador no diz respeito ao uso da moagem de alta energia é a dificuldade em estabelecer o tempo ideal de moagem, uma vez que este varia de material para material. Esse tempo é altamente dependente da eficiência do moinho que está sendo utilizado, da intensidade da moagem, da relação massa de bolas por massa de pó (SURYANARAYANA, 2001). O tempo de moagem é definido pelo tempo necessário para estabilizar a formação de fraturas e soldagem a frio nas partículas de pó. Os tempos têm sido definidos nas metodologias de acordo com a combinação de parâmetros e em particular para cada sistema de pó. É importante frisar que quando o tempo de moagem é muito estendido, pode acarretar no aumento da contaminação e aparecendo por conseqüente a formação de fases indesejáveis (SURYANARAYANA, 2001).

#### **4.6 Processamento de $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ através de MAE**

De acordo com Uribe (2001), vários métodos têm sido propostos para a síntese de titanato de alumínio: processamento convencional de óxidos, hidrotérmica, a hidratação gradual do alcoxido de titânio na dispersão de alumina, pirólise em fase gasosa, e técnicas de sol-gel.

De maneira geral, o crescimento exagerado de grãos e subsequente rachaduras ocorre em materiais de tialita obtido diretamente da reação de sinterização dos pós de alumina e óxido de titânio. Além disso, estes materiais apresentam elevados níveis de porosidade, que ocorre devido ao impedimento da densificação durante o tratamento térmico, causado pelo crescimento da tialita que reagiu. Dessa forma, a sementeira a partir de gel monofásico e bifásico por  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  tem sido proposta como uma forma de aumentar a densificação dos materiais.

Uma possibilidade para a fabricação de materiais de titanato de alumínio finos é a sinterização convencional de ultrafino e pós já reagidos. A formação de pós finos

de titanato de alumínio a partir de misturas equimolares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  e a influência da microestrutura dos compactos obtidos com a eficiência de moagem tem sido estudados. A eficiência da moagem do atrito em função do tratamento térmico foi estudada sobre os materiais que apresentaram o maior grau de reação.

Uribe (2001) investigou a possibilidade de obtenção de partículas de tialita ultrafinos por moagem de alta energia utilizando como estabilizador o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  proveniente do aço temperado que constituía o recipiente e as bolas do próprio moinho utilizado na moagem.

A Figura 8 mostra como foi a evolução da cristalinidade do pó em função do tempo de moagem. Observa-se o aparecimento de picos  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  após 2 horas de moagem. O autor relata ainda que, a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumenta à medida que avança o tempo de moagem. Outro ponto importante estudado por Uribe (2001) foi a área superficial específica da mistura das nanopartículas obtidas, Tabela 2, é menor que a área dos originais. A quantidade de nanopartículas aumenta com o tempo de moagem, porém são formados aglomerados no pó moído durante 4 e 8 h de moagem. Estas nanopartículas não podem ser distinguidas no pó moído depois de 40 h, sendo que neste caso a superfície das micropartículas parece ser contínua.

A aglomeração dos pós a partir de 4 horas de moagem é acompanhada pela diminuição da área de superfície específica (Tabela 2). Uma análise via TEM revela que estas partículas aglomeradas são, na verdade, os agregados de nanocristais de titanato de alumínio. Porém, a análise do pó desaglomerado mostra que os tamanhos dos cristalitos vão de 100 para 50nm de 2 para 4 horas de moagem (URIBE, 2001).

Dessa forma, a moagem de alta energia apresenta ser um método eficiente para a obtenção de nanopartículas de pós de titanato de alumínio, da ordem de 50-100nm. Tais pós, no caso investigado, podem ser obtido após 4h de moagem com uma contaminação baixa de ferro proveniente do próprio moinho. Moagens em tempos mais extensos, podem levar à formação de uma amorfização dos pós, e à contaminação com grande quantidade de ferro a partir das esferas, formando aglomerados duros. (URIBE, 2001).



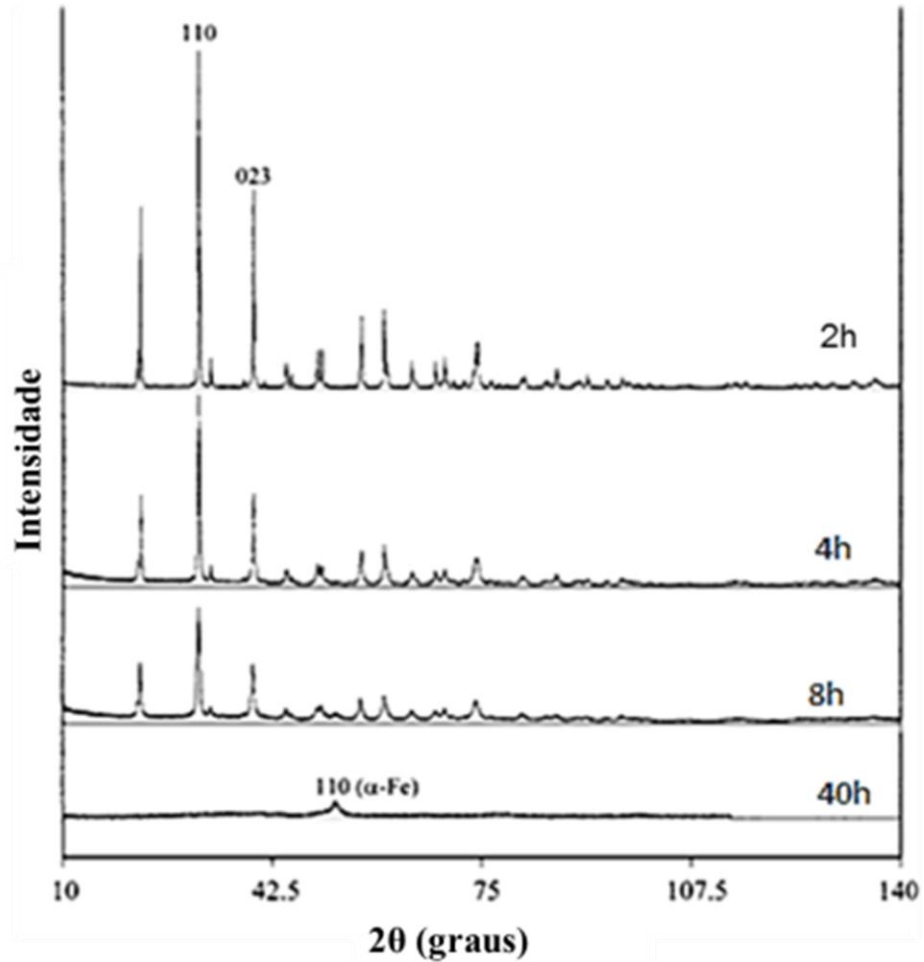


Figura 8 - Difrátogramas dos pós  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  obtidos após moagem de alta energia.  
Fonte: Adaptado de URIBE (2001).

Tabela 2 - Área superficial específica em função do tempo de moagem dos pós de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

<b>Tempo de Moagem (h)</b>	<b>Área Superficial Específica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
0	5,14
2	7,91
4	5,51
8	3,65
40	1,53

Fonte: Adaptado de URIBE (2001).

## 4.6 Sinterização

Chimelli (2010) descreve que a sinterização pode ser entendida como um tratamento térmico realizado com o corpo verde, que possui baixa resistência mecânica, transformando-o em um produto cujas propriedades mecânicas são superiores em relação ao inicial. Leite (2010) define sinterização como sendo uma técnica de densificação das partículas cerâmicas, onde há remoção dos poros entre as partículas iniciais o que implica em uma retração do material e aumento da resistência mecânica das partículas adjacentes. Cabe salientar, todavia, que nem sempre é desejável a remoção de poros num produto cerâmico, como é o caso de filtros e isolantes acústicos; assim, a definição de sinterização é bastante complexa.

Gregório (2010) alerta que é de extrema importância controlar alguns parâmetros tais como tempo de queima, taxa de aquecimento e resfriamento, pois são fatores que afetam diretamente no processamento. Leite (2010) destaca ainda que há diferentes tipos de sinterização, que se diferenciam no seu mecanismo de transporte de massa, como apresentado na Tabela 3:

Tabela 3 - Tipos e mecanismos de sinterização.

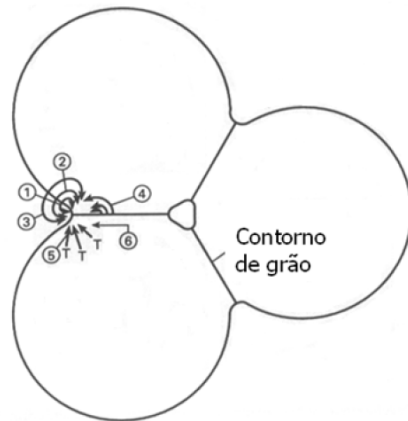
<b>Tipo de Sinterização</b>	<b>Mecanismo de Transporte de Massa</b>	<b>Força Motriz</b>
Fase vapor	Evaporação-condensação	Diferença na pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferenças na energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso, Difusão	Pressão capilar, tensão superficial
Líquido reativo	Fluxo viscoso, Solução-precipitação	Pressão capilar, tensão superficial

Fonte: LEITE (2010).

Em se tratando de cerâmicas refratárias, a sinterização mais utilizada é a sinterização por fase sólida, dada a necessidade de baixo teor de fundentes devido à utilização dos produtos sob condições severas de uso.

A Figura 9 ilustra de forma esquemática como ocorre, no estágio inicial da sinterização, o transporte de massa e ainda quais são os mecanismos associados.

Inicialmente, ocorre o rearranjo das partículas e consequente formação dos pescoços, em seguida, aumenta-se a área de contato entre as partículas, aumentando a retração devido à redução da porosidade. Inicia-se a formação dos contornos de grão e por fim tem-se a eliminação dos poros e crescimento dos grãos (GREGÓRIO, 2011).



- (1) Difusão superficial
- (2) Difusão volumétrica
- (3) Evaporação-condensação
- (4) Difusão volumétrica
- (5) Difusão volumétrica
- (6) Difusão no contorno de grão

Figura 9 - Esquemática da fase inicial da sinterização.  
Fonte: GREGÓRIO (2011, p.21).

Leite (2010) descreve que a sinterização por fase sólida possui três fases ou estágios bem definidos:

- Estágio inicial: neste estágio ocorre o rearranjo das partículas e inicia-se a formação de pescoços;
- Estágio intermediário: nesta etapa, aumenta-se o tamanho dos pescoços entre as partículas, diminui-se a porosidade e há uma retração do material. Inicia-se um movimento dos contornos de grãos, fazendo que partículas maiores, agora chamadas de grãos, cresçam consumindo os grãos menores. Este estágio continua até que os poros fiquem isolados.
- Estágio final: nesta etapa final da sinterização, há a remoção da porosidade final através da difusão de vazios ao longo dos contornos de grãos.

A Figura 10 ilustra cada um dos estágios da sinterização por fase sólida:

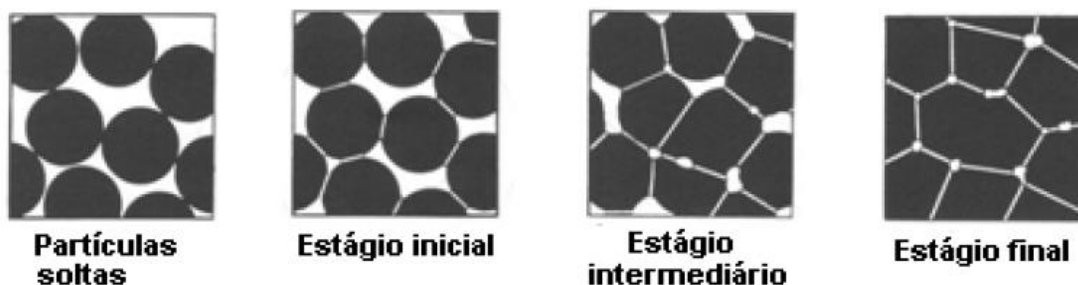


Figura 10 - Estágios de sinterização por fase sólida.  
 Fonte: MARINS (2008, p. 41).

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Matérias primas

As matérias primas utilizadas na moagem de alta energia foram:

- Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ -anatásio), fornecido pela Sigma-Aldrich Corporation, 99% de pureza.
- Alumina calcinada comercial, óxido de alumínio ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), fornecido pela Alcoa Alumínio S/A na forma de coríndon; 99,6% de pureza.
- Óxido de Magnésio ( $\text{MgO}$ ), 99,95% de pureza, fornecido pela Isofar Industria e Comercio de Produtos Químicos Ltda.

Além das matérias primas sob a forma de pó, para as moagens a úmido foi utilizado álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), fornecido pela Hexis Científica.

Vale salientar que a moagem de alta energia foi realizada por Lopes (2014) membro do mesmo grupo de pesquisa, onde foram utilizadas diferentes proporções dos óxidos pré-estabelecidas em 45:45, 55:35 e 35:55 em peso molar, utilizando sempre 10% em massa molar de óxido de magnésio como aditivo para estabilização da fase, os valores utilizados em cada uma das composições encontra-se no ANEXO A.

A caracterização dos pós-precursores utilizados, B.E.T. (para confirmação da área específica), Picnometria a Hélio (para aferir a densidade real dos precursores) e DRX para a confirmação das fases presentes, também foram realizadas por Lopes (2014) e estão disponíveis nos ANEXOS B, C, D e E.

Além disso, após a moagem, Lopes (2014) realizou novamente ensaios de DRX para todas as composições, e como mostra o ANEXO F, não foi possível obter tialita somente com a moagem.

## 5.2 Equipamentos para caracterização e ensaios

- Balança digital analítica Digimed, modelo DG-500: utilizada na aferição das massas dos pós dos corpos de prova, bem como na pesagem dos corpos a verde e pós-queima.
- Difratorômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV: utilizado na identificação das fases após a queima.
- Prensa marca TIL MARCON, referência MPH-10: utilizada na prensagem uniaxial dos corpos de prova.
- Paquímetro (ELETRONIC DIGITAL CALLIPER), utilizado para medir as dimensões dos corpos de prova à verde e pós queima.
- Forno Elétrico LINDBERG, modelo Lindberg GS n. série: 002-FN-01: utilizado para realizar as queimas das amostras. As queimas foram realizadas na Alcoa Alumínio.
- Microdurômetro Smimadzu Corporation, modelo: HMV-G 20ST, utilizado na determinação da microdureza dos corpos queimados.
- Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC Modelo DL10000: para determinação da resistência mecânica das amostras. Os ensaios foram realizados na USP - Pirassununga.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): foi realizado na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar com a utilização do equipamento XL-30 FEG, Modelo 6640, número de série 35020-130-02, no laboratório de microscopia eletrônica.

Cabe salientar que todos os equipamentos e ensaios, com exceção dos já especificados, foram realizados na UNIFAL-MG.

### 5.3 Procedimento Experimental

#### 5.3.1 Cálculo dos tamanhos de cristalito

Partindo-se dos resultados de DRX obtidos por Lopes (2014), foram determinados os tamanhos de cristalitos das fases presentes para cada uma das composições em estudo. Para este cálculo, utilizou-se o método de Rietveld nos difratogramas obtidos.

O método de Rietveld (MR) consiste em ajustar os padrões de difração da amostra que se deseja realizar a análise, por meio do refinamento simultâneo dos fatores instrumentais tais como fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda, bem como dos fatores estruturais como os parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica e intensidade (CORREA, 2007).

O método é baseado na construção de um padrão de difração calculado a partir de um modelo estrutural. Esse padrão calculado ajustar-se-á ao padrão observado, fornecendo então os parâmetros estruturais do material além de parâmetros do perfil de difração.

O refinamento no método de Rietveld está relacionado com o cálculo de um padrão de difração, onde os parâmetros utilizados para sua obtenção são ajustados.

Este refinamento acontece com a utilização do método dos mínimos quadrados (CASTRO, 2007), onde a função a ser minimizada pelo refinamento estrutural é o resíduo,  $S$ , que é o resultado da comparação entre os difratogramas experimental e calculado a partir de um modelo estrutural conhecido, como mostrado esquematicamente na Figura 11.

Onde  $S$  é calculado por:

$$S = \sum_i [w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2] \quad (2)$$

Em que  $w_i = 1/y_i(obs)$ ,  $y_i(obs)$  e  $y_i(cal)$  são, respectivamente, as intensidades observadas (obtidas nos resultados experimentais) e calculada no  $i$ -ésimo passo do difratograma (CORREA, 2007).

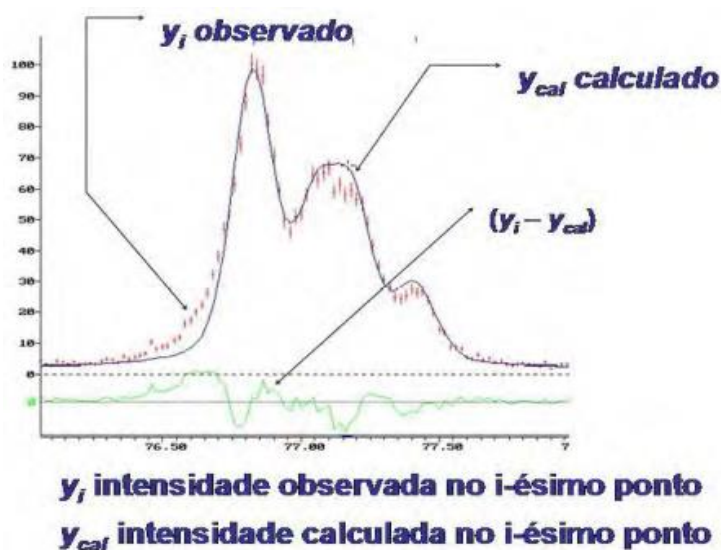


Figura 11 - Representação de um gráfico de Rietveld obtido durante um refinamento.  
 Fonte: CORREA (2007, p.47).

Como o MR permite refinar as características de uma estrutura, porém não resolve uma estrutura desconhecida (ANTONIO, 2010), foram utilizadas fichas CIF (*Crystallographic Information File*) como modelo estrutural de partida para o refinamento.

Para poder afirmar que o melhor ajuste foi alcançado com sucesso, o método de Rietveld apresenta indicadores que precisam ser observados. Para a obtenção das informações estruturais do refinamento de Rietveld, foi utilizado o software *GSAS-EXPGUI*. O software realiza o refinamento até obter um difratograma calculado que melhor se ajusta ao que se chama de difratograma observado, obtendo-se um desvio mínimo entre estes dois difratogramas, buscando obter um valor de Chi Quadrado ( $\chi^2$ ) mais próximo possível de 1.

A Figura 12 mostra um esboço de como é obtido o difratograma calculado durante o refinamento de Rietveld, sendo o valor calculado a linha vermelha contínua, observado (x em preto), radiação de fundo (linha verde contínua), a diferença entre o observado e o calculado (linha azul) e dos picos de Bragg (barra vertical magenta).

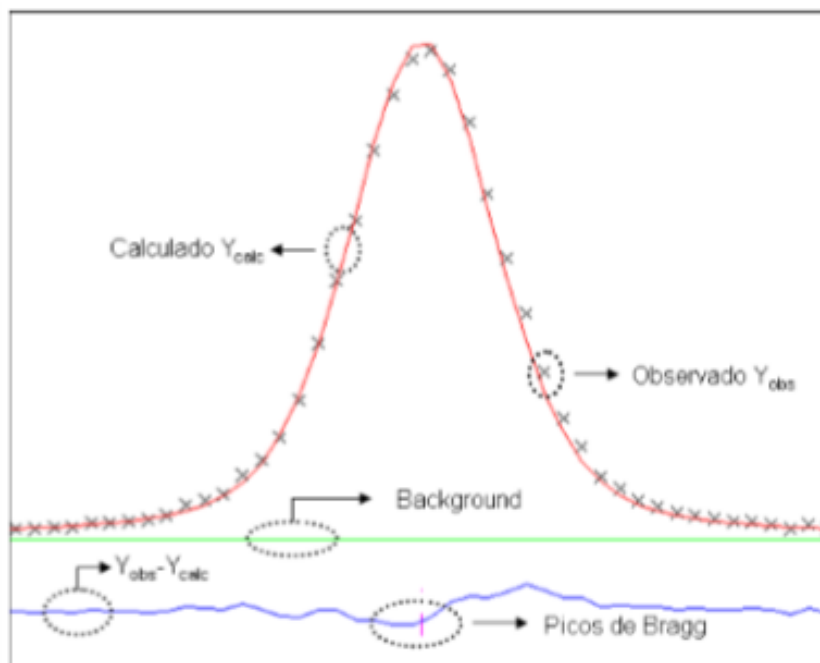


Figura 12 - Representação gráfica da obtenção do difratograma calculado por Rietveld.  
Fonte: ANTONIO (2010, p.52).

O software utilizado não apresenta as estimações dos valores dos tamanhos de cristalitos,  $D$ , diretamente. Porém, o mesmo fornece valores de parâmetros que, pela utilização da Equação 3 fornecida pelo manual do software, é possível realizar o cálculo dos tamanhos de cristalitos (LARSON; VON DREELE, 2004).

$$D = \frac{1800.K.\lambda}{\pi.LX} \quad (3)$$

Em que:

- $K$ : Constante de Scherrer, 0,9 (Amirkhanlou, Ketabchi, Parvin, 2012; Subash et al., 2012);
- $\lambda$ : é o comprimento de onda utilizado no DRX, 0,1542 nm pra o Cu;
- $LX$ : termo da Lorentziana, relacionado ao tamanho de cristalito fornecido pelo software após realizar o refinamento das amostras (LARSON; VON DREELE, 2004).

Para a correção instrumental, foi utilizado um difratograma, obtido no mesmo equipamento das análises, de uma amostra padrão de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), livre de



microdeformação e com cristalitos suficientes grandes para apresentar apenas alargamento instrumental nos difratogramas (FALEIROS, 2016).

### 5.3.2 Conformação e queima

Os pós obtidos anteriormente foram pesados em balança digital analítica, e compactados sob a forma de pastilhas de diâmetro de aproximadamente 1,0 cm em molde de aço tratado, aplicando-se uma força de 1000kgf (pressão de 85 MPa), utilizando-se uma prensa uniaxial.

Os corpos foram então mensurados (diâmetro e espessura), com o auxílio de paquímetro e pesados por meio de uma balança digital analítica, determinando-se a densidade a verde das amostras. A sinterização das amostras foi realizada em Forno Elétrico LINDBERG (Figura 13), modelo Lindberg GS n. série: 002-FN-01 na Alcoa Alumínio de Poços de Caldas, à 1500°C variando-se os tempos de queima (2 e 4h). O ciclo de queima utilizado pode ser observado pelo fluxograma indicado na Figura 14.



Figura 13 - Forno utilizado para a sinterização das amostras.  
Fonte: Próprio autor.

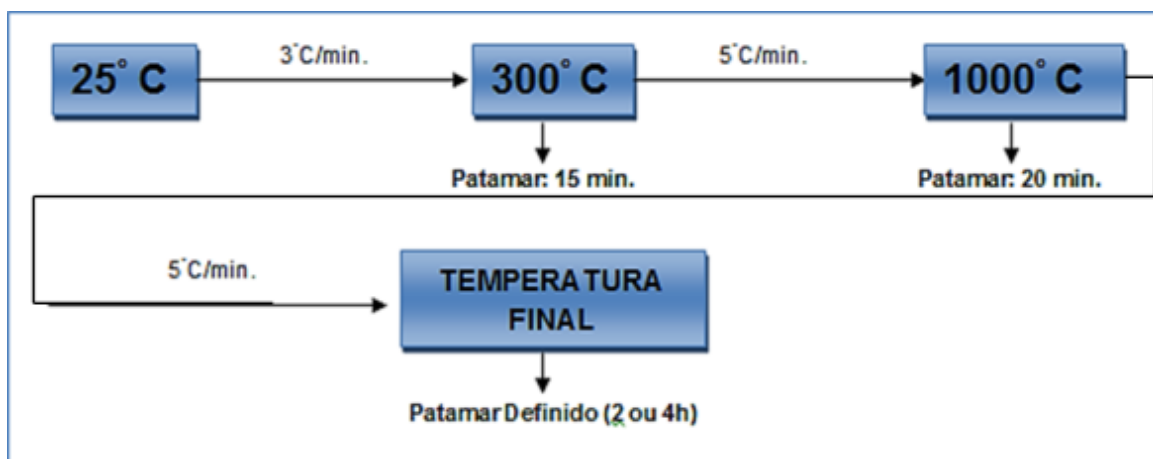


Figura 14 - Ciclo de Queima utilizados para a sinterização dos corpos de prova.  
Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 e Figura 15 mostram as formulações investigadas, bem como os tempos de moagem e as condições de queima realizadas. Para cada uma das condições, foram conformados 6 corpos de prova sob a forma de pastilhas.

Tabela 4 - Composições estudadas e processamento respectivo

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MgO (%)	Tempo de Moagem (h)	Temperatura de queima (°C)	Patamar de Queima (h)
<b>A4A2</b>	55	35	10	4	1500	2
<b>A4A4</b>	35	75	10	4	1500	4
<b>A8A2</b>	55	35	10	8	1500	2
<b>A8A4</b>	55	35	10	8	1500	4
<b>AT4A2</b>	45	45	10	4	1500	2
<b>AT4A4</b>	45	45	10	4	1500	4
<b>AT8A2</b>	45	45	10	8	1500	2
<b>AT8A4</b>	45	45	10	8	1500	4
<b>T4A2</b>	35	75	10	4	1500	2
<b>T4A4</b>	35	75	10	4	1500	4
<b>T8A2</b>	35	75	10	8	1500	2
<b>T8A4</b>	35	75	10	8	1500	4

Fonte: Próprio autor.

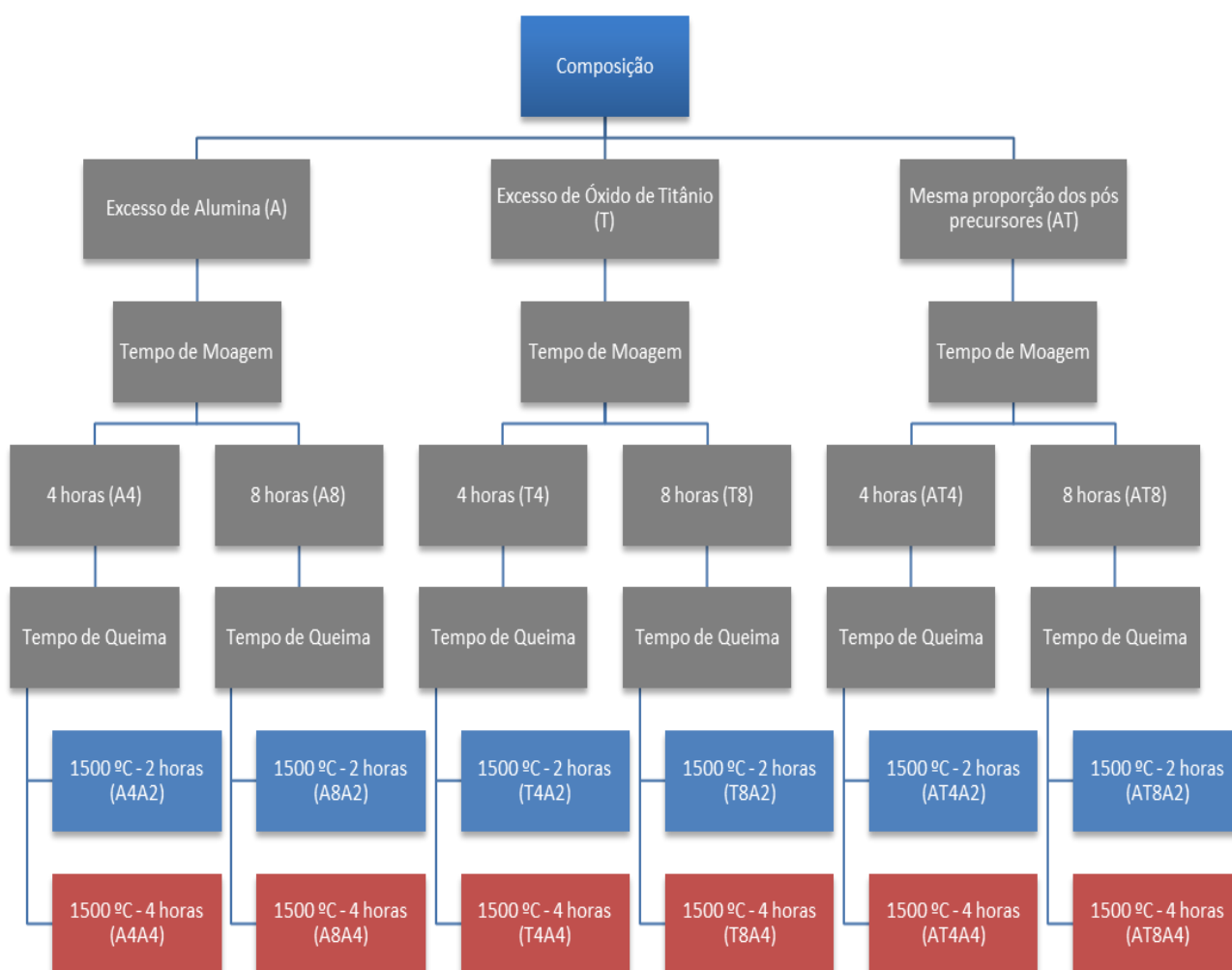


Figura 15 - Critério de codificação das amostras.  
Fonte: Próprio autor.

### 5.3.3 Identificação das fases

Após as queimas, as amostras foram novamente pesadas e medidas, determinando-se a retração diametral, porosidade e densidade aparente, sendo as últimas baseadas no Princípio de Archimedes. Uma amostra de cada composição também foi submetida à Difração de Raios X a fim de se identificar as fases formadas no material após queima.

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG), sendo utilizado tubo de cobre ( $K_{\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$ ), com potencial de aceleração de 40 kV e 30 mA, em varredura angular entre 15 e 75°, com passo de  $2 \times 10^{-2}$ . Para a análise dos resultados obtidos dos ensaios de DRX foram

utilizados dois softwares computacionais: o Powder Cell 2.4 (Federal Institute for Materials Research and Testing – Berlin), para a visualização e tratamento dos picos dos difratogramas das amostras; e o Pearson's Crystal Data 1.0 (ASM International, Materials Park – Ohio), Budinski (2010), para obtenção das fichas cristalográficas dos materiais estudados. A Tabela 5 relaciona as fichas cristalográficas utilizadas como padrões.

Tabela 5 - Fichas cristalográficas do software Pearson's Crystal Data.

Composto	Nº da ficha	Referência
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1520596	J. Appl. Crystallogr. (2001) 34, 757-762
$\text{TiO}_2\text{-anatásio}$	313869	J. Am. Ceram. Soc. (1996) 79, 1095-1099
<b>MgO</b>	1409146	J. Solid State Chem. (2002) 164, 177-187
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	1401666	Acta Crystallogr. B (1972) 28, 1040-1046

Fonte: LOPES (2014).

#### 5.3.4 Ensaio mecânicos

O primeiro ensaio realizado foi o de microdureza utilizando-se equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo HMV-G 20ST (Figura 16). Os parâmetros (carga e tempo de indentação) utilizados para os ensaios foram os encontrados nas referências como os citados por Nayiroh (2011), Aball (2011) e Çitak (2013).



Figura 16 - Equipamento utilizado para medir microdureza.  
Fonte: Próprio autor.

Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de compressão diametral em uma máquina de ensaios mecânicos EMIC Modelo DL10000, na FZEA-USP de Pirassununga, conforme mostrado na Figura 16. Foi utilizada uma célula de carga de 5 kN e uma taxa de 1mm/mim.

O ensaio de compressão diametral foi realizado em todas as amostras e após a realização destes, os corpos de provas fraturados foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

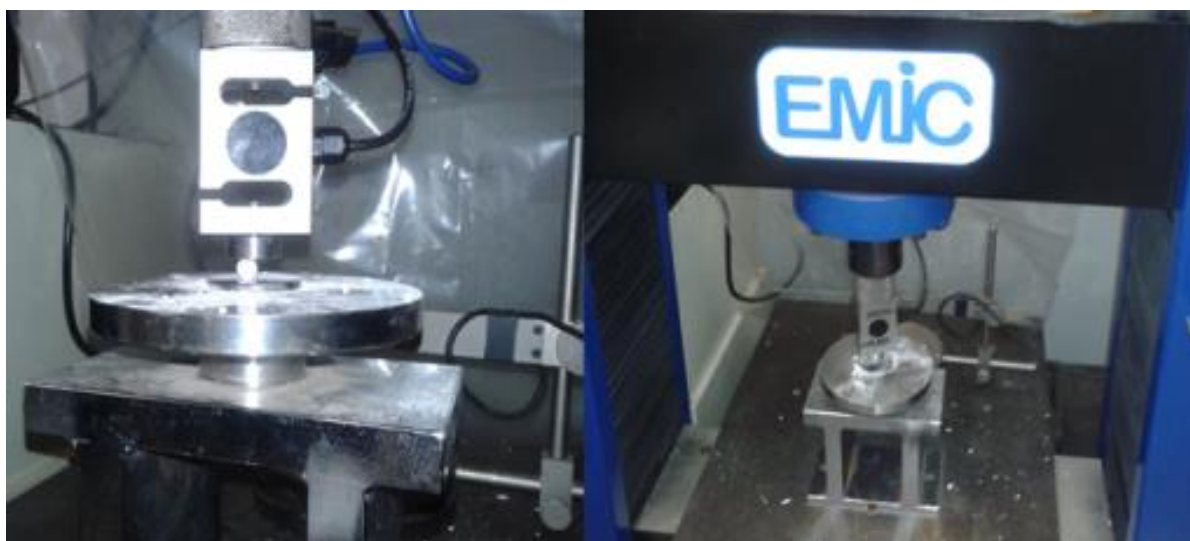


Figura 17 - Máquina utilizada no ensaio de compressão diametral.  
Fonte: Próprio autor.

### *5.3.5 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura*

A fim de se estudar a superfície de fratura, as amostras foram submetidas à ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura. O MEV foi realizado na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar com a utilização do equipamento XL-30 FEG, Modelo 6640, número de série 35020-130-02.

Foram então obtidas imagens em aumentos de 500, 1000, 2000 e 5000 vezes, a fim de se avaliar o tamanho médio e a forma dos grãos nas amostras, analisar a morfologia dos grãos, se os tempos e condições de queima foram suficientes para promover a total sinterização do sistema e ainda se ocorreu o microtrincamento na estrutura do material.

Baseado nas imagens do MEV com magnificação de duas mil vezes foi realizado a quantificação dos tamanhos de grãos em cada uma das composições analisadas, a fim de analisar a distribuição da frequência dos tamanhos de grão. Para tal análise, foi utilizado o programa computacional ImageJ 1.48, onde foram mensurados no mínimo cinquenta grãos para cada uma das amostras. É importante ressaltar que essa análise de quantificação do tamanho de grãos possui limitações quanto à região empregada, onde variações podem ocorrer para parcelas diferentes da mesma amostra.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Cálculo do tamanho de cristalito

Conforme descrito no procedimento experimental, para os cálculos dos tamanhos de cristalitos foram realizados a partir do método de Rietveld. A Tabela 6 mostra os valores médios de cristalitos encontrados para cada uma das fases presentes nos pós de cada composição estudada:

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalitos (nm) para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  para cada composição estudada.

Fases	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
<b>Alumina</b>	153±5,67	140±4,80	152±5,64	136±4,51	170±7,05	147±5,30
<b>Titânia</b>	118±2,20	115±2,06	120±2,30	119±2,21	118±2,11	116±2,20
<b>Óxido Magnésio</b>	131±2,70	113±2,01	177±4,90	126±2,50	130±2,67	120±2,26

Fonte: Próprio autor

De maneira geral, os cristalitos de titânia foram os que apresentaram menores valores, por volta de 117 nm, sendo estes muito semelhantes para todas as composições investigadas. Percebe-se ainda a influência do tempo de moagem no tamanho final de cristalitos - moagens durante 8 horas propiciaram uma diminuição no tamanho médio de cristalitos, o que já era esperado uma vez que maiores tempos propiciam maior energia no processo para fragmentação das partículas.

Essa diminuição no tamanho de cristalito é mais significativa para a alumina (obteve-se uma redução média de 11% dos tamanhos de cristalito) enquanto que para a titânia essa redução foi menor, cerca de 2%. Para a magnésia e redução foi de 17%, pela Figura 18 é possível visualizar esta diminuição do tamanho de cristalito com o aumento do tempo de moagem. Como a MAE é mais eficiente para materiais com maior dureza, acredita-se ser este o motivo pelo qual a redução do tamanho de cristalito com a moagem foi mais significativa para a alumina, uma vez que ela apresenta uma dureza superior à titânia.

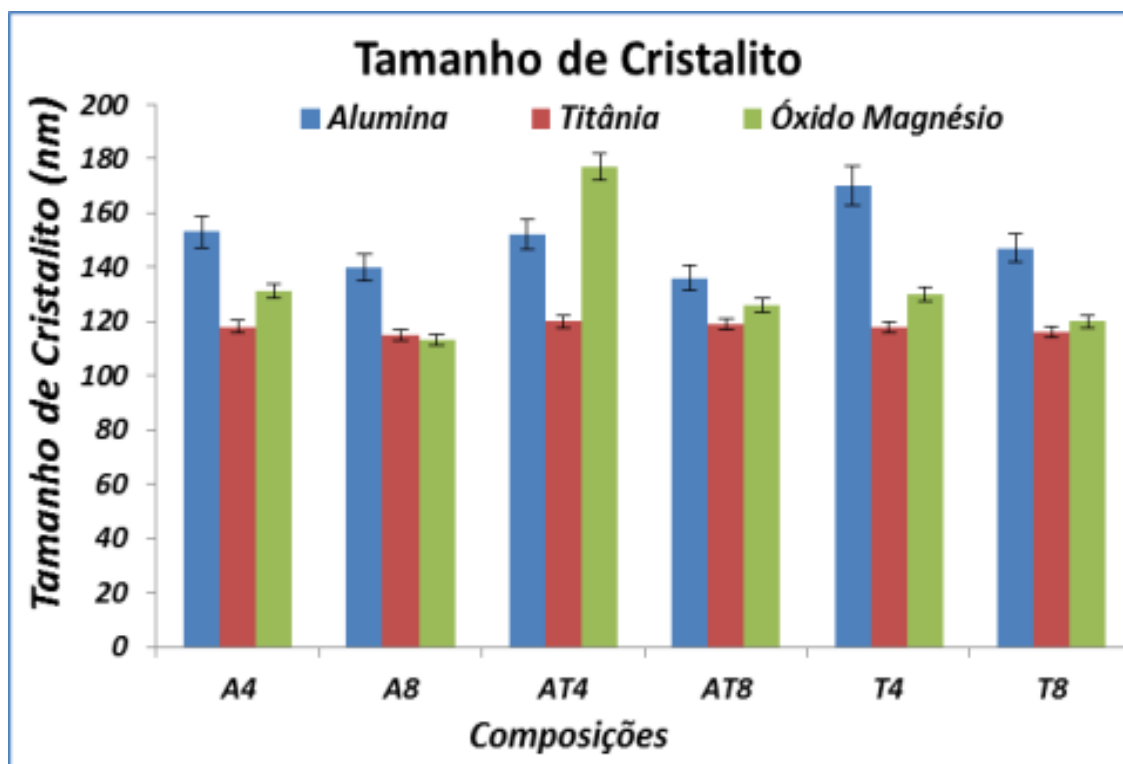


Figura 18 - Tamanho médio de cristalitos para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  para cada composição estudada.

Fonte: Próprio autor.

Kang et al. (2012) também fez uso de moinho planetário para a moagem de alumina e titânia durante 4 horas. Para o cálculo do tamanho de cristalito, o mesmo utilizou a técnica da largura à meia altura: FWHM (*full width at half maximum*), e encontrou valores médios de cristalitos menores; porém, similarmente a este trabalho, ele obteve menor valor médio de cristalito para a titânia, sendo o valor calculado encontrado de 53 nm para a alumina e de 12 nm,

Meybodi et al. (2013) realizou um estudo das propriedades mecânicas e microestruturais da tialita. Neste estudo, ele partiu de pós nanométricos de alumina e titânia que já haviam sido moídos, porém, utilizando a equação de Scherrer, ele também calculou o tamanho de cristalito para as fases presentes, e novamente valores menores de cristalitos foram encontrados para a titânia (presente na fase anatásio e rutilo com tamanho de cristalitos entre 21,7 e 14,5 nm respectivamente), enquanto que para a alumina, presente na fase coríndon foram encontrados cristalitos de até 150 nm.



## 6.2 Caracterização dos corpos de prova a verde

A Tabela 7 e Figura 19 mostram os valores da densidade a verde das pastilhas, para cada uma das composições, obtidos a partir da média de 6 amostras. Os valores utilizados para os cálculos podem ser conferidos nos Apêndices A, B, C, D, E e F.

Tabela 7 - Densidade a verde ( $\text{g/cm}^3$ ) das composições investigadas

Composições	Média da Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
A4h	$2,314 \pm 0,024$
A8h	$2,331 \pm 0,022$
AT4h	$2,254 \pm 0,022$
AT8h	$2,387 \pm 0,023$
T4h	$2,392 \pm 0,019$
T8h	$2,414 \pm 0,031$

Fonte: Próprio autor

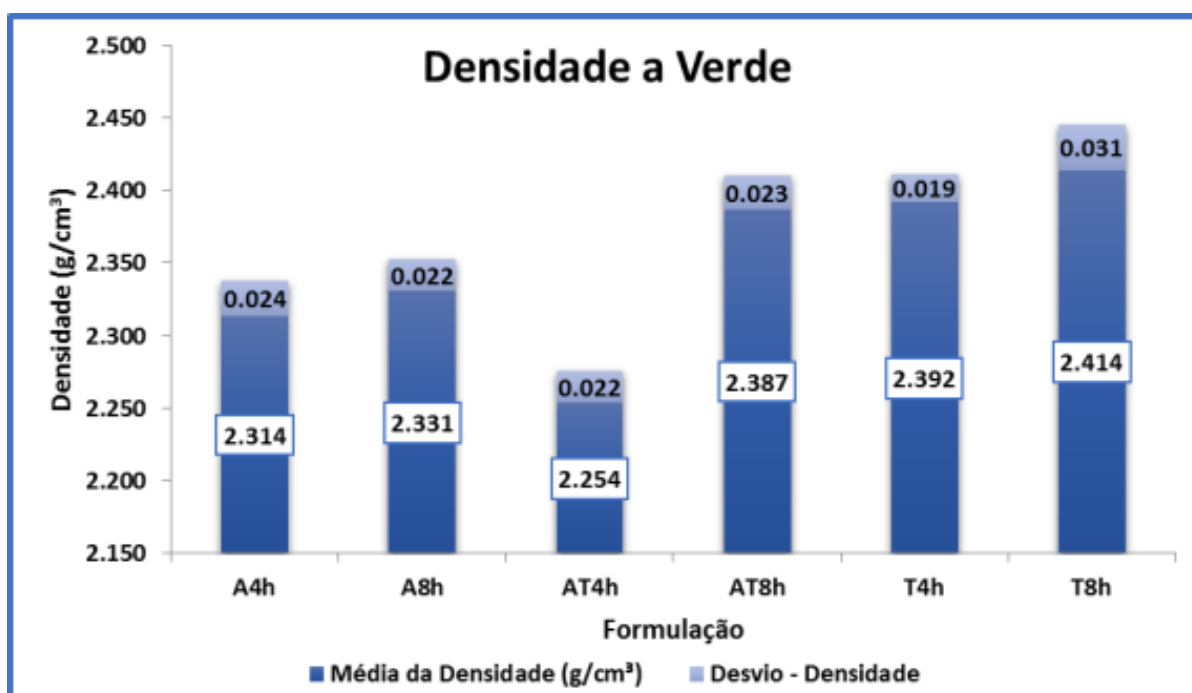


Figura 19 - Valores de densidade à verde das amostras investigadas.

Fonte: Próprio autor.

Para uma mesma composição, observa-se que os pós moídos durante 8 horas apresentaram valores de densidade superiores, indicando o efeito positivo do maior

tempo de moagem no empacotamento das partículas após prensagem. Assim, em relação à caracterização dos corpos a verde, os valores encontrados estão em concordância com a bibliografia, sendo que quanto maior o tempo de moagem, maior a densidade dos corpos. Vale ressaltar que tempos muito elevados nesse tipo de moagem encarecem e inviabilizam a produção em escala industrial. Além disso, aumentar indefinidamente o tempo de moagem nem sempre acarreta uma diminuição no tamanho de partículas (SURYANARAYANA, 2001).

Considerando-se a densidade típica da alumina de  $3,95 \text{ g/cm}^3$  (KUMARI, 2013), da titânia de  $4,23 \text{ g/cm}^3$  (ZIMMER, 2009) e MgO  $3,20 \text{ g/cm}^3$  e, portanto, a densidade teórica da composição A igual a  $3,97 \text{ g/cm}^3$ , composição AT igual a  $4 \text{ g/cm}^3$  e composição T igual a  $4,029 \text{ g/cm}^3$ , tem-se que as amostras constituídas com excesso de alumina (composições A4h e A8h) obtiveram uma densidade a verde aproximada de 58% do valor da densidade teórica, valor elevado se considerado que as amostras foram compactadas via prensagem uniaxial. O mesmo ocorreu para as amostras contendo quantidade equimolares de alumina e titânia (composições AT4h e AT8h): os valores de densidade a verde obtidos também foram cerca de 58% do valor da densidade teórica. Já para as amostras contendo excesso de titânia, o valor é de 60% (composição T4h e T8h, indicando maior empacotamento em relação às demais composições).

Staffa (2011) também obteve valores muito próximos de densidade a verde entre as suas composições estudadas. Ele também obteve valores mais elevados para as amostras que continham maior teor de titânia. Assim como neste trabalho, Staffa também utilizou uma prensagem uniaxial, porém utilizando uma força maior, 300 MPa, e obteve valores de  $2,6 \text{ g/cm}^3$ , para as amostras com maior teor de titânia, enquanto que para aquelas com teor menor de titânia, os valores encontrados foram de  $2,57 \text{ g/cm}^3$ .

### **6.3 Caracterização dos corpos de prova após sinterização**

Devido à grande quantidade de amostras e variedade nas condições de queima, elaborou-se a Tabela 8 para melhor organização dos resultados.

Tabela 8 - Codificação das amostras em função da temperatura e tempo de queima.

Temperatura de Queima (°C)	Tempo de Queima (h)	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500	2	A4A2	A8A2	AT4A2	AT8A2	T4A2	T8A2
1500	4	A4A4	A8A4	AT4A4	AT8A4	T4A4	T8A4

Fonte: Próprio autor.

As tabelas e figuras a seguir indicam as medidas obtidas após queima, sendo: Densidade Aparente (DA), Porosidade Aparente (PA) bem como a Retração Diametral de Queima (RDQ). Os valores utilizados para a obtenção das médias nos cálculos podem vistos nos Apêndices A, B, C, D, E e F. A Tabela 9 e Figura 20 mostram os valores médios encontrados para a densidade aparente das amostras nas diferentes composições e condições de queima.

Tabela 9 - Valores médios de densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) após a queima.

Queima (°C)	Tempo (h)	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500	2	3,262±0,211	3,303±0,129	3,054±0,125	3,270±0,137	3,173±0,125	3,315±0,078
1500	4	3,114±0,065	3,457±0,390	3,057±0,202	3,346±0,138	3,304±0,224	3,392±0,128

Fonte: Próprio autor.

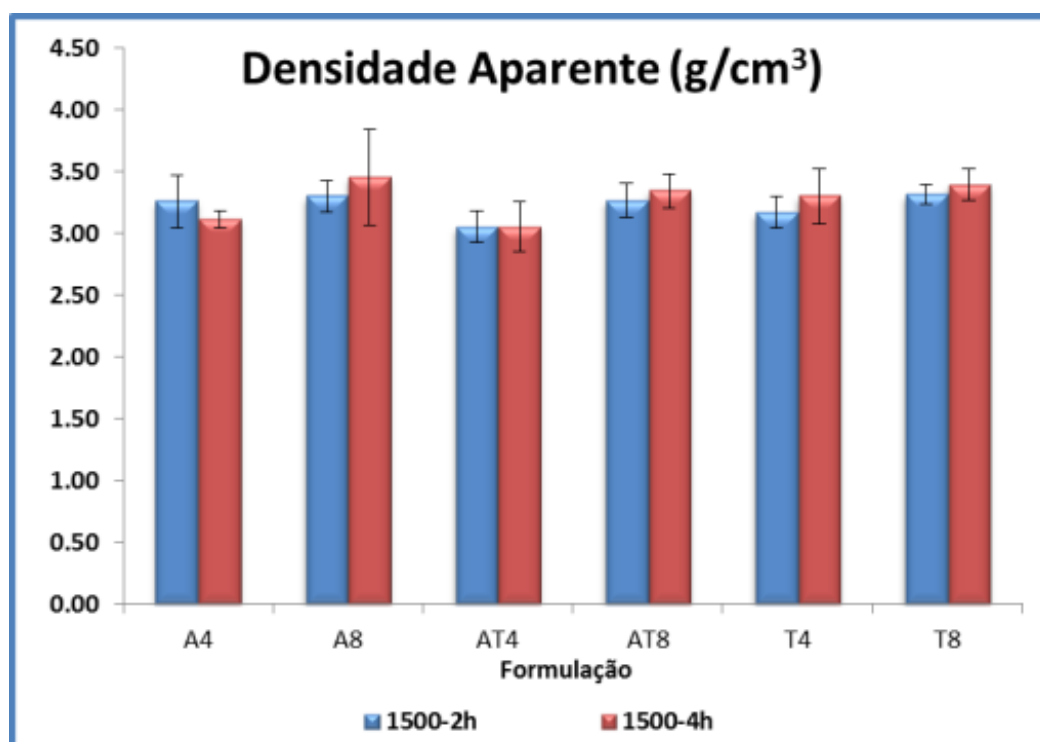


Figura 20 - Valores médios de densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) obtidos em função das condições de sinterização.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se verificar que os valores de densidade se mostraram estatisticamente semelhantes com relação ao tempo de queima, havendo uma ligeira tendência no aumento da densidade com o aumento do tempo de sinterização e do tempo de moagem para a maioria das composições, o que é bastante coerente com os resultados obtidos de densidade a verde. Uma vez que o maior tempo de moagem proporcionou maior densidade a verde (maior empacotamento das partículas), após sinterização há uma tendência desse comportamento se manter. A composição AT4 apresenta, em média, uma densidade aparente menor quando comparada às demais composições, fato associado à menor densidade a verde de tais amostras, dificultando o processo de sinterização.

Resultados similares em relação à densidade e tempo de sinterização foram encontrados por Lan et al. (2011), o qual a influência de diversos aditivos nas propriedades da tialita. O autor realizou a moagem de alumina e titânia utilizando moinho de bolas durante 10 horas e posteriormente sinterizou as amostras a uma temperatura de 1500 °C em tempos distintos de 3 e 6 horas. Para as amostras cujo aditivo utilizado foi MgO, a densidade aparente das amostras foi de 3,2 e 3,4 g/cm<sup>3</sup> para 3 e 6 horas de sinterização respectivamente.

Guedes, et al. (2014) também fazendo uso da moagem de alta energia, através de um moinho tipo atritor, sinterizou suas amostras a 1600 °C durante uma hora, variando a composição do material, relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, e também obteve valores estatisticamente muito próximos nas diferentes composições, variando entre 3,4 e 3,5 g/cm<sup>3</sup>. Entretanto, Kumari (2013) obteve resultados diferentes. Ele realizou a sinterização a 1600 °C por 2 horas. Os valores encontrados para densidade foram bastante variáveis em relação à composição dos corpos de prova, valores estes que variaram entre 2,9 e 3,8 g/cm<sup>3</sup> dependendo da concentração de alumina na composição, que neste caso quanto maior a concentração de alumina, maior a densidade encontrada.

A Tabela 10 e Figura 21 mostram os valores médios encontrados para a porosidade aparente das amostras nas diferentes composições e condições de queima.

Tabela 10 - Valores médios de porosidade aparente (%) após queima.

Queima (°C)	Tempo (h)	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500	2	8,802±1,647	6,205±2,897	14,579±2,531	8,395±2,275	8,450±1,991	7,623±1,920
1500	4	7,375±1,677	5,512±2,165	12,413±2,876	7,148±2,224	6,372±1,945	5,545±2,476

Fonte: Próprio autor.

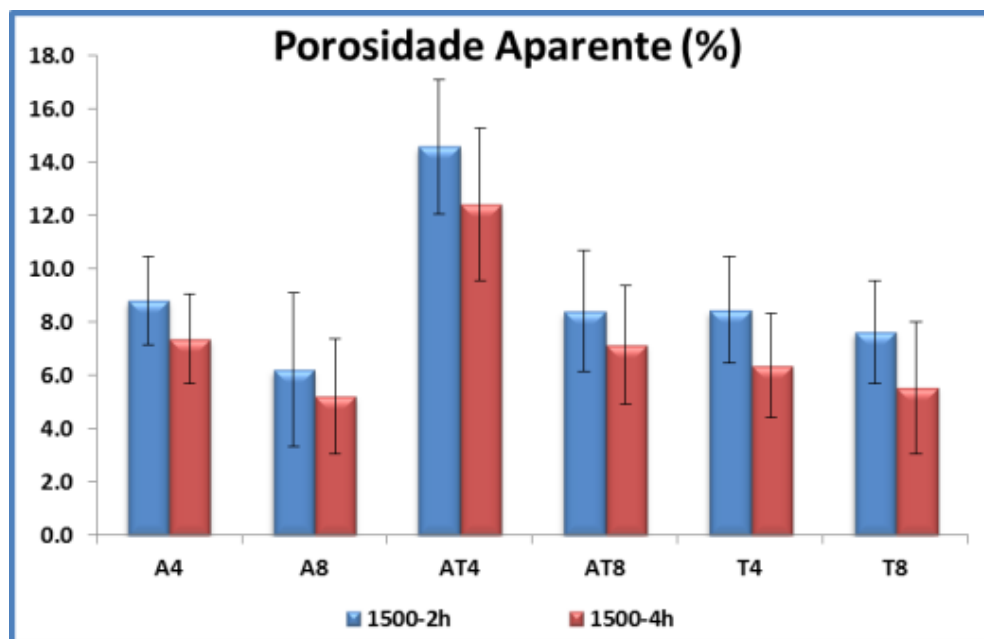


Figura 21 - Valores médios de porosidade aparente (%) obtidos em função das condições de sinterização.

Fonte: Próprio autor.

Através do gráfico apresentado na Figura 21, pode-se perceber que as amostras sinterizadas durante 2 horas apresentaram maior porosidade aparente. Ao se comparar uma mesma composição na mesma condição de queima, temos que a porosidade aparente é menor para os casos onde a moagem foi realizada com maior tempo, ou seja 8 horas. Outro resultado que chama a atenção, são os valores são obtidos para a composição AT4, resultado este já esperado, fruto da baixa densidade a verde e densidade aparente apresentados inicialmente.

Resultados similares em relação à porosidade e tempo de sinterização foram encontrados por Lan et al. (2011). Sendo que para sinterização em 3 horas, foram encontrados valores de 8% de porosidade, enquanto que para as amostras sinterizadas por mais tempo, 6 horas, foram encontrados valores de 4% de porosidade para as amostras cujo MgO utilizado como aditivo. Tsetsekou (2004) que também estudou a influencia de diferentes aditivos nas propriedades da tialita, variando-se a

temperatura de sinterização (entre 1350 e 1600 °C durante 2 horas), obteve valores de porosidade maiores do que aqueles encontrados neste trabalho, variando entre 16% para uma temperatura de 1600 °C e 29% para 1350 °C, utilizando 3% em peso de MgO.

Guedes et al. (2014) obteve uma porosidade maior para as amostras com excesso de titânia, em torno de 6,4%, enquanto que para as amostras com excesso de alumina, os valores encontrados para porosidade foram em torno de 4,7%.

A Tabela 11 apresenta os valores médios da retração diametral de queima para cada uma das composições.

Tabela 11 - Valores médios da Retração Diametral de Queima.(%)

Queima (°C)	Tempo (h)	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500	2	9,917±0,349	11,393±0,346	9,500±0,263	10,000±0,228	10,008±0,242	11,402±0,329
1500	4	10,227±0,532	11,557±0,384	10,023±0,479	10,000±0,228	10,040±0,379	12,141±0,248

Fonte: Próprio autor.

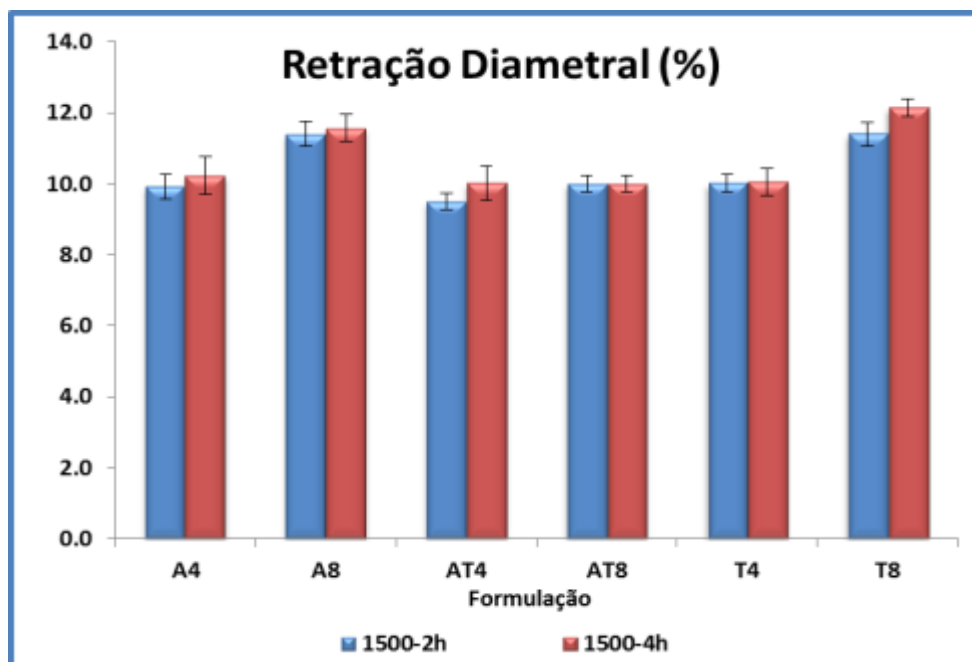


Figura 22 - Valores médios da Retração Diametral de Queima (RDQ) obtidos em função das condições de sinterização.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar pelo gráfico da Figura 22 que o comportamento da retração diametral de queima é inversamente proporcional ao apresentado para a PA, sendo

que neste caso, quanto maior o tempo de queima e o tempo de moagem, maior é o valor da RDQ (Retração Diametral de Queima), comportamento também esperado. Percebe-se que, de maneira geral, os corpos de prova mostraram uma retração diametral em torno de 10%.

Na sinterização ocorre o rearranjo das partículas e através do processo difusional, há a formação de grãos com ocupação dos espaços vazios, diminuindo assim a porosidade, conforme já mostrado. O efeito deste fenômeno está associado à diminuição das dimensões dos corpos de prova.

## **6.4 Ensaios Mecânicos**

### *6.4.1 Compressão Diametral*

Em relação à microdureza, foram realizadas várias tentativas de medidas. Diversos parâmetros de ensaios foram testados, conforme as referências pesquisadas, tais como aqueles utilizados por Çitak (2013) com uma carga de 2000 kgf por 20 segundos, ou ainda os parâmetros usados por Aball (2011), uma carga de 1,9N por 10 segundos. Buscou-se ainda utilizar os mesmos parâmetros aplicados por Nayiroh (2011), onde o mesmo variando-se as cargas de 0,3; 0,5; 0,9 e 1N; porém todas elas foram infrutíferas, não sendo possível a obtenção de valores. Dessa forma, optou-se por realizar ensaios de compressão diametral para determinação das propriedades mecânicas.

### *6.4.2 Compressão Diametral*

O ensaio de compressão diametral foi realizado para todos os corpos de prova das condições estudadas. A Tabela 12 mostra os valores de resistência à compressão diametral para cada uma das composições investigadas. Os dados relacionados a cada um dos corpos de prova estão disponíveis no APÊNDICE G.

Tabela 12 - Valores médios de resistência à compressão diametral (RCD), em MPa, para as composições investigadas.

Queima (°C)	Tempo (h)	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500	2	2.478±0.277	3.324±0.741	2.222±1.714	4.880±0.514	8.060±1.712	9.312±1.814
1500	4	2.542±0.381	3.340±0.435	1.692±0.450	3.516±0.454	5.524±2.991	7.938±0.535

Fonte: Próprio autor.

A Figura 23 ilustra graficamente esses valores em função das condições de queima estudadas, comparando os valores encontrados em cada composição.

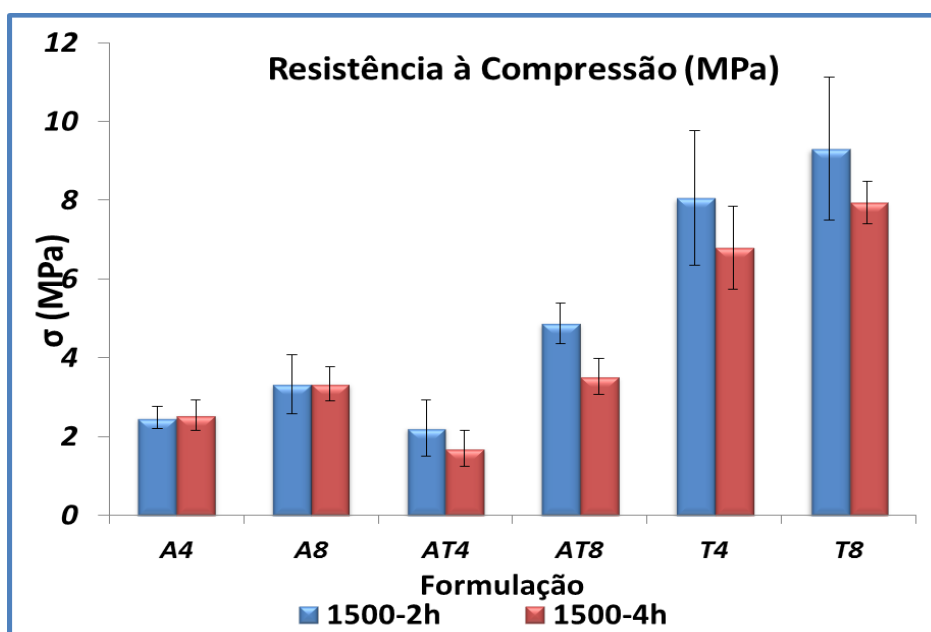


Figura 23 - RCD para as composições queimadas à 1500°C em 2 e 4 horas  
Fonte: Próprio autor.

Através da análise dos gráficos da Figura 23, é possível observar que para todas as outras condições de queima, a maior resistência foi obtida para as amostras contendo excesso de titânia.

É possível perceber ainda o efeito positivo do tempo de moagem, pois para todas as condições de queima, quanto maior o tempo de moagem, maior foi a resistência encontrada para uma mesma composição; ou seja, dentro de uma mesma composição, a resistência obtida sempre foi maior para as amostras moídas durante 8 horas. Com o aumento do tempo de moagem tem-se uma diminuição do tamanho médio de partículas favorecendo maior grau de empacotamento, além de uma maior reatividade do pó, o que está diretamente relacionado à maior densidade e menor porosidade obtidas.



Observa-se também que para as duas condições de queima, a composição AT4 apresentou menor valor de resistência mecânica, podendo-se comprovar a influência da maior porosidade encontrada para estes corpos de prova. Nota-se ainda pelos gráficos, que as composições com excesso de titânia, foram aquelas que apresentaram resistência mecânica superior às demais composições, o que é coerente já que apresentam menor porosidade.

A Figura 24 representa graficamente os dados obtidos em termos de resistência mecânica e porosidade aparente para as composições queimadas a 2 e 4 horas.

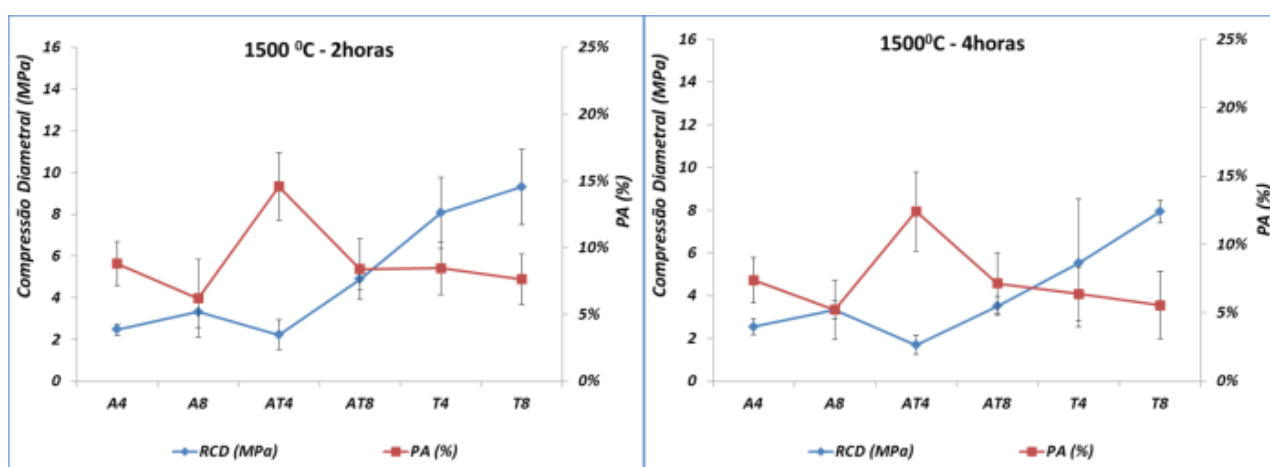


Figura 24 - Relação experimental entre Resistência Mecânica (RCD) vs Porosidade Aparente (PA).

Fonte: Próprio autor.

Pelos gráficos apresentados é possível perceber um comportamento bastante similar das curvas de RCD versus PA entre as condições de queima.

Um resultado bastante interessante refere-se ao diferente comportamento das composições investigadas. Em relação às composições com excesso de alumina (A), observou-se anteriormente que as amostras moídas durante 8 horas apresentaram maior densidade e menor porosidade comparada àquelas moídas durante 4 horas, fato que contribuiu para a maior resistência mecânica observada nas amostras moídas durante 8 horas.

Observa-se ainda que a resistência mecânica das amostras sinterizadas durante 2 e 4 mostraram-se muito semelhantes, fato que pode ser associado à maior presença de alumina, óxido de elevada resistência mecânica.

Para composições equimolares em alumina e titânia (AT), há uma diminuição na resistência mecânica das amostras ao se aumentar o tempo de sinterização de 2

para 4 horas, tanto para moagens ocorridas durante 4 como 8 horas. Todavia, para amostras moídas durante 4 horas, a perda de resistência mecânica ao se aumentar o tempo de sinterização de 2 para 4 horas foi maior do que para as amostras moídas durante 8 horas. Tal fato está diretamente relacionado ao efeito do tempo de moagem, que proporciona um menor crescimento de grãos nas amostras, aumentando a resistência mecânica.

Comportamento análogo ao da composição AT é observado para a composição com excesso de titânia. Apesar das amostras com excesso de titânia apresentarem resistência mecânica superior em relação às demais composições, o efeito da perda desta resistência é mais pronunciado em relação ao aumento do tempo de sinterização; ou seja, o aumento no tempo de sinterização parece causar um efeito deletério mais rapidamente nas composições contendo excesso de titânia. Fato este que está diretamente relacionado com a microestrutura do material.

Diferente dos resultados obtidos neste trabalho, Kumari (2013) encontrou valores menores de resistência (dureza Vickers) para as amostras com maior teor de titânia, sendo os valores encontrados muito superiores ao deste trabalho, variando entre 15,6 GPa para as amostras contendo 3% de titânia e 1,7 GPa para as amostras contendo 40% de titânia.

Staffa (2011) também obteve resultados de resistência mais elevados para as composições com menor concentração de titânia, onde valores de 11 MPa foram encontrados para amostras com maior teor de titânia enquanto que valores de até 28 MPa foram encontrados para amostras com menor teor de titânia. Porém, Staffa também obteve valores similares ao deste trabalho no que concerne ao tempo de sinterização, uma vez que ele também utilizou uma temperatura de sinterização de 1500 °C em tempos de 2 e 4 horas, ele observou uma diminuição da resistência para o tempo de 2 para 4 horas de sinterização de 28 para 21 MPa para as amostras com menor teor de titânia e de 13 para 11 MPa para as amostras com maior teor de titânia.

Meybodi, et al. (2013) também obteve valores elevados de resistência (utilizando dureza Vickers), variando entre 4,8 e 8,5 GPa para as amostras sinterizadas à 1300 e 1600 °C respectivamente. Maki (2013) encontrou valores de resistência de 106 e 32 Mpa (15 mol% de MgO) para amostras sinterizadas a 1400 e 1500 °C, respectivamente.

## 6.5 Difração de Raios X

As figuras 25 a 30 mostram alguns difratogramas de raios X das amostras investigadas e codificadas (Tabela 4). Foi possível identificar que, na maioria das amostras, foi detectada a presença de 4 compostos distintos: Tialita ( $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ), Alumina (córindon), Titânia (rutilo) e Zircônia (monoclínica). Observa-se um aumento na intensidade dos picos de tialita com o aumento do tempo de moagem para todas as composições investigadas, o que pode estar associado ao favorecimento da reação com o aumento da energia interna do sistema.

A presença de zircônia na maioria dos difratogramas deve-se à contaminação dos pós durante a moagem, uma vez que tanto o frasco como os meios de moagem são constituídos por esse material.

Como já mencionado, pode-se perceber que houve a formação de tialita (que em todos os casos se encontra na fase  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ) em todas as composições, mas em nenhum caso foi observada somente a presença dessa fase de interesse, sendo detectada a presença concomitante de titânia e alumina. Outros trabalhos (STAFFA, 2011; VENANCIO, 2009) envolvendo a formação de tialita relatam a dificuldade em se obtê-la pura a partir de diferentes técnicas.

As figuras 25 a 30 ilustram os difratogramas das diferentes composições para uma mesma condição de queima - neste caso de 1500°C por 2 horas - porém, a tialita também foi identificada para todas as demais composições também queimadas por 4 horas, conforme informações consolidadas na Tabela 13 e ilustrados nos demais difratogramas disponíveis nos Apêndices H, I e J. Comportamento análogo foi observado com relação à presença de titânia e alumina.

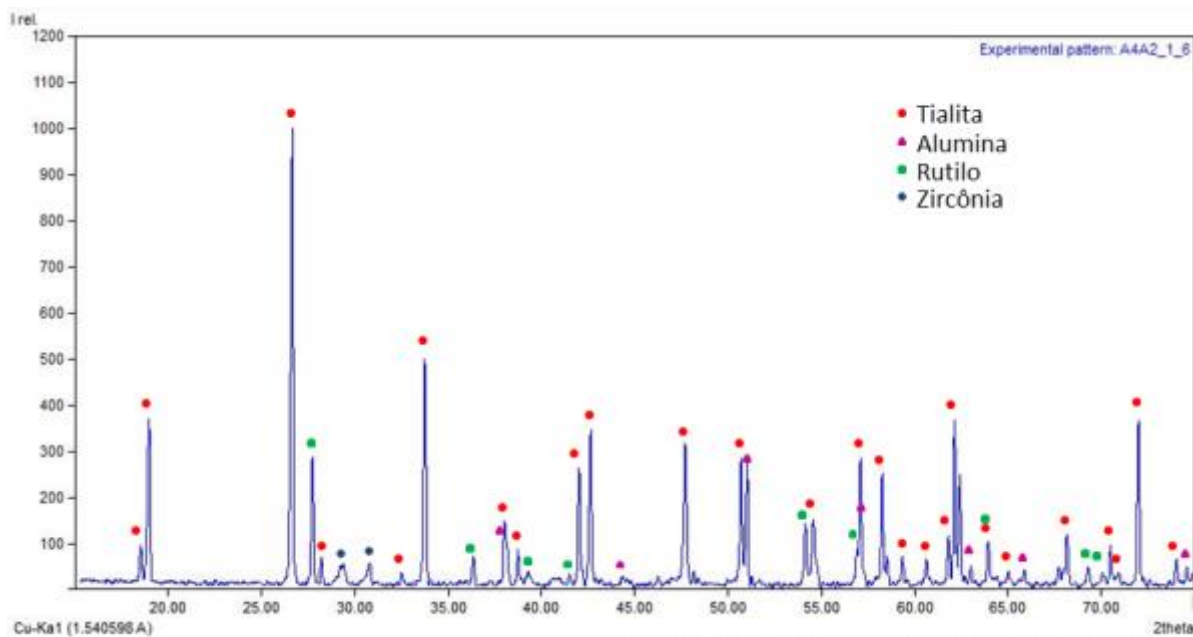


Figura 25 - Difratoograma da amostra A4A2 (com excesso de alumina, 4h de moagem).  
Fonte: Próprio autor.

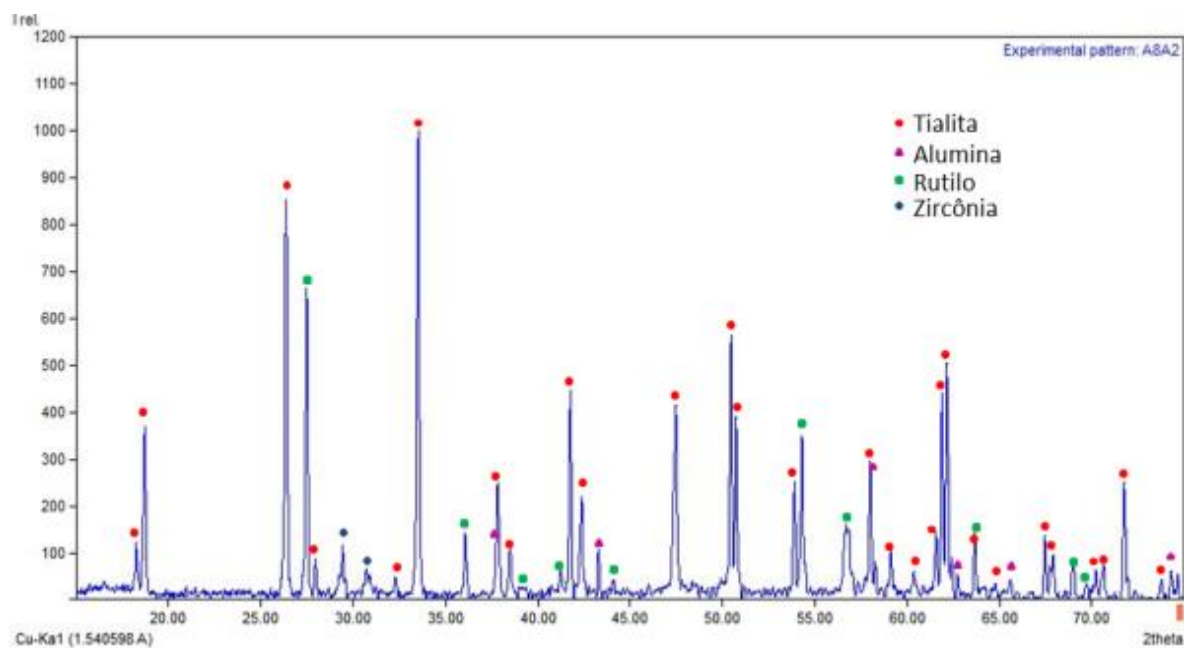


Figura 26 - Difratoograma da amostra A8A2 (excesso de alumina, 8 horas de moagem).  
Fonte: Próprio autor.

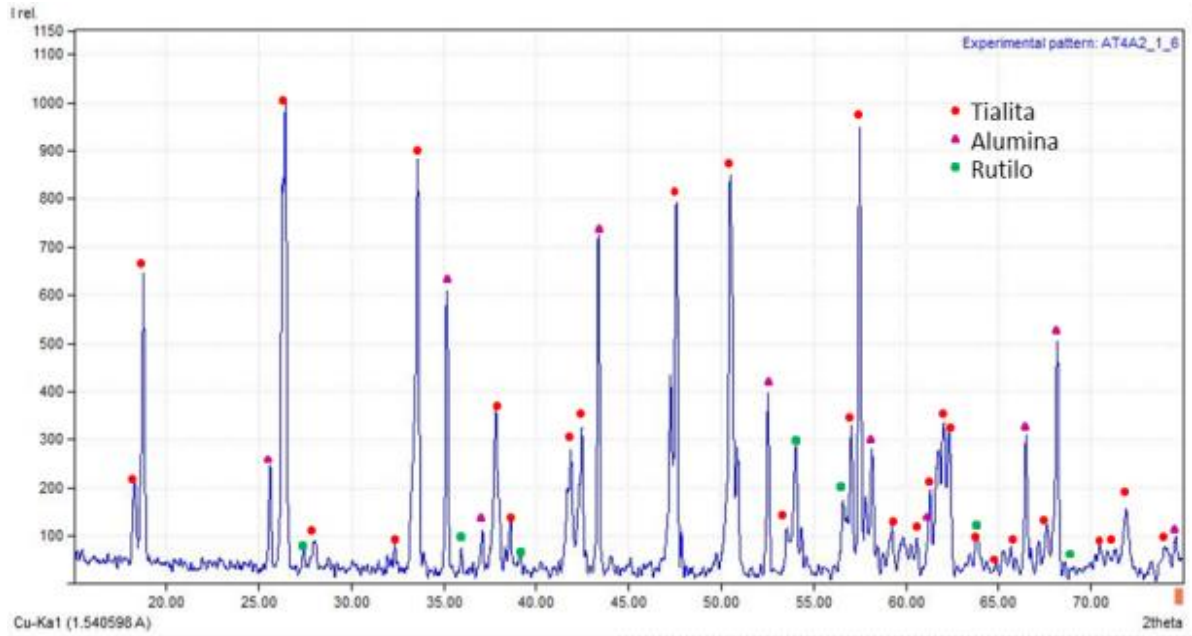


Figura 27 - Difratoograma da amostra AT4A2 (proporções equimolares de alumina e titânia, 4 horas de moagem).

Fonte: Próprio autor.

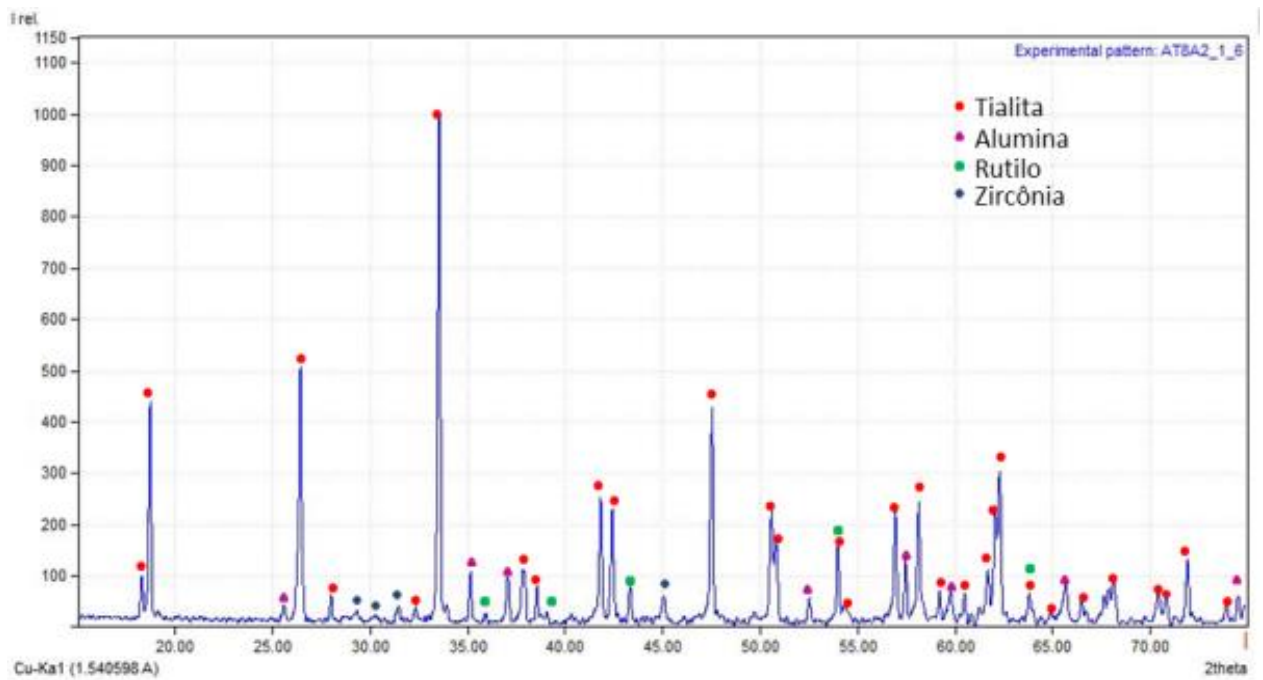


Figura 28 - Difratoograma da amostra AT8A2 (proporções equimolares de alumina e titânia, 8 horas de moagem).

Fonte: Próprio autor.

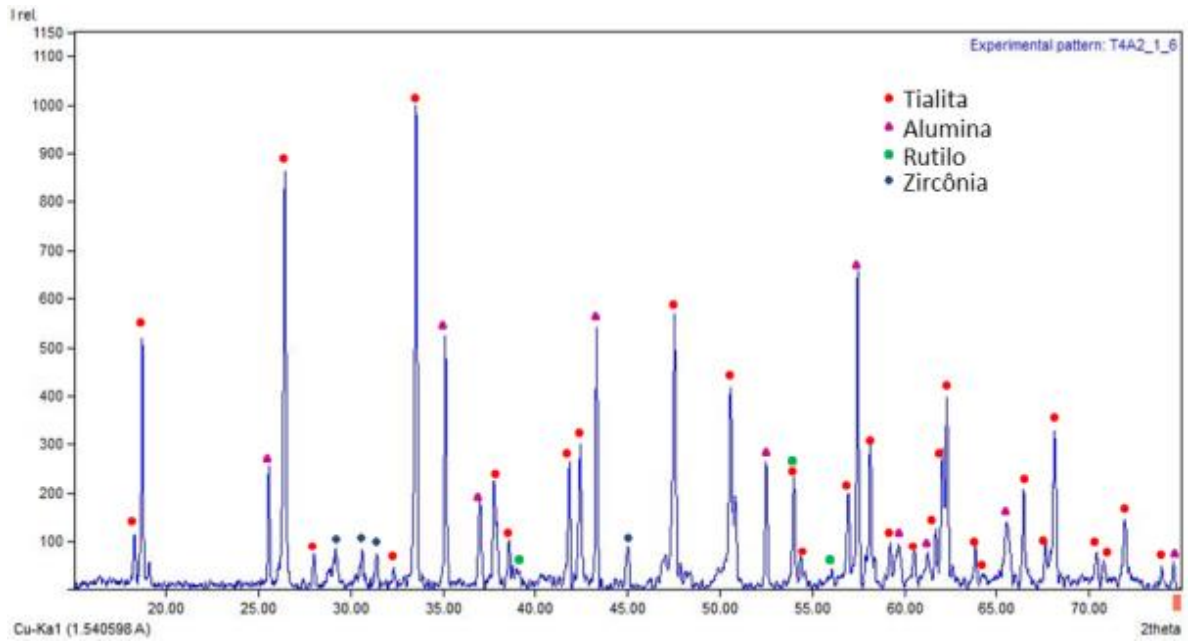


Figura 29 - Difratograma da amostra T4A2 (excesso de titânia, 4 horas de moagem).  
Fonte: Próprio autor.

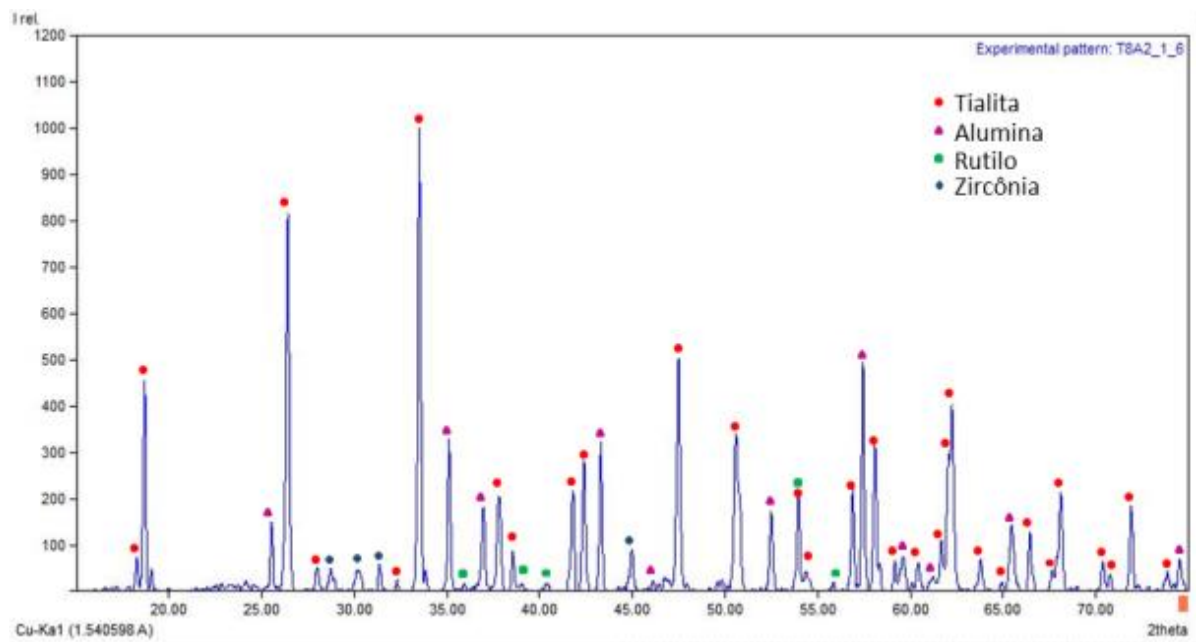


Figura 30 - Difratograma da amostra T8A2 (excesso de titânia, 8 horas de moagem).  
Fonte: Próprio autor.

Para facilitar a visualização dos resultados, a Tabela 13 mostra os compostos identificados para cada uma das composições estudadas.

Tabela 13 - Fases formadas depois da queima dos corpos de prova

Condição de Queima	Composição					
	A4	A8	AT4	AT8	T4	T8
1500°C/2h	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>
1500°C/4h	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>

Fonte: Próprio autor.

Papitha (2013) obteve resultados muito semelhantes no estudo que realizou utilizando também como precursores alumina e titânia. Em seu trabalho, as amostras foram queimadas a 1550°C durante 1 hora, e depois da queima, foram identificados no final Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, sendo que os picos de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> foram identificados com maior intensidade, porém apareceram picos dos precursores, muito semelhante aos resultados obtidos neste trabalho.

O mesmo aconteceu no trabalho de Zampieri (2014), que realizou um estudo de formação de tialita a partir de resina polimérica contendo Ti, Al, Si e outros elementos metálicos. Zampieri estudou a formação de tialita em diferentes temperaturas de queima, partindo-se de 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, sendo que em cada temperatura, a queima foi realizada durante 2 horas. Como resultado foi obtida tialita somente para as temperaturas de 800 e 1300°C, sendo que em 800°C, além de tialita, foram identificados Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>.

Skala (2009) também obteve resultados muito próximos em relação à presença de alumina e rutilo nos difratogramas de raios X do seu trabalho, sendo que após realizar a moagem a úmido com alumina e titânia por 4 horas, prensou e queimou as amostras a 1550 °C/4h e obteve como resultado final Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, sendo que a tialita foi identificada com maior intensidade.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que, até o momento, não foi possível obter tialita através da moagem de alta energia nas condições investigadas. A provável causa para a não formação completa de tialita é que a moagem a úmido, apesar de permitir maior homogeneização no sistema, também diminui a energia transmitida aos pós reagentes, dificultando a ocorrência de reação. Para que a fase de interesse seja formada, é necessário que ocorra a reação entre os precursores.

## **6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Após submetidas ao ensaio de compressão diametral, as amostras foram recobertas com ouro para análise da superfície de fratura via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Como já mencionado, as imagens foram coletadas com aumento de 500, 1000, 2000 e 5000 vezes a fim de se avaliar o tamanho médio e a forma dos grãos nas amostras, analisar a morfologia dos grãos, se os tempos e condições de queima foram suficientes para promover a total sinterização do sistema e ainda se ocorreu o microtrincamento na estrutura do material.

A Figura 31, com magnificação de 500 vezes, mostra uma visão geral da microestrutura do material para cada uma das diferentes composições. Observa-se que as amostras com excesso de titânia apresentaram microestrutura mais refinada de um modo geral, o que está de acordo com os resultados obtidos de resistência mecânica.

Pelas imagens mostradas na Figura 31, é possível perceber que existe uma grande heterogeneidade na morfologia dos grãos e que o processo de sinterização não foi completo em nenhuma das condições estudadas.



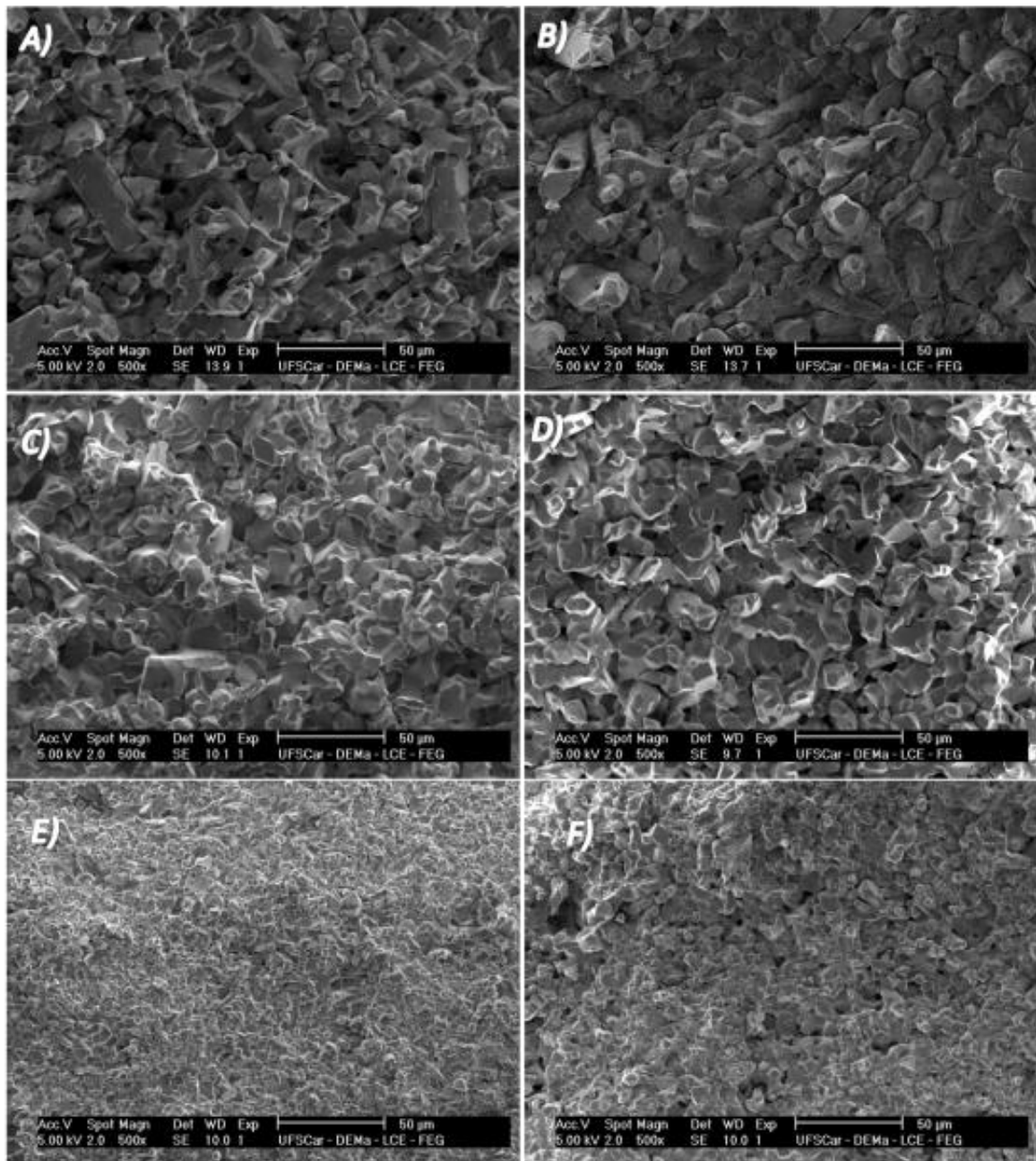


Figura 31 - MEV das amostras com uma magnificação de 500 vezes:

- A) Amostra: A4A2.
- B) Amostra: A4A4.
- C) Amostra: AT4A2.
- D) Amostra: AT4A4.
- E) Amostra: T4A2.
- F) Amostra: T4A4.

Fonte: Próprio Autor.

A partir de uma ampliação de duas mil vezes, é possível observar maiores detalhes das microestruturas investigadas, conforme apresentado na Figura 32. Todas as composições investigadas, demonstradas na Figura 32 nas imagens A, B, C, D, E e F apresentaram microtrincamento, indicado pelas elipses em vermelho nas

micrografias. Wohlfromm (1991) também encontrou microestruturas com microtrincamento intenso ao obter tialita utilizando diferentes dopantes estabilizadores, entre eles o MgO, mulita e zircônia.

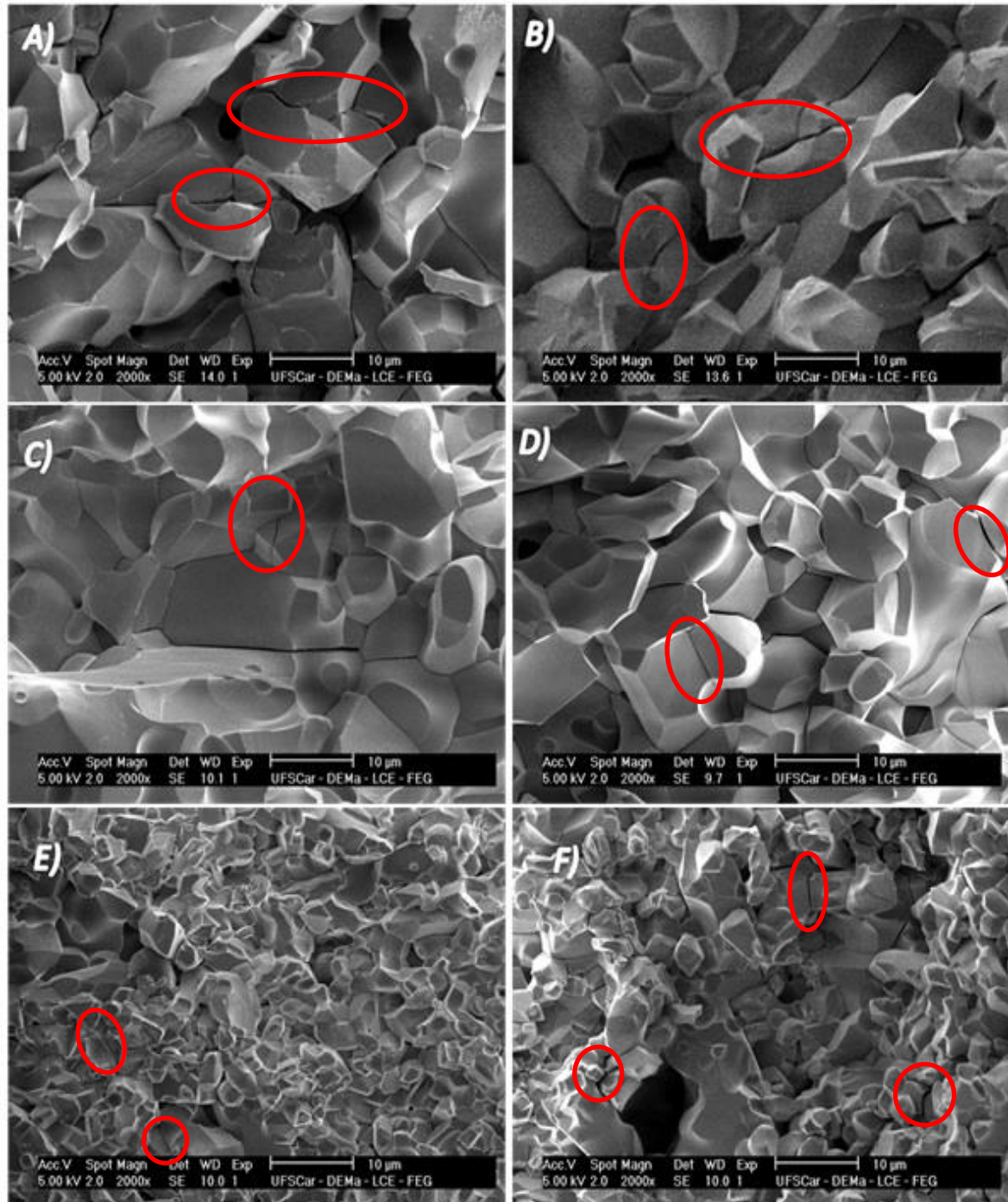


Figura 32 - MEV das amostras com uma magnificação de duas mil vezes:

- A) Amostra: A4A2.
- B) Amostra: A4A4.
- C) Amostra: AT4A2.
- D) Amostra: AT4A4.
- E) Amostra: T4A2.
- F) Amostra: T4A4.

Fonte: Próprio Autor

Conforme descrito no item 5.3.6, foram quantificados os tamanhos de grãos, a Figura 33 mostra a frequência da distribuição dos tamanhos de grãos encontrados para cada uma das amostras analisadas.

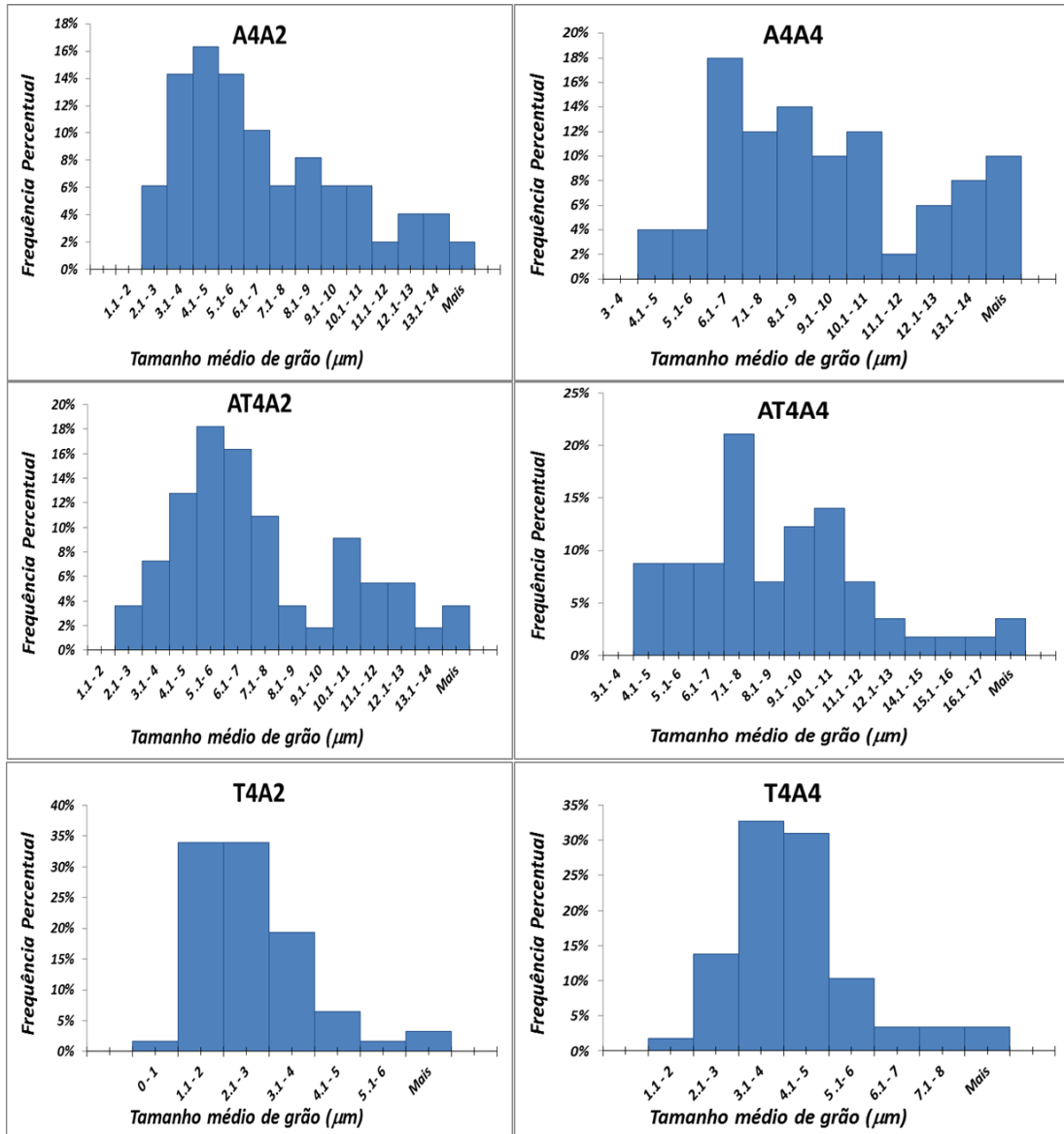


Figura 33 - Frequências de Distribuição do Tamanho de Grão obtidas através das imagens de MEV para as amostras estudadas.

Fonte: Próprio Autor

Pelos histogramas apresentados na Figura 33, nota-se que para a composição com excesso de alumina, a distribuição da frequência do tamanho de grão é bastante heterogênea, sendo que para a amostra A4A2 os grãos variaram de tamanho entre 2,1 até maiores que 14  $\mu\text{m}$  com maior parcela dos grãos analisados com tamanhos entre 4,1 e 5  $\mu\text{m}$  e para a amostra A4A4 a variação acontece de 4,1 até grãos maiores que 14  $\mu\text{m}$ , sendo sua maioria na faixa entre 6,1 e 7  $\mu\text{m}$ , indicando que houve um

crescimento dos grãos com o aumento do tempo de sinterização de 2 para 4 horas, favorecendo ainda mais o microtrincamento da matriz, o que compromete as propriedades mecânicas do produto.

Comportamento muito semelhante foi obtido para as amostras que possuem quantidades equimolares dos óxidos dos precursores, conforme mostrado no histograma, sendo que para a amostra AT4A2 os grãos também variaram de tamanho entre 2,1 até maiores que 14  $\mu\text{m}$  com maior parcela dos grãos analisados com tamanhos entre 5,1 e 6  $\mu\text{m}$  e para a amostra AT4A4 a variação foi de 4,1 até grãos maiores que 17  $\mu\text{m}$ , sendo sua maioria na faixa entre 7,1 e 8  $\mu\text{m}$ . Novamente observou-se um aumento no tamanho médio de grãos em função do aumento do tempo de sinterização de 2 para 4 horas, favorecendo ainda mais o microtrincamento da matriz, com diminuição na resistência mecânica.

Já para a composição com excesso de titânia, os grãos apresentaram-se com uma uniformidade maior e tamanho menor do que os apresentados para as demais composições. Para a amostra T4A2 foram observados grãos menores que 1  $\mu\text{m}$ , sendo sua maior parcela dos grãos analisados com tamanhos entre 1,1 e 3  $\mu\text{m}$ ; para a amostra T4A4 a maioria dos grãos quantificados estavam na faixa entre 3,1 e 4  $\mu\text{m}$ . Apesar da diminuição da resistência mecânica com o aumento do tempo de sinterização, as amostras com excesso de titânia apresentaram microestrutura mais refinada se comparada às demais, o que contribuiu para uma resistência mecânica superior de tal composição.

As análises de EDS mostradas nas Figuras 34 e 35 a seguir mostram a concentração de cada elemento nas regiões numeradas e indicadas em vermelho. Essas imagens foram obtidas da amostra A4A2.

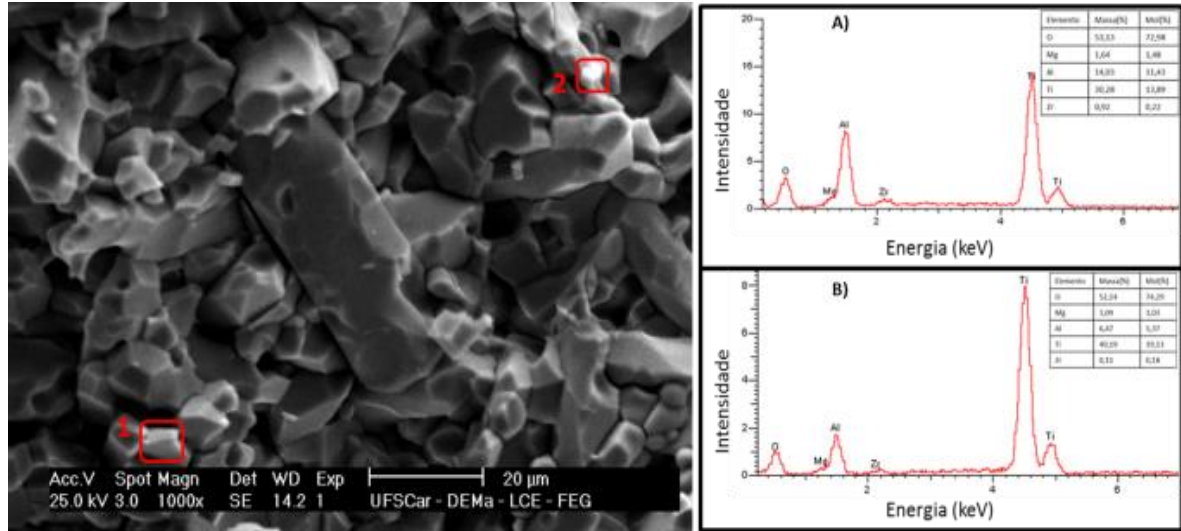


Figura 34 - Microanálise (EDS) da amostra A4A2:

A) EDS da região 1.

B) EDS da região 2.

Fonte: Próprio Autor.

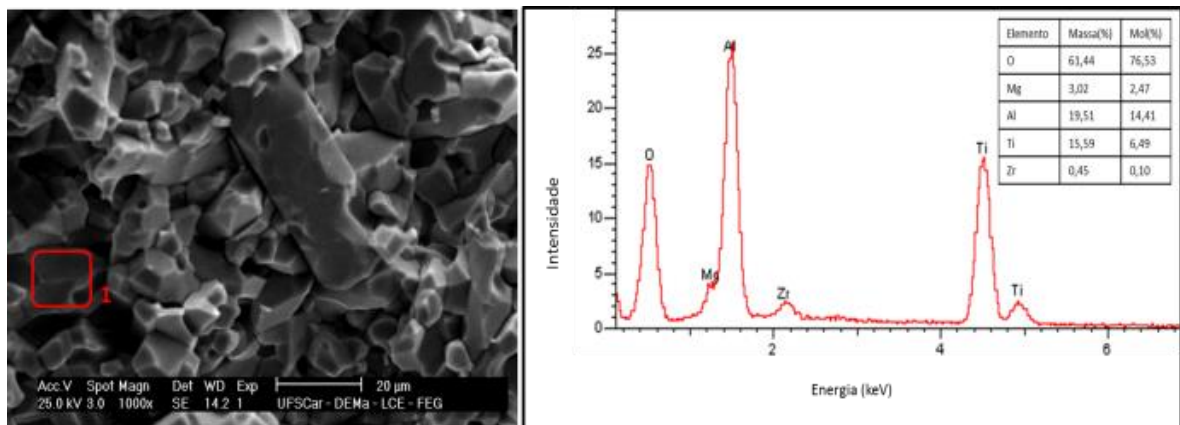


Figura 35 - Microanálise (EDS) da amostra A4A2 - outra região com grão maior.

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados de microanálise indicam a presença em majoritária de Titânio para os menores grãos e de Alumínio para os grãos maiores. Tal comportamento foi verificado para todas as composições estudadas e está em concordância com as microestruturas apresentadas.

## 7 CONCLUSÕES

- Quanto maior o tempo de moagem, maior a densidade dos corpos, indicando o efeito benéfico do maior tempo de moagem para todas as composições
- A partir da sinterização foi possível obter a tialita para todas as composições e condições de queimas realizadas no trabalho, porém a presença dos óxidos precursores ainda foi observada;
- Não houve grande variação entre os valores obtidos para a densidade aparente, porém, há uma tendência em aumentar a densidade e diminuir a porosidade à medida em que se aumenta tempo de moagem e sinterização;
- A retração diametral também aumenta com o aumento do tempo de queima, uma vez que se potencializa os efeitos diretos da sinterização, envolvendo uma diminuição ou fechamento de poros e eliminação de possíveis voláteis oriundos das reações no sistema alumina-titânia e/ou obtidos por contaminação.
- Maior tempo de queima afeta negativamente a resistência mecânica devido ao maior microtrincamento da matriz. Ainda sobre resistência mecânica, conclui-se que as amostras com excesso de titânia possuem maior resistência mecânica via compressão diametral devido ao menor tamanho médio de grãos obtido (microestrutura mais refinada) e ao menor microtrincamento.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a formação de tialita utilizando o moinho SPEX e confrontar os resultados com aqueles obtidos via moinho planetário;
- Estudar outras técnicas/condições de sinterização para os pós como a sinterização em dois estágios (“two steps sintering”), de modo a evitar o crescimento de grãos;
- Avaliar o efeito de outros aditivos diferentes do MgO na microestrutura final das composições envolvendo alumina e titânia;
- Investigar a influência de contaminantes provenientes dos corpos moedores, como a zircônia, nas propriedades do material.

## REFERÊNCIAS

- ABALL S. Effect of TiO<sub>2</sub> doping on microstructural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based single crystal ceramics. **Journal of Ceramic Processing Research**, n.1, p.21-25, 2011.
- ALECU, I. D.; STEAD, R. J. Further tailoring of material properties in non equimolecular aluminum titanate ceramic materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.679-682, 2007.
- ANTONIO, S. G. **Aplicação de difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos**. 2010. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2010.
- AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/ nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, Tehran, Iran, n. 86, p.122-124, July 2012.
- AUERKARI P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Finland, VTT Manufacturing Technology, 1996.
- BUDINSKI, K. G. **Engineering materials properties and selection**. 9. ed. Columbus, Ohio: Pearson. 2010.
- CORREA, H. P. S. **Análise do LaCrO<sub>3</sub> dopado com Sr e Co, preparados via reação de combustão, utilizando difração de raios X com aplicação do Método de Rietveld**. 2007. 129 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2007.
- CHIMELLI, P. C. **Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida**. 2010. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- ÇITAK, E.; BOYRAZ, T. Microstructural Characterization and Thermal Properties of Aluminium Titanate/YSZ Ceramics. In: INTERNATIONAL CONGRESS APMAS2013, 3., 2013, Antalya. **Proceedings**... Antalya, 2013.
- DAVIS, K. Material Review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**, Brussels, Belgium, 2010. Disponível em: <[http://www.iiuedu.eu/press/journals/sds/SDS\\_2010/DET\\_Article2.pdf](http://www.iiuedu.eu/press/journals/sds/SDS_2010/DET_Article2.pdf)>. Acesso em: 23 jul. 2014.
- DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL-MG, Poços de Caldas, 2015.



FALEIROS, R. R. **Avaliação da atividade fotocatalítica de partículas de  $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$  obtidas pela técnica de moagem de alta energia**. 2016. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL-MG, Poços de Caldas, 2016.

GUEDES, S., et al. Influência da razão molar de alumina e titânia na formação de titanato de alumínio. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, 2014.

GREGÓRIO, G. P. **Utilização da técnica de queima rápida (fast-firing) para sinterização de corpos cerâmicos**. 2011. 54 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2011.

ISHITSUKA, M. et al. Synthesis and thermal stability of aluminum titanate solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v.70, n. 2, p. 69-71, 1987.

KANG, H. S. et al. Simultaneously rapid synthesis and consolidation of nanostructured of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  compound by high-frequency induction heating. **Journal of Ceramic Processing Research**. v.13, n. 6, p.751-755, 2012.

KANG, H. S. et al. Simultaneously rapid synthesis and consolidation of nanostructured  $\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.4}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_5$  by high-frequency induction heating. **Electron. Mater. Lett.**, n.3, p.529-533, 2014.

KUMARI S. **Effect of  $\text{TiO}_2$  addition in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : phase evolution, densification, microstructure and mechanical properties**. 2013. 45f. Dissertação (Licenciatura de Tecnologia em Engenharia de Cerâmica) - Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 2013.

LAN, J. et al. Effect of additives on properties of aluminium titanate ceramics. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. n.21, p.1574-1579, 2011.

LARSON, Allen C.; VON DREELE, Robert B. **GSAS-general structure analysis system**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2004. 224 p.

LEITE, D. W. **Obtenção do cermet Ni-ZrO<sub>2</sub> por moagem de alta energia**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

LOPES, G. L. **Obtenção de tialita por MAE**. 2014. 59f. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL-MG, Poços de Caldas, 2014.

MANUEL, J. B. **Efeito da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%p.Co**. 2008. 118f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2008.

MAKI, R; SUZUKI Y. Microstructure and mechanical properties of MgO-doped  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  prepared by reactive sintering. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, n.121, p.568-571, 2013.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso de blindagem balística**. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Guaratinguetá, 2008.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, J.J. et al. High temperature mechanical behavior of aluminium titanate-mullite composites. **Journal of the European Ceramic Society**, n.21, p.63-70, 2001.

MEYBODI, M.S. et al. Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 wt %  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  composite prepared from alumina and titania nanopowders. **Ceramics International**, n.39, p.977-982, 2013.

NAYIROH, N.; PRATAPA, S. **Phase-composition analysis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -based functionally-graded materials with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  additive produced by multiple infiltration technique**. Magister Student of Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences. Surabaya, Indonesia, 2011.

NGUYEN T. H. C. **CMZP and Mg-doped  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  thin film coatings for high temperature corrosion protection of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  heat exchangers**. 1998. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 1998.

PAPITHA R. et al. Effect of micro-cracking on the thermal conductivity and thermal expansion of tialite ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) ceramics. **Processing and Application of Ceramics. Mater**, n.7, p.143-146, 2013.

PEREIRA, D.S.; JEFFRIES, R.L.; PEDER, D.C. Fabrication of aluminium titanate for refractory applications in non-ferrous metals industry. In: BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS - UNITECR'93, São Paulo, 1993. **Anais...** São Paulo, p.877-888, 1993.

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

RABELO, A. A. **Processamento de pós ultrafinos e nanométricos por moagem de alta energia para a obtenção de compósitos cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC**. 2002. 154f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

SILVA, F. L. R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2012.

SKALA, R. D.; LI, D.; LOW, I. M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, n.29, p. 67–75, 2009.

STAFFA, L.H. **Produção de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  com elevada densidade e resistência mecânica**. Relatório Técnico. DEMa, UFSCar. 2011.

STANCIU L., GROZA J. R., STOICA L. B., PLAPCIANU C. Influence of powder precursors on reaction sintering of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . **Scripta Materialia**, n.50, p.1259–1262, 2004.

SUBASH, B. et al. Highly active  $\text{WO}_3\text{-Ag-ZnO}$  photocatalyst driven by day light illumination. **Superlattices and Microstructures**, p. 155-171, 09 nov. 2012.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Colorado, USA: **Progress in Materials Science**, n.46, p.1-184, 2001.

URIBE, R., BAUDÍN, C. Sub-micron sized  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  powders prepared by high-energy ball milling. **Journal of the Materials Science**, n.36, p.5105-5113, 2001.

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 Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

WOHLFROMM H. et al. Microstructural characterization of aluminum titanate-based composite materials. **Journal of the European Ceramic Society**, n.7, p.385-396, 1991.

ZAMPIERI, M; BALDO, J. B. Formation of Tialite ( $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ) from Pechini Derived Polymeric Resins Containing Ti, Al and Si Metallic Elements. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research**, n.6, p. 393-402, 2014.

ZIMMER, 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 Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

## APÊNDICES

APÊNDICE A – Valores utilizados nos cálculos da formulação A4h (excesso de Alumina moído 4 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
A4A2-1	0.792	0.420	1.015	0.3398	2.3305	0.767	0.385	0.915	0.253	3.030	0.560	0.790
A4A2-2	0.795	0.425	1.015	0.3439	2.3118	0.769	0.385	0.915	0.253	3.037	0.560	0.790
A4A2-3	0.791	0.420	1.015	0.3398	2.3276	0.764	0.385	0.920	0.256	2.986	0.530	0.790
A4A2-4	0.792	0.425	1.020	0.3473	2.2806	0.766	0.385	0.915	0.253	3.025	0.540	0.780
A4A2-5	0.796	0.425	1.015	0.3439	2.3147	0.770	0.385	0.915	0.253	3.042	0.570	0.790
A4A2-6	0.792	0.425	1.020	0.3473	2.2806	0.777	0.390	0.915	0.256	3.029	-	-
A4A4-1	0.797	0.430	1.025	0.3548	2.2462	0.769	0.385	0.910	0.250	3.072	0.540	0.790
A4A4-2	0.791	0.425	1.020	0.3473	2.2777	0.765	0.385	0.915	0.253	3.023	0.540	0.790
A4A4-3	0.793	0.420	1.020	0.3432	2.3106	0.765	0.385	0.915	0.253	3.023	0.530	0.780
A4A4-4	0.789	0.420	1.015	0.3398	2.3217	0.764	0.385	0.915	0.253	3.019	0.540	0.780
A4A4-5	0.794	0.425	1.015	0.3439	2.3089	0.765	0.385	0.915	0.253	3.021	0.540	0.780
A4A4-6	0.798	0.425	1.015	0.3439	2.3206	0.771	0.385	0.915	0.253	3.044	-	-

## APÊNDICE B – Valores utilizados nos cálculos da formulação A8h (excesso de Alumina moído 8 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
A8A2-1	0.806	0.420	1.015	0.3398	2.3717	0.769	0.380	0.905	0.244	3.147	0.560	0.780
A8A2-2	0.800	0.420	1.020	0.3432	2.3310	0.764	0.375	0.900	0.239	3.203	0.540	0.780
A8A2-3	0.800	0.420	1.015	0.3398	2.3541	0.764	0.380	0.900	0.242	3.158	0.540	0.770
A8A2-4	0.800	0.420	1.020	0.3432	2.3310	0.764	0.375	0.900	0.239	3.204	0.550	0.790
A8A2-5	0.802	0.425	1.015	0.3439	2.3322	0.766	0.385	0.900	0.245	3.128	0.550	0.780
A8A2-6	0.800	0.420	1.015	0.3398	2.3541	0.766	0.375	0.900	0.239	3.210	-	-
A8A4-1	0.804	0.425	1.015	0.3439	2.3380	0.769	0.380	0.900	0.242	3.181	0.560	0.780
A8A4-2	0.803	0.420	1.015	0.3398	2.3629	0.767	0.375	0.900	0.239	3.214	0.580	0.780
A8A4-3	0.808	0.425	1.015	0.3439	2.3496	0.769	0.380	0.900	0.242	3.181	0.520	0.780
A8A4-4	0.797	0.420	1.015	0.3398	2.3452	0.761	0.375	0.900	0.239	3.190	0.540	0.780
A8A4-5	0.803	0.425	1.020	0.3473	2.3123	0.765	0.385	0.895	0.242	3.159	0.560	0.760
A8A4-6	0.804	0.425	1.020	0.3473	2.3163	0.767	0.375	0.900	0.239	3.216	-	-

APÊNDICE C – Valores utilizados nos cálculos da formulação AT4h (% igual para Alumina e Titânia, moído 4 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
AT4A2-1	0.802	0.440	1.015	0.3560	2.2527	0.774	0.400	0.920	0.272	2.847	0.560	0.820
AT4A2-2	0.800	0.440	1.020	0.3595	2.2251	0.769	0.400	0.920	0.269	2.861	0.550	0.810
AT4A2-3	0.808	0.440	1.020	0.3595	2.2473	0.777	0.405	0.925	0.275	2.825	0.550	0.810
AT4A2-4	0.804	0.435	1.015	0.3520	2.2843	0.782	0.395	0.920	0.265	2.947	0.570	0.810
AT4A2-5	0.802	0.440	1.015	0.3560	2.2527	0.772	0.400	0.920	0.269	2.872	0.560	0.810
AT4A2-6	0.798	0.440	1.020	0.3595	2.2195	0.771	0.400	0.920	0.269	2.867	-	-
AT4A4-1	0.803	0.440	1.010	0.3525	2.2779	0.795	0.405	0.915	0.272	2.919	0.560	0.830
AT4A4-2	0.807	0.440	1.020	0.3595	2.2446	0.777	0.405	0.915	0.272	2.854	0.550	0.820
AT4A4-3	0.805	0.440	1.015	0.3560	2.2611	0.780	0.410	0.910	0.273	2.860	0.570	0.800
AT4A4-4	0.808	0.445	1.015	0.3601	2.2440	0.775	0.405	0.910	0.272	2.846	0.550	0.800
AT4A4-5	0.803	0.440	1.015	0.3560	2.2555	0.774	0.405	0.910	0.269	2.875	0.550	0.810
AT4A4-6	0.803	0.440	1.010	0.3525	2.2779	0.776	0.400	0.915	0.263	2.949	-	-

APÊNDICE D – Valores utilizados nos cálculos da formulação AT8h (% igual para Alumina e Titânia, moído 8 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
AT8A2-1	0.804	0.415	1.015	0.3358	2.3943	0.766	0.375	0.915	0.247	3.106	0.560	0.780
AT8A2-2	0.802	0.415	1.015	0.3358	2.3884	0.764	0.375	0.915	0.247	3.098	0.550	0.790
AT8A2-3	0.804	0.415	1.015	0.3358	2.3943	0.766	0.375	0.915	0.247	3.106	0.550	0.790
AT8A2-4	0.804	0.415	1.020	0.3391	2.3709	0.767	0.370	0.915	0.243	3.153	0.550	0.780
AT8A2-5	0.794	0.410	1.020	0.3350	2.3700	0.758	0.375	0.915	0.247	3.074	0.540	0.780
AT8A2-6	0.807	0.415	1.015	0.3358	2.4033	0.769	0.380	0.915	0.250	3.079		-
AT8A4-1	0.791	0.410	1.015	0.3317	2.3844	0.752	0.370	0.915	0.243	3.093	0.540	0.760
AT8A4-2	0.799	0.410	1.020	0.3350	2.3849	0.762	0.375	0.915	0.247	3.089	0.560	0.780
AT8A4-3	0.801	0.410	1.020	0.3350	2.3909	0.764	0.370	0.915	0.243	3.139	0.540	0.780
AT8A4-4	0.795	0.410	1.015	0.3317	2.3964	0.760	0.370	0.915	0.243	3.124	0.560	0.780
AT8A4-5	0.807	0.410	1.015	0.3317	2.4326	0.771	0.375	0.915	0.247	3.125	0.550	0.790
AT8A4-6	0.809	0.410	1.015	0.3317	2.4386	0.772	0.375	0.915	0.247	3.132	-	-

## APÊNDICE E – Valores utilizados nos cálculos da formulação T4h (Excesso de Titânia, moído 4 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
T4A2-1	0.805	0.415	1.020	0.3391	2.3739	0.770	0.375	0.915	0.247	3.124	0.540	0.790
T4A2-2	0.802	0.415	1.015	0.3358	2.3884	0.767	0.375	0.915	0.247	3.112	0.540	0.790
T4A2-3	0.817	0.420	1.015	0.3398	2.4041	0.781	0.380	0.915	0.250	3.126	0.560	0.810
T4A2-4	0.812	0.420	1.015	0.3398	2.3894	0.775	0.380	0.915	0.250	3.102	0.560	0.790
T4A2-5	0.810	0.415	1.015	0.3358	2.4122	0.773	0.375	0.910	0.244	3.168	0.550	0.790
T4A2-6	0.812	0.420	1.015	0.3398	2.3894	0.773	0.380	0.915	0.250	3.094	-	-
T4A4-1	0.816	0.420	1.015	0.3398	2.4011	0.779	0.375	0.910	0.244	3.194	0.550	0.800
T4A4-2	0.829	0.425	1.015	0.3439	2.4107	0.791	0.380	0.910	0.247	3.201	0.560	0.810
T4A4-3	0.807	0.415	1.015	0.3358	2.4033	0.772	0.370	0.910	0.241	3.206	0.570	0.780
T4A4-4	0.808	0.415	1.010	0.3325	2.4301	0.769	0.375	0.915	0.247	3.120	0.550	0.780
T4A4-5	0.811	0.425	1.010	0.3405	2.3818	0.773	0.380	0.910	0.247	3.126	0.550	0.790
T4A4-6	0.789	0.405	1.010	0.3245	2.4316	0.755	0.365	0.910	0.237	3.179	-	-



## APÊNDICE F – Valores utilizados nos cálculos da formulação T8h (Excesso de Titânia, moído 8 horas)

Amostras	Verde					Pós Queima						
	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Imersa (g)	Massa Úmida (g)
T8A2-1	0.814	0.415	1.015	0.3358	2.4241	0.775	0.365	0.900	0.232	3.338	0.560	0.800
T8A2-2	0.827	0.425	1.010	0.3405	2.4288	0.788	0.370	0.900	0.235	3.346	0.570	0.800
T8A2-3	0.812	0.415	1.015	0.3358	2.4182	0.773	0.365	0.900	0.232	3.329	0.560	0.790
T8A2-4	0.824	0.420	1.020	0.3432	2.4010	0.784	0.365	0.900	0.232	3.378	0.560	0.800
T8A2-5	0.831	0.425	1.020	0.3473	2.3929	0.790	0.370	0.900	0.235	3.356	0.570	0.810
T8A2-6	0.800	0.405	1.015	0.3277	2.4413	0.776	0.365	0.900	0.232	3.343	-	-
T8A4-1	0.825	0.415	1.015	0.3358	2.4569	0.787	0.365	0.895	0.230	3.426	0.560	0.800
T8A4-2	0.817	0.415	1.015	0.3358	2.4331	0.778	0.370	0.895	0.233	3.342	0.560	0.800
T8A4-3	0.820	0.420	1.015	0.3398	2.4129	0.779	0.365	0.890	0.227	3.428	0.570	0.790
T8A4-4	0.829	0.420	1.015	0.3398	2.4394	0.787	0.370	0.890	0.230	3.420	0.570	0.800
T8A4-5	0.804	0.415	1.015	0.3358	2.3943	0.765	0.365	0.890	0.227	3.370	0.550	0.770
T8A4-6	0.813	0.410	1.020	0.3350	2.4267	0.771	0.365	0.895	0.230	3.356	-	-

## APÊNDICE G – Valores de resistência mecânica encontrados para cada corpo de prova

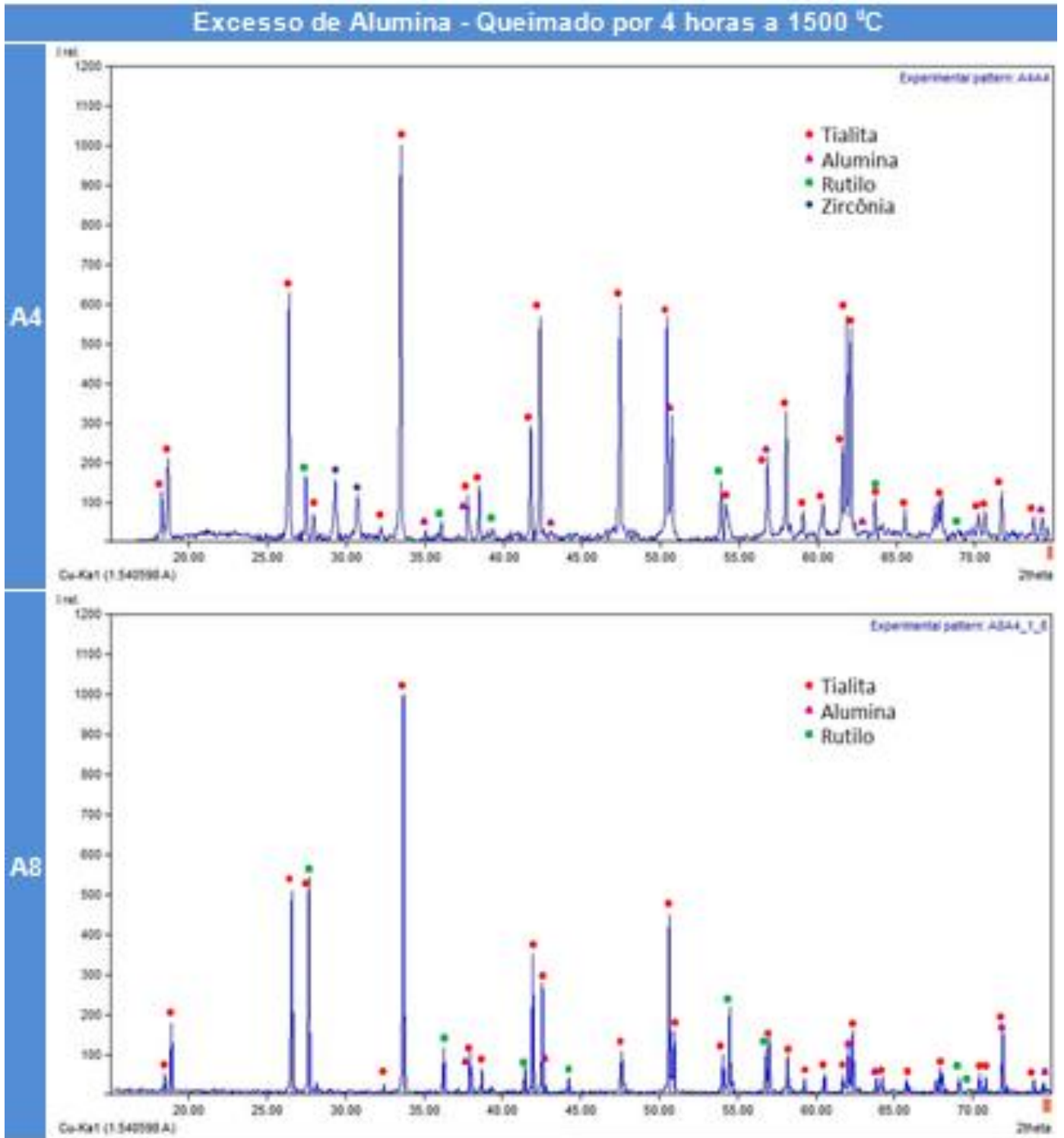
(continua)

<i>A4H</i>	<i>A4A2-</i> 1	<i>A4A2-</i> 2	<i>A4A2-</i> 3	<i>A4A2-</i> 4	<i>A4A2-</i> 5	<i>A4A2-</i> 6	<i>A4A4-</i> 1	<i>A4A4-</i> 2	<i>A4A4-</i> 3	<i>A4A4-</i> 4	<i>A4A4-</i> 5	<i>A4A4-</i> 6
<i>Força Máxima (kN)</i>	-	<b>0.13</b>	<b>0.12</b>	<b>0.16</b>	<b>0.14</b>	-	<b>0.13</b>	<b>0.17</b>	<b>0.12</b>	<b>0.15</b>	<b>0.13</b>	-
<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	-	<b>2.27</b>	<b>2.23</b>	<b>2.81</b>	<b>2.6</b>	-	<b>2.45</b>	<b>3.07</b>	<b>2.14</b>	<b>2.78</b>	<b>2.27</b>	-
<i>A8H</i>	<i>A8A2-</i> 1	<i>A8A2-</i> 2	<i>A8A2-</i> 3	<i>A8A2-</i> 4	<i>A8A2-</i> 5	<i>A8A2-</i> 6	<i>A8A4-</i> 1	<i>A8A4-</i> 2	<i>A8A4-</i> 3	<i>A8A4-</i> 4	<i>A8A4-</i> 5	<i>A8A4-</i> 6
<i>Força Máxima (kN)</i>	<b>0.14</b>	<b>0.19</b>	<b>0.14</b>	<b>0.19</b>	<b>0.24</b>	-	<b>0.18</b>	<b>0.20</b>	<b>0.16</b>	<b>0.20</b>	<b>0.15</b>	-
<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	<b>2.57</b>	<b>3.56</b>	<b>2.61</b>	<b>3.55</b>	<b>4.33</b>	-	<b>3.4</b>	<b>3.75</b>	<b>3.06</b>	<b>3.74</b>	<b>2.75</b>	-
<i>AT4H</i>	<i>AT4A2</i> -1	<i>AT4A2</i> -2	<i>AT4A2</i> -3	<i>AT4A2</i> -4	<i>AT4A2</i> -5	<i>AT4A2</i> -6	<i>AT4A4</i> -1	<i>AT4A4</i> -2	<i>AT4A4</i> -3	<i>AT4A4</i> -4	<i>AT4A4</i> -5	<i>AT4A4</i> -6
<i>Força Máxima (kN)</i>	<b>0.07</b>	<b>0.07</b>	<b>0.08</b>	<b>0.3</b>	<b>0.11</b>	-	<b>0.11</b>	<b>0.07</b>	<b>0.13</b>	<b>0.11</b>	<b>0.12</b>	-
<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	<b>1.21</b>	<b>1.27</b>	<b>1.42</b>	<b>5.24</b>	<b>1.97</b>	-	<b>1.24</b>	<b>1.18</b>	<b>2.16</b>	<b>1.9</b>	<b>1.98</b>	-

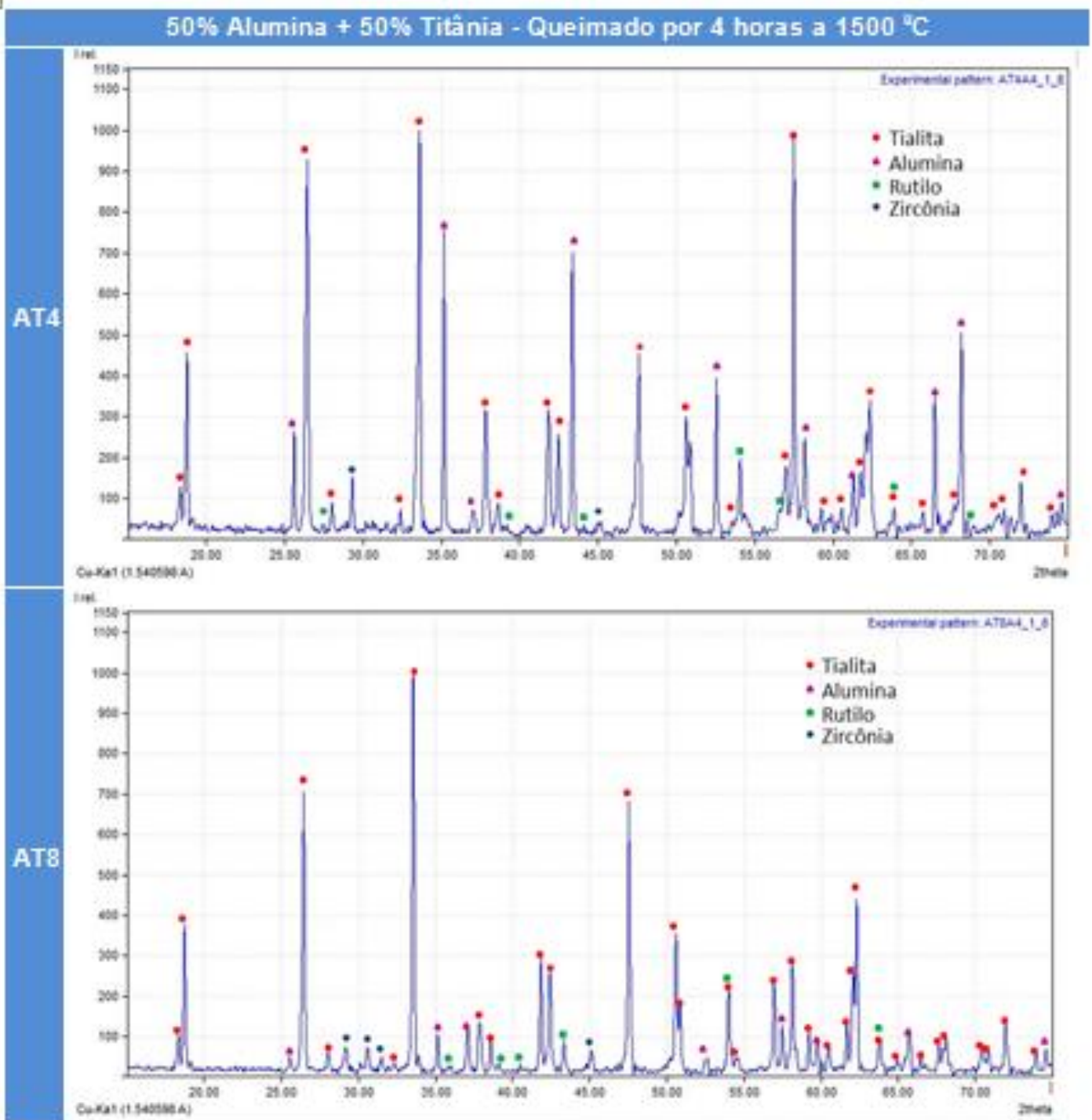
(conclusão)

<b>AT8H</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A2</b>	<b>AT8A4</b>	<b>AT8A4</b>	<b>AT8A4</b>	<b>AT8A4</b>	<b>AT8A4</b>	<b>AT8A4</b>
	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>-3</b>	<b>-4</b>	<b>-5</b>	<b>-6</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>-3</b>	<b>-4</b>	<b>-5</b>	<b>-6</b>	
<b>Força Máxima (kN)</b>	<b>0.27</b>	<b>0.23</b>	<b>0.24</b>	<b>0.26</b>	<b>0.30</b>	<b>-</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>	<b>0.16</b>	<b>0.02</b>	<b>0.17</b>	<b>-</b>	
<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>5.06</b>	<b>4.33</b>	<b>4.48</b>	<b>4.9</b>	<b>5.63</b>	<b>-</b>	<b>4.06</b>	<b>3.75</b>	<b>2.96</b>	<b>3.67</b>	<b>3.14</b>	<b>-</b>	
<b>T4H</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A2-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>	<b>T4A4-</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	
<b>Força Máxima (kN)</b>	<b>0.33</b>	<b>0.39</b>	<b>0.41</b>	<b>0.51</b>	<b>0.55</b>	<b>-</b>	<b>0.34</b>	<b>0.35</b>	<b>0.44</b>	<b>0.33</b>	<b>0.24</b>	<b>-</b>	
<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>6.088</b>	<b>7.15</b>	<b>7.44</b>	<b>9.31</b>	<b>10.31</b>	<b>-</b>	<b>6.39</b>	<b>6.41</b>	<b>8.36</b>	<b>6.03</b>	<b>0.43</b>	<b>-</b>	
<b>T8H</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A2-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>	<b>T8A4-</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	
<b>Força Máxima (kN)</b>	<b>0.52</b>	<b>0.39</b>	<b>0.62</b>	<b>0.48</b>	<b>0.42</b>	<b>-</b>	<b>0.38</b>	<b>0.38</b>	<b>0.43</b>	<b>0.43</b>	<b>0.43</b>	<b>-</b>	
<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>9.94</b>	<b>7.5</b>	<b>12.07</b>	<b>9.09</b>	<b>7.96</b>	<b>-</b>	<b>7.36</b>	<b>7.35</b>	<b>8.39</b>	<b>8.24</b>	<b>8.35</b>	<b>-</b>	

## APÊNDICE H – Histogramas A4A4 e A8A4



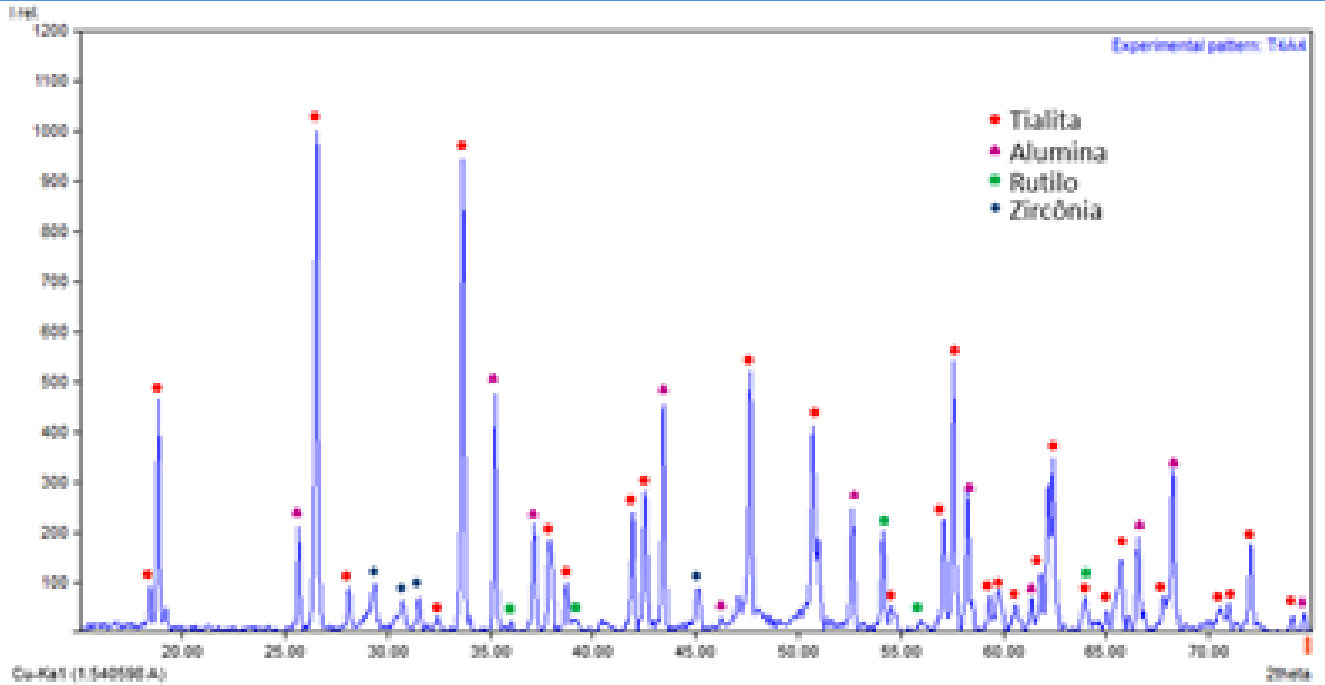
## APÊNDICE I – Histogramas AT4A4 e AT8A4



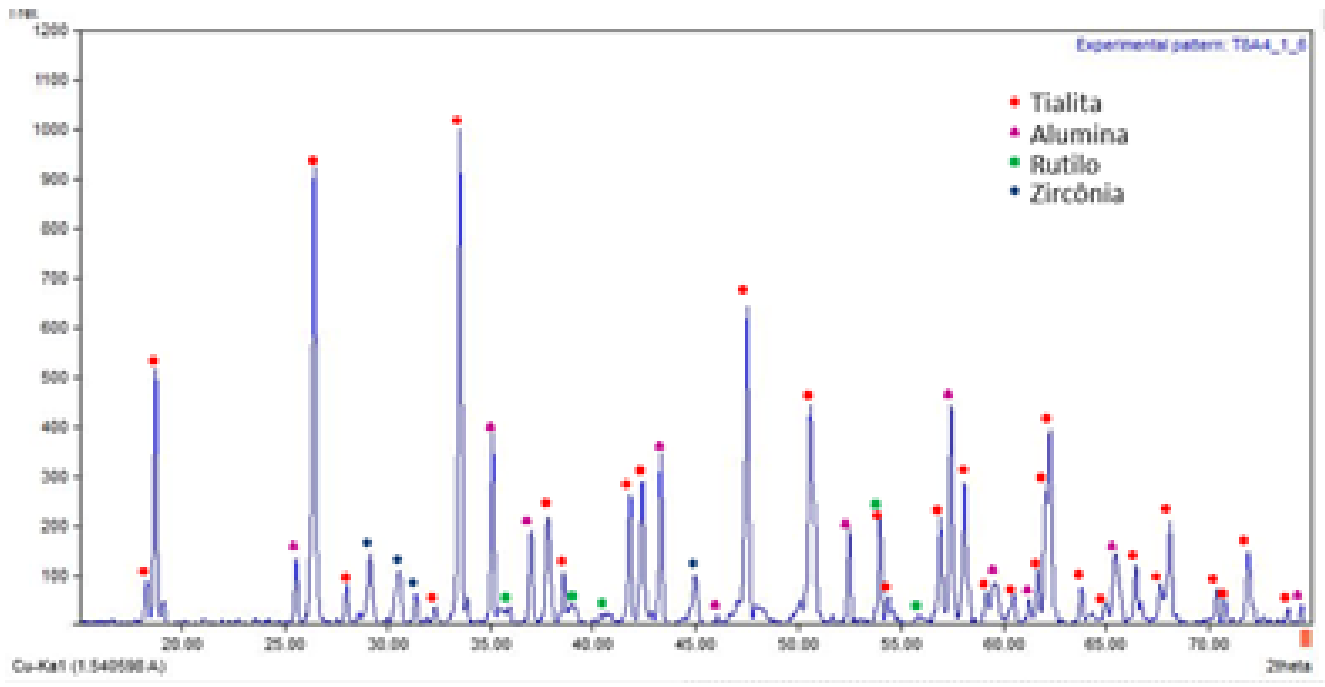
APÊNDICE J – Histogramas T4A4 e T8A4

Excesso de Titânia - Queimado por 4 horas a 1500 °C

T4



T8



**ANEXOS**

## ANEXO A – Proporções de massas de óxidos utilizadas em cada moagem

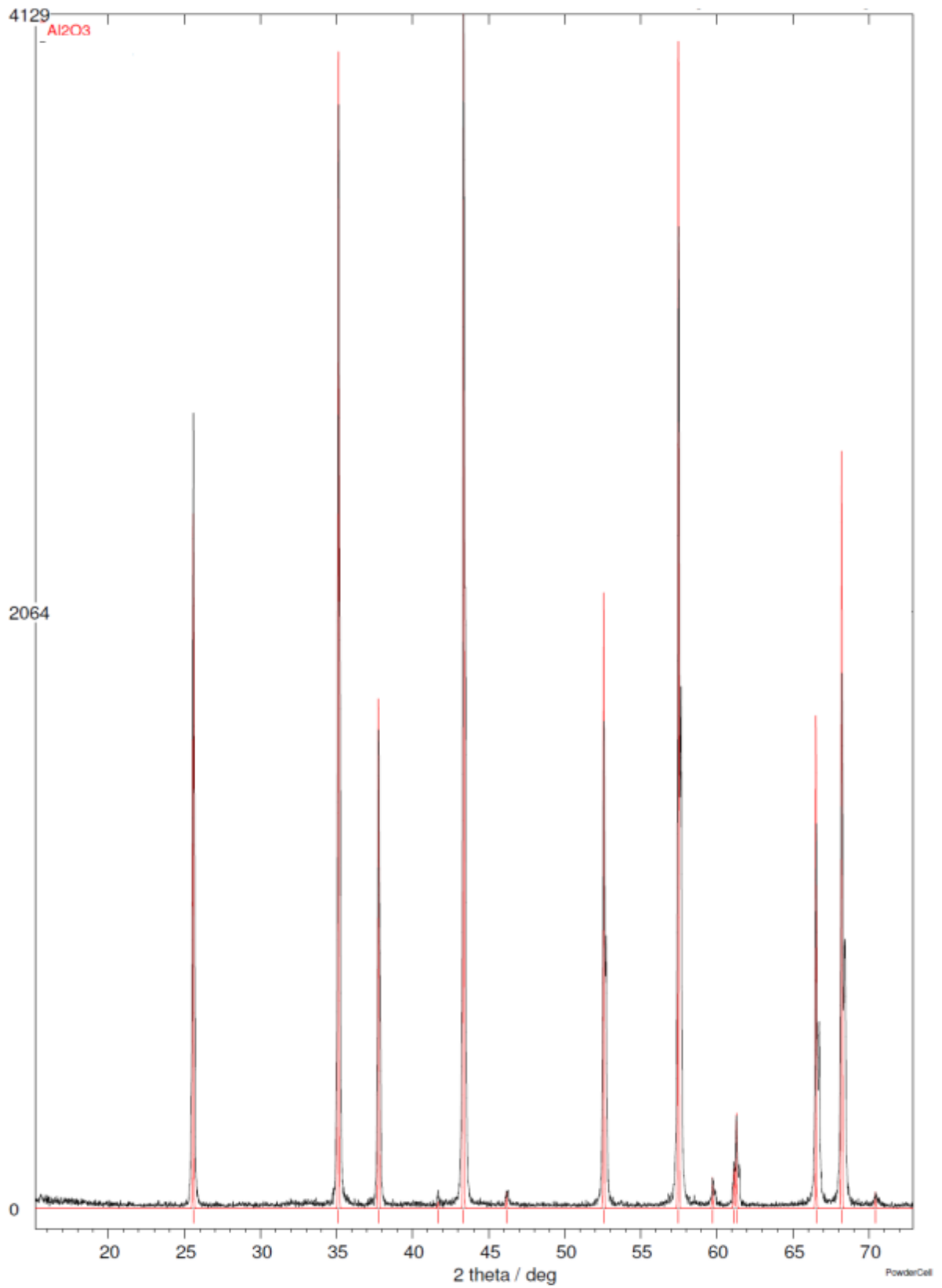
<b>Identificação</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g)</b>	<b>MgO (g)</b>
<b>A</b>	10,630	21,326	1,533
<b>T</b>	17,587	14,288	1,614
<b>AT</b>	14,019	17,898	1,572

A identificação denominada A refere-se à proporção de 55% de alumina, 35% de titânia e 10% de óxido de magnésio; T refere-se à proporção de 35% de alumina, 55% de titânia e 10% de óxido de magnésio e AT à proporção de 45% de alumina, 45% de titânia e 10% de óxido de magnésio.

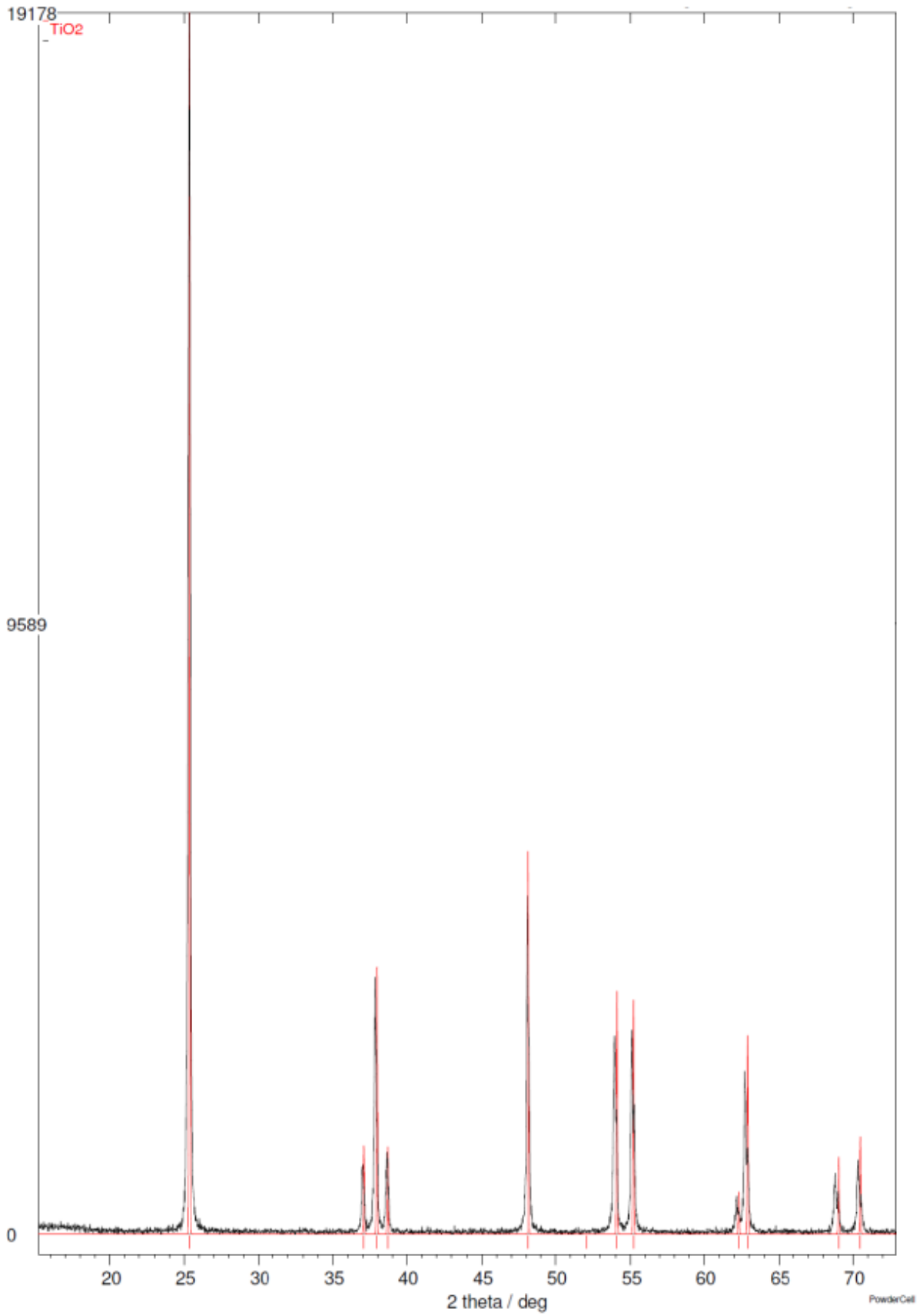
ANEXO B – Caracterização dos pós-precursores obtidos por B.E.T. e Picnometria a Hélio para a alumina e titânia.

<b>Precursor</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Densidade real (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Alumina	70,2681	3,415
Titânia	10,9456	3,996

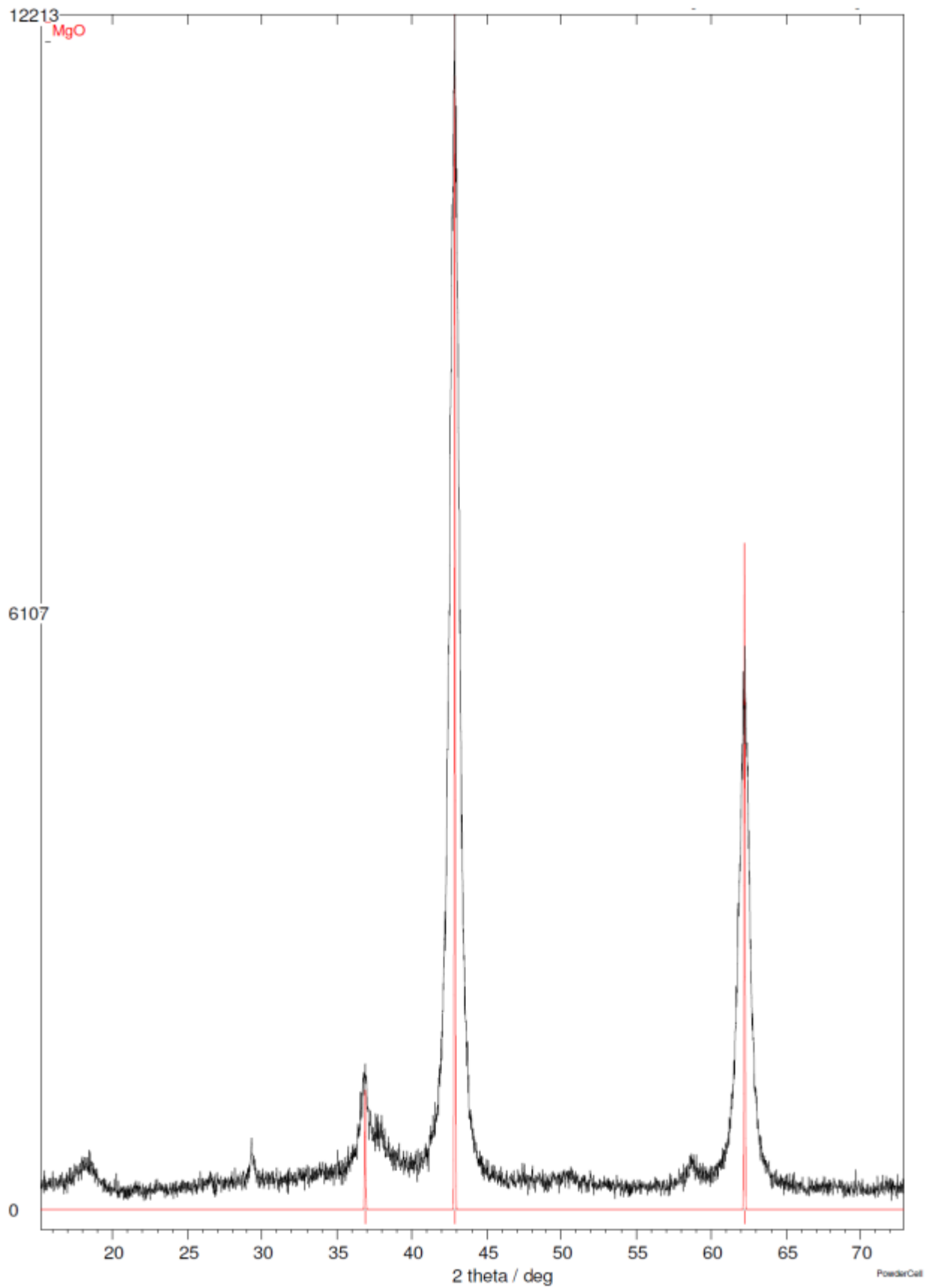


ANEXO C – Difratoograma da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada comparado com o padrão

ANEXO D – Difratoograma do TiO<sub>2</sub>-anatásio utilizado comparado com o padrão



## ANEXO E – Difratoograma do MgO utilizado comparado com o padrão



ANEXO F – Difratoograma da configuração A4h ajustado aos padrões segundo modelo Pseudo Voigt 2

