

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Campus Avançado de Poços de Caldas

GUSTAVO HENRIQUE DOS SANTOS DOMINGOS

**AVALIAÇÃO FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE
BETA TITANATO DE ALUMÍNIO SINTERIZADO POR TÉCNICA
CONVENCIONAL E POR *TWO-STEPS SINTERING***

Poços de Caldas/MG

2020

GUSTAVO HENRIQUE DOS SANTOS DOMINGOS

**AVALIAÇÃO FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE BETA
TITANATO DE ALUMÍNIO SINTERIZADO POR TÉCNICA
CONVENCIONAL E POR *TWO-STEPS SINTERING***

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

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Poços de Caldas
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

D671a Domingos, Gustavo Henrique dos Santos.
Avaliação física, mecânica e microestrutural de beta titanato de alumínio sinterizado por técnica convencional e por *two-steps sintering* / Gustavo Henrique dos Santos Domingos. -- Poços de Caldas/MG, 2020.
148 f. –

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Alumina. 2. Sinterização. 3. Microscopia eletrônica de varredura. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD – 620.11

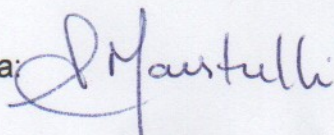
GUSTAVO HENRIQUE DOS SANTOS DOMINGOS

**AVALIAÇÃO FÍSICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE BETA
TITANATO DE ALUMÍNIO SINTERIZADO POR TÉCNICA
CONVENCIONAL E POR *TWO-STEPS SINTERING***

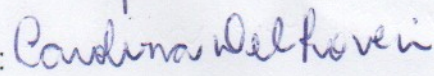
A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento,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

Aprovado em: 12/02/2020

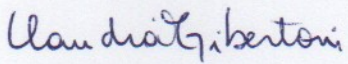
Prof^a. Dr^a. Sylma Carvalho Maestrelli
Instituição: UNIFAL - MG

Assinatura: 

Prof^a. Dr^a. Carolina Del Roveri
Instituição: UNIFAL - MG

Assinatura: 

Prof^a. Dr^a. Claudia Gibertoni
Instituição: UNIARARAS - SP

Assinatura: 

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais por todo apoio e incentivo para que essa conquista fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha orientadora Sylma Carvalho Maestrelli por toda a ajuda e ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho, além de toda a dedicação e paciência de sempre. Gostaria ainda de agradecer por não ser somente minha orientadora, mas também por ser uma amiga e maior exemplo de profissional, professora, pesquisadora e ser humano.

Gostaria de agradecer também à minha coorientadora, professora Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone, por todos os conhecimentos compartilhados e pela disponibilidade em aceitar participar deste projeto.

Agradeço ainda ao professor Fábio Ferraço por todos os ensinamentos para que fosse possível a realização deste trabalho.

Agradeço à Ana Gabriela Storion pela imensa ajuda durante toda a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek pelo auxílio na realização dos ensaios de caracterização microestrutural.

Agradeço à UNIFAL-MG por ser a instituição que possibilitou esta pesquisa e à USP pela disponibilidade na realização de experimentos necessários para conclusão do projeto.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os meus amigos e aos meus pais, Jair e Silvana, por todo apoio, suporte e compreensão durante a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os materiais cerâmicos apresentam diversas propriedades interessantes - o que gera uma grande aplicabilidade nos mais variados segmentos industriais. Dentre eles, destaca-se o setor de refratários, em que materiais com propriedades específicas são muito utilizados, como é o caso da tialita ($\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$), que possui excelente resistência ao choque térmico, elevado ponto de fusão, baixa condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa molhabilidade por metais não-ferrosos fundidos. No entanto, existem dois problemas relacionados a esse material: a decomposição eutetóide em seus óxidos precursores, alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2), durante o resfriamento após a sinterização na faixa de temperatura entre 750 e 1300°C e a formação de trincas em sua matriz, também durante o resfriamento, para microestruturas com tamanhos de grãos superiores a 2 microns, o que faz com que apresente baixa resistência mecânica. Esse trabalho propôs a obtenção da tialita, em escala nanométrica, a partir de seus óxidos precursores oriundos de moagem de alta energia (MAE) durante 0, 1, 2, 3 e 4 horas, investigando-se três diferentes proporções molares, sendo 55:35, 45:45 e 35:55 a relação alumina:titânia respectivamente, sempre mantendo 10% em mol de MgO. Após a obtenção dos pós em escala nanométrica, pastilhas foram conformadas por meio de prensagem uniaxial, com $129,83 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ e submetidas à sinterização convencional com patamar de 1550°C por 2 horas. O mesmo processo de conformação foi aplicado para outra alíquota do pó, oriundo do período de 2 horas de moagem. Essas pastilhas, por sua vez, foram submetidas à sinterização em duas etapas (*two-steps sintering*) por duas diferentes rotas: a primeira utilizando os patamares de 1450°C durante 5 min e 1220°C durante 4 horas; a segunda com os patamares de 1220°C durante 2 horas e 1450°C durante 2 horas. Após sua obtenção, os corpos cerâmicos foram caracterizados por DRX, obtendo-se, com êxito, a tialita para todas as composições e rotas de sinterização adotadas. Medidas das propriedades físicas (porosidade e densidade aparente, retração linear diametral), ensaios de compressão diametral e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. A partir das análises envolvendo as propriedades e microestruturas obtidas pelas diferentes rotas de processamento, constatou-se que os melhores resultados foram obtidos para a composição com excesso de alumina, destacando-se, ainda, o caso em que foi realizada a sinterização

por *two-steps sintering*, principalmente o primeiro grupo de patamares, para o qual foi possível obter uma alta densidade, baixa porosidade, elevada resistência mecânica (tensão de ruptura de 11,87 MPa e módulo de elasticidade de 0,37 GPa) e microestrutura mais refinada (tamanhos de grãos com média de 2 a 8 microns). A composição com excesso de titânia mostrou-se muito inferior às demais composições, apresentando menores resistência mecânica e densidade e elevada porosidade, além de um maior crescimento de grãos e presença acentuada de microtrincas. A técnica de moagem de alta energia aliada à *two-steps sintering* apresentou resultados muito promissores e interessantes, o que gera uma ampla área de interesse tecnológico a ser ainda mais explorada.

Palavras chave: Tialita. Moagem de Alta Energia. Alumina. Titânia. *Two-Steps Sintering*.

ABSTRACT

Ceramic materials possess several interesting properties that have great applicability in the most various industrial segments. Among them, the refractory sector stands out, which materials with specific properties are widely used. This is the case of Tialite (β - Al_2TiO_5), whose special characteristics are excellent thermal shock resistance, high melting point, low thermal and electrical conductivity, low coefficient of thermal expansion and low wettability with non-ferrous molten metals. However, there are two problems related to this material during its refrigeration: the eutectoid decomposition in its precursor oxides, Alumina (Al_2O_3) and Titania (TiO_2), after sintering in the temperature range between 750°C and 1300°C ; and the crack formation in its matrix, occasioning in microstructures with grain size greater than 2 microns, which would cause low mechanical resistance of the material. Therefore, this work proposed to obtain Tialite on a nanometric scale from its precursor oxides from high energy grinding (MAE) for 0, 1, 2, 3 and 4 hours, investigating three different molar proportions - 55:35, 45:45 and 35:55 - Of Alumina and Titania respectively, and a 10% mol of MgO. After obtaining the nanometric scale powders, tablets were formed by uniaxial pressing, with $129,83 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, and subjected to conventional sintering at a level of 1550°C for 2 hours. Then, the same conformation process was applied to another aliquot of the powder, coming from a 2-hour milling period. These tablets were submitted to two-steps sintering by two different routes: the first one using the levels of 1450°C for 5 minutes and 1220°C for 4 hours; the second one at 1220°C for 2 hours and 1450°C for 2 hours. After being obtained, the ceramic bodies were characterized by XRD, where Tialite was successfully produced for all adopted formulations and sintering routes. Physical properties measurements (apparent porosity and apparent density, diametrical linear shrinkage), diametrical compression tests and scanning electron microscopy (SEM). From the analyses of the properties and microstructures gotten by the different processing routes, it was noted that the best results were achieved for the composition with excess Alumina. It is worth highlighting the case where sintering was performed by Two-Steps Sintering, mainly between the first group of levels, that resulted in a product with high density, low porosity, high mechanical resistance (breaking strain of 11,87MPa and elastic modulus of 0,370GPa) and more refined microstructure (grain sizes with an average of 2 to 8 microns). The composition with

excess Titania was found to be worse than the others, displaying a low mechanical resistance, low density, high porosity, greater grain growth and greater amount of microcracks. The high-energy grinding technique combined with two-steps sintering presented very promising and interesting results, which generates a wide area of technological interest to be further explored.

Keywords: Tialite. High Energy Milling. Alumina. Titania. Two-Steps Sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de materiais cerâmicos de acordo com a aplicação industrial.....	21
Figura 2 – Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	29
Figura 3 – Mecanismos de transferência de massa durante a sinterização.....	33
Figura 4 – Possíveis metodologias para emprego da <i>two-steps sintering</i> , onde TSS-a remete à técnica desenvolvida por Chen e Wang e TSS-b refere-se à metodologia proposta por Lin e Jonghe.....	35
Figura 5 – Esquema de um difratômetro de raios X.....	37
Figura 6 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	40
Figura 7 – Esquema de um ensaio de compressão diametral.....	42
Figura 8 – Fluxograma da metodologia empregada.....	51
Figura 9 – Difratoograma da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52
Figura 10 – Difratoograma do TiO_2 -rutilo.....	53
Figura 11 – Difratoograma do MgO - periclásio.....	53
Figura 12 – Difratoograma dos pós com composição A em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-coríndon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.....	55
Figura 13 – Difratoograma dos pós com composição T em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-coríndon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.....	56
Figura 14 – Difratoograma dos pós com composição AT em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-coríndon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.....	57
Figura 15 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de alumina em função do tempo de moagem para os pós obtidos após a MAE.....	59
Figura 16 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de titânia em função do tempo de moagem para os pós obtidos após a MAE.....	60
Figura 17 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatométrica com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição A.....	62

Figura 18 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatométrica com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição T.	62
Figura 19 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatométrica com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição AT.....	63
Figura 20 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição A.	66
Figura 21 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição T.	66
Figura 22 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição AT.	67
Figura 23 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição A em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.	70
Figura 24 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição T em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.	71
Figura 25 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição AT em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.	72
Figura 26 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de tialita em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.	74
Figura 27 – Gráfico de colunas da densidade aparente em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.	76
Figura 28 – Gráfico de colunas da porosidade em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.	76
Figura 29 – Gráfico de colunas da retração em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.	77
Figura 30 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A0-CS.	79
Figura 31 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A1-CS.	80
Figura 32 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A2-CS.	80

Figura 33– Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A3-CS.	81
Figura 34 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A4-CS.	81
Figura 35 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T0-CS.	82
Figura 36 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T1-CS.	82
Figura 37 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T2-CS.	83
Figura 38 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T3-CS.	83
Figura 39 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T4-CS.	84
Figura 40 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT0-CS.	85
Figura 41 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT1-CS.	85
Figura 42 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT2-CS.	86
Figura 43 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT3-CS.	86
Figura 44 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT4-CS.	87
Figura 45 – Gráfico de colunas da tensão de ruptura em função do tempo de moagem, para as amostras sinterizadas pela rota convencional.	88
Figura 46 – Gráfico de colunas do módulo de elasticidade em função do tempo de moagem, para as amostras sinterizadas pela rota convencional.	89
Figura 47 – Micrografias da amostra de composição A, moída durante 2h e sinterizada por rota convencional em diferentes magnitudes, onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares e as em azul, as trincas transgranulares.	90
Figura 48 – Micrografias da amostra de composição AT, moída durante 2h e sinterizada por rota convencional em diferentes magnitudes, onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares.	92
Figura 49 – Micrografias da amostra de composição T, moída durante 2h e sinterizadas por rota convencional em diferentes magnitudes onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares e as em azul, as trincas transgranulares.	93
Figura 50 – Difrátograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> em comparação com a rota convencional, com composição A, representando a formação de tialita.	96

Figura 51 – Difratoograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> em comparação com a rota convencional, com composição T, representando a formação de tialita.	97
Figura 52 – Difratoograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> em comparação com a rota convencional, com composição AT, representando a formação de tialita.	98
Figura 53 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de tialita em função da rota de sinterização empregada.	99
Figura 54 – Gráfico de colunas da densidade aparente para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com diferentes composições.	101
Figura 55 – Gráfico de colunas da porosidade aparente para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com composição (a)A, (b)T e (c)AT.	102
Figura 56 – Gráfico de colunas da retração diametral para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com diferentes composições.	103
Figura 57 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A2-G1.	105
Figura 58 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra A2-G2.	106
Figura 59 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T2-G1.	107
Figura 60 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra T2-G2.	107
Figura 61 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT2-G1.	108
Figura 62 – Diagrama tensão <i>versus</i> deformação, amostra AT2-G2.	109
Figura 63 – Gráfico de colunas da tensão de ruptura em função da técnica de sinterização, para todas as composições.	110
Figura 64 – Gráfico de colunas do módulo de elasticidade em função da técnica de sinterização, para todas as composições.	111
Figura 65 – Micrografias da composição A com diferentes resoluções.	113
Figura 66 – Micrografias da composição AT com diferentes resoluções.	114
Figura 67 – Micrografias da composição T com diferentes resoluções.	116
Figura 68 – Micrografia da composição T, amostras TSS-G2 , evidenciando o microtrincamento da amostra.	117
Figura 69 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição A, TSS-G1.	119

Figura 70 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição AT, TSS-G1.....	120
Figura 71 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição T, TSS-G1.....	121
Figura 72 – Difratoograma das matérias primas a)Al ₂ O ₃ , b)TiO ₂ e c)MgO. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.	135
Figura 73 – Difratoograma dos pós. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.	136
Figura 74 – Difratoograma dos pós. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.	137
Figura 75 – Difratoograma dos pós. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.	138
Figura 76 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	139
Figura 77 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	140
Figura 78 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	141
Figura 79 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.	142
Figura 80 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.	143
Figura 81 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.	144
Figura 82 – Difratoograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> . Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	145
Figura 83 – Difratoograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> . Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	145
Figura 84 – Difratoograma das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i> . Obtidas pelo <i>software</i> Search-Match.....	146
Figura 85 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	147
Figura 86 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	147
Legenda: a) T2-G1	147

b) T2-G2.....	147
Figura 87 – Diagrama deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporção em mol para cada moagem, em função da proporção entre alumina, titânia e magnésia.....	45
Tabela 2 – Densidade a verde das composições compactadas por prensagem em comparação às densidades teóricas.	65
Tabela 3 – Porosidade aparente, densidade aparente e retração diametral das peças sinterizadas pela rota convencional.	75
Tabela 4 – Tensão, deformação e modulo de elasticidade para as peças sinterizadas pela rota convencional.	88
Tabela 5 – Porosidade aparente, densidade aparente e retração volumétrica para as peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	100
Tabela 6 – Tensão, deformação e modulo de elasticidade para as peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	109
Tabela 7 – Análise por elemento das composições A, AT e T obtidas por <i>two-steps sintering</i> , Grupo G1.....	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferentes fases da Alumina.....	26
Quadro 2 – Propriedade Físicas da α -Al ₂ O ₃	26
Quadro 3 – Propriedade Físicas do TiO ₂ -rutilo.....	27
Quadro 4 – Propriedade Físicas do Al ₂ TiO ₅	30
Quadro 5 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras.....	46
Quadro 6 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras sinterizadas pela rota convencional.	48
Quadro 7 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras sinterizadas pela TSS.	49
Quadro 8 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nos pós.	54
Quadro 9 – Tamanho de cristalito de Al ₂ O ₃ e TiO ₂ para os pós obtidos por meio de MAE.	58
Quadro 10 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nas peças sinterizadas por CS.....	69
Quadro 11 – Tamanho de cristalito de β -Al ₂ TiO ₅ para as peças sinterizadas pela rota convencional.	73
Quadro 12 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nas peças sinterizadas por TSS.....	95
Quadro 13 – Tamanho de cristalito de β -Al ₂ TiO ₅ para as peças sinterizadas por TSS em comparação com a CS.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amostras com composição 0,55Al ₂ O ₃ :0,35TiO ₂ :0,1MgO em mol
AT	Amostras com composição 0,45Al ₂ O ₃ :0,45TiO ₂ :0,1MgO em mol
CS	<i>Conventional Sintering</i> (Sinterização convencional)
DA	Densidade Aparente
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
G1	Primeiro grupo de amostras sinterizadas por TSS
G2	Segundo grupo de amostras sinterizadas por TSS
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade Aparente
RL	Retração Linear
T	Amostras com composição 0,35Al ₂ O ₃ :0,55TiO ₂ :0,1MgO em mol
TSS	<i>Two-Steps Sintering</i>
TSS-a	Metodologia de <i>Two-Steps Sintering</i> proposta por Chen e Wang
TSS-b	Metodologia de <i>Two-Steps Sintering</i> proposta por Lin e Jonghe

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Geral.....	23
2.2. Específicos	23
3. JUSTIFICATIVA	24
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4.1. Alumina	25
4.2. Titânia.....	27
4.3. Tialita.....	28
4.4. Moagem de alta energia (MAE).....	30
4.5. Sinterização.....	31
4.5.1. Sinterização convencional (CS)	31
4.5.2. Sinterização em duas etapas (TSS).....	33
4.6. Técnicas de Caracterização	36
4.6.1. Difração de Raios X (DRX).....	36
4.6.2. Caracterização física	38
4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	40
4.6.5. Dilatometria	41
4.6.6. Compressão Diametral.....	41
5. MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1. Matérias primas.....	44
5.2. Instrumentos.....	44
5.3. Metodologia.....	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1. Análise dos pós	52
6.2. Estudo das condições de sinterização das amostras.....	61
6.3. Análise das peças a verde	65
6.4. Análise das peças sinterizadas pela rota convencional	68
6.4.1. Difração de Raios X das amostras obtidas por CS	68
6.4.2. Propriedades físicas das amostras obtidas por CS.....	74

6.4.3. Propriedades mecânicas das amostras obtidas por CS	78
6.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras obtidas por CS	90
6.5. Análise das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>	93
6.5.1. Difração de raios X das amostras obtidas por TSS	94
6.5.2. Propriedades físicas das amostras obtidas por TSS	100
6.5.3. Propriedades mecânicas das amostras obtidas por TSS	104
6.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras obtidas por TSS	112
7. CONCLUSÕES	123
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
REFERÊNCIAS.....	126
APÊNDICE A – Difratomogramas das matérias primas.	135
APÊNDICE B – Difratomogramas dos pós obtidos através de MAE.....	136
APÊNDICE C – Difratomogramas das peças sinterizadas pela rota convencional.	139
APÊNDICE D – Diagramas deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.....	142
APÊNDICE E – Difratomogramas das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>.	145
APÊNDICE F – Diagramas deformação <i>versus</i> tempo das peças sinterizadas por <i>two-steps sintering</i>.....	147

1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão presentes em nossas vidas das mais variadas maneiras, sendo indispensáveis para realização de diversas atividades e promoção de conforto e segurança para as pessoas. Sendo assim, é de suma importância o estudo em materiais para que sejam descobertas novas aplicações ou melhorias naqueles já existentes.

Existem três classificações gerais nas quais os materiais se subdividem, de acordo com suas ligações químicas e estruturas atômicas: metais, cerâmicas e polímeros. Além desses três grupos, há ainda um quarto, os materiais compósitos, que são formados a partir da junção de dois ou mais materiais diferentes, obtendo-se pelo menos uma propriedade superior à de seus precursores (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

Os materiais possuem características específicas, que tendem a ser parecidas de acordo com a classificação geral na qual se enquadram, bem como as propriedades, características essas que são definidas como a resposta que um material oferece de acordo com determinado estímulo específico ao qual ele é submetido, em termos de tipo e magnitude (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

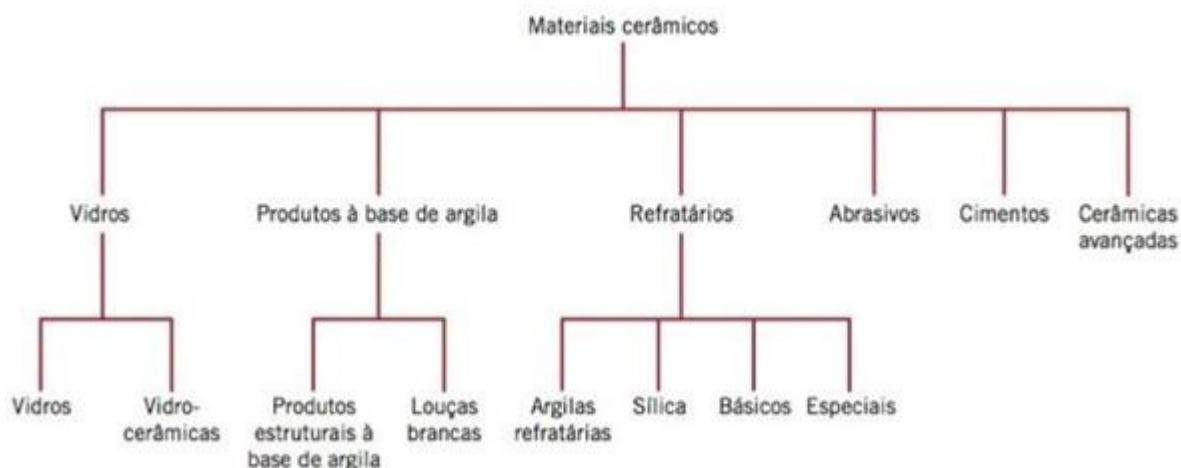
As cerâmicas são materiais inorgânicos, formadas por elementos químicos metálicos e não metálicos, por meio de ligações intramoleculares predominantemente iônicas, sendo que, em sua maioria, são óxidos, nitretos ou carbeto. Elas podem ter estrutura cristalina ou amorfa, tipicamente, apresentam alta dureza, alta resistência à abrasão, fragilidade, refratariedade e, comumente, são isolantes térmicos e elétricos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

Devido à vasta gama de propriedades que os materiais cerâmicos apresentam, eles possuem aplicações diferentes na indústria, sendo estas divididas em subgrupos, como pode ser observado na Figura 1.

Dentro desses subgrupos, as cerâmicas refratárias possuem como principal característica a resistência a elevadas temperaturas sem se fundir ou decompor, além de serem inertes e não reativas em ambientes severos. Outra característica considerada importante para esses tipos de materiais é proporcionar isolamento térmico; possuem também as mais diversas aplicações, como revestimentos de fornos

e fabricação de moldes e cadinhos para serem utilizados no processamento de metais fundidos, entre outras (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

Figura 1 – Classificação de materiais cerâmicos de acordo com a aplicação industrial.



Fonte: CALLISTER et al (2012, p. 428).

Dentro deste contexto, o titanato de alumínio, que apresenta a fase $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, também conhecida como tialita, apresenta diversas aplicações industriais, dentre elas a utilização na área de tecnologia da fundição, para a produção de cadinhos utilizados na fundição de alumínio.

A tialita apresenta elevado interesse devido às suas excelentes características como a elevada resistência ao choque térmico, o alto ponto de fusão, as baixas condutividades térmica e elétrica, o baixo coeficiente de expansão térmica e a baixa molhabilidade com metais não-ferrosos fundidos (PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986).

Essa cerâmica é formada a partir da reação equimolar de óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2), sendo sinterizada acima de 1350°C ; porém, possui dois grandes problemas associados. O primeiro deles é a decomposição eutetóide em seus óxidos precursores durante o resfriamento na faixa de temperatura compreendida entre 750 a 1300°C . Para minimizar esse problema, é comum a dopagem do titanato de alumínio com alguns óxidos capazes de realizar a estabilização de fase, como o MgO . O segundo problema, associado à tialita, é a baixa resistência mecânica devido ao microtrincamento que ocorre durante o resfriamento,

em sua matriz, devido à elevada anisotropia. Segundo a Arenas (2012), a formação e o tamanho dessas microtrincas são influenciados pelo tamanho de grãos da microestrutura. Para grãos menores que 2 micra, o problema tende a ser minimizado, de modo a não se observar mais o microtrincamento da matriz (ARENAS, 2012; PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho foi obter peças de tialita (beta titanato de alumínio) estabilizada a partir da sinterização de seus óxidos precursores com adição de MgO e com microestrutura refinada.

Buscou-se otimizar suas propriedades mecânicas e, também, solucionar os problemas de microtrincamento e decomposição eutetóide que usualmente ocorrem após a sinterização do material. Por fim, buscou-se realizar uma comparação sob o ponto de vista mecânico, físico e microestrutural, das amostras obtidas pelas técnicas de sinterização convencional e obtidas pela sinterização em duas etapas, sendo avaliadas, neste caso, em duas condições diferentes de patamares de temperatura.

2.2. Específicos

- a) Realizar a moagem de alta energia (MAE) de diferentes composições contendo os óxidos de alumínio e titânio, além do MgO (em proporção fixa de 10% em peso);
- b) Caracterizar as misturas obtidas após a MAE, bem como conformar os pós por meio da prensagem uniaxial seguida de sinterização convencional;
- c) Estudar a influência das condições de sinterização convencional;
- d) Investigar as características das diferentes composições obtidas pela técnica de *Two-Steps Sintering*, analisando as duas diferentes condições e comparando-as com as amostras obtidas pela sinterização convencional.

3. JUSTIFICATIVA

A tialita apresenta um elevado interesse tecnológico, pois apresenta algumas características específicas como a excelente resistência ao choque térmico, elevado ponto de fusão, baixa condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa molhabilidade com metais não-ferrosos fundidos. Essas características garantem que esse material possua uma vasta gama de aplicações.

A decomposição eutetóide em seus óxidos precursores e o microtrincamento durante o resfriamento para microestruturas com tamanhos de grãos superiores a 2 microns é um empecilho para uma maior utilização deste material. Sendo assim, esse trabalho pretende solucionar tais problemas, evitando a deterioração da microestrutura do material, além de estudar as diferenças do produto acabado decorrente do tipo de sinterização que será empregada, a sinterização convencional e a *two-steps sintering* (TSS).

Cabe, ainda, salientar que, neste trabalho, além da investigação acerca da produção da tialita, foi ainda empregada a técnica de sinterização em duas etapas, que tem apresentado excelentes resultados na microestrutura dos materiais. Além de empregar a técnica mais estudada da sinterização em duas etapas, em que as amostras são submetidas primeiro a uma menor temperatura e, em seguida, aumenta-se a temperatura, foi empregada, também, uma segunda rota de sinterização em duas etapas, em que primeiro se aquece a uma temperatura mais elevada por um curto período de tempo e, em seguida, se leva a um patamar com menor temperatura, por um período de tempo mais longo. Assim, pretendeu-se, com esse trabalho, contribuir não somente na otimização de um produto do setor refratarista como, também, no estudo das variações de rotas para emprego da técnica de sinterização em duas etapas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é um importante material que já está em uso na humanidade há muitos séculos. Porém, a partir de 1886, iniciou-se a indústria moderna da alumina, com o desenvolvimento dos processos para extração do alumínio e sua utilização. A aplicação do alumínio na forma de óxido é datada do período durante a Segunda Guerra Mundial, como material base para a produção de isoladores de velas de ignição e fabricação de equipamentos para laboratórios (HART, 1990; CASTRO, 2005).

No setor refratarista, a alumina representa um material de grande interesse uma vez que possui baixa reatividade e apresenta característica anfótera, garantindo a aplicação em situações severas, como pH agressivo e temperaturas elevadas. Para tanto, vários estudos vêm sendo relatados acerca deste material, como no trabalho de Sousa et al (2017), onde investigou-se a corrosão causada por escórias de refino secundário em placas de alumina-zircônia pura e dopada com magnésia, em que, a partir da formação de espinélios, ocorre uma diminuição na degradação das placas.

Braulio e colaboradores (2010) investigaram o efeito da adição de nanopartículas de magnésia e alumina coloidal em concretos refratários, resultando em benefícios, tais como um decréscimo na retração linear durante o aquecimento do material, gerando bons resultados de densificação e demonstrando que a presença de espinélios alumina-magnésia provoca uma aceleração na sinterização do material.

Na atualidade, as aplicações da alumina são muito diversas, variando de setores como indústria de produção energética até a indústria farmacêutica. Essa vasta gama de aplicações é decorrente de suas excelentes e diversas propriedades que, por sua vez, se relacionam com suas fases cristalinas (COELHO, 2008).

As diferentes fases com suas estruturas cristalinas podem ser observadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Diferentes fases da Alumina.

Fase	Sistema Cristalino
α	Hexagonal
γ	Tetragonal e Cúbico
η	Cúbico
δ	Ortorrômico e Tetragonal
θ	Monoclínico
λ	Monoclínico
χ	Cúbica e Hexagonal
κ	Hexagonal

Fonte: Adaptado de ROSÁRIO (2012, p. 20).

A fase α , também conhecida como coríndon, é a mais estável e comum da alumina, sendo que, dentre suas principais propriedades, estão a alta resistência ao calor e à corrosão, a alta resistência mecânica e elevada dureza, sendo superada apenas pelo diamante e compostos sintéticos (CHIANG, 1997).

As propriedades físicas da alfa-alumina podem ser observadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Propriedade Físicas da α -Al₂O₃.

Propriedade	Unidade de Medida	α-Al₂O₃
Densidade, ρ	g/cm^3	3,98
Ponto de Fusão, Pf	°C	2050
Módulo de Elasticidade, E	GPa	380
Dureza, Hv	HV	18-23
Resistência a Flexão, σ	MPa	270-1034
Condutividade Térmica, k	$W/m * K$	33

Fonte: OLIVEIRA (1995, p.29).

4.2. Titânia

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um material cerâmico com muito interesse em diversos segmentos na área de ciência e engenharia de materiais, uma vez que apresenta interessantes propriedades físicas e químicas, abundância, baixa toxicidade, resistência à corrosão, baixo custo, entre outros. É um material semicondutor e pode ser encontrado na natureza em três diferentes polimorfos: anatásio, rutilo e brookita (XIAOBO, 2007; MONTOYA, 2014).

As duas primeiras fases, anatásio e rutilo, apresentam estrutura cristalina tetragonal e a última delas, brookita, apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (XIAOBO, 2007).

As fases anatásio e brookita são metaestáveis, enquanto que a fase com maior estabilidade termodinâmica é o rutilo, que pode ser obtido pela elevação de temperatura da fase anatásio, entre 600°C e 1200°C , e se apresenta imodificável mesmo com variações de temperatura maiores, além de apresentar maior densidade em comparação com as outras fases (PENA, 2015).

As principais propriedades físicas do dióxido de titânio podem ser observadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Propriedade Físicas do TiO_2 -rutilo.

Propriedade	Unidade de Medida	TiO_2
Densidade, ρ	g/cm^3	4,5
Ponto de Fusão, Pf	$^\circ\text{C}$	1668
Dureza, Hv	HV	7,8
Resistência a Flexão, σ	MPa	147
Condutividade Térmica, k	$W/m * K$	7,4
Condutividade Elétrica, σ_e	Ω/cm	40×10^{-8}

Fonte: Adaptado de CESCNETO (2013, p.41).

4.3. Tialita

O titanato de alumínio (Al_2TiO_5) é um material cerâmico que pode ser obtido por meio da reação equimolar entre os óxidos de alumínio e titânio (Al_2O_3 e TiO_2 , respectivamente). Apresenta características importantes que geram uma vasta gama de aplicações, fazendo com que haja um grande interesse tecnológico nesse material. Algumas dessas características são a excelente resistência ao choque térmico, o alto ponto de fusão, as baixas condutividades térmica e elétrica e a baixa molhabilidade com metais não-ferrosos fundidos (PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986).

Devido às propriedades apresentadas, o titanato de alumínio apresenta interesse tanto para o setor refratarista, como na tecnologia de fundição de metais e vidros, onde é empregado para produção de cadinhos e moldes, em revestimentos para fornos, fabricação de peças para indústrias metalúrgicas e automobilísticas entre outras. (ARENAS, 2012; SKALA; LI; LOW, 2008).

O titanato de alumínio pode ser formado em duas fases sólidas diferentes, o $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ e o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, sendo que essa segunda forma alotrópica é conhecida como tialita e possui maior interesse tecnológico devido a sua maior estabilidade térmica, que vai desde a temperatura ambiente até a faixa de 1820°C , com exceção da faixa de 750 a 1300°C , onde se encontra um problema associado a esse material: a decomposição eutetóide (ARENAS, 2012).

Para solucionar esse problema, são utilizados estabilizadores de fase, aditivos capazes de impedir que essa decomposição eutetóide ocorra, mantendo uma grande porcentagem de tialita inalterada durante a faixa de 750 a 1300°C (ARENAS, 2012).

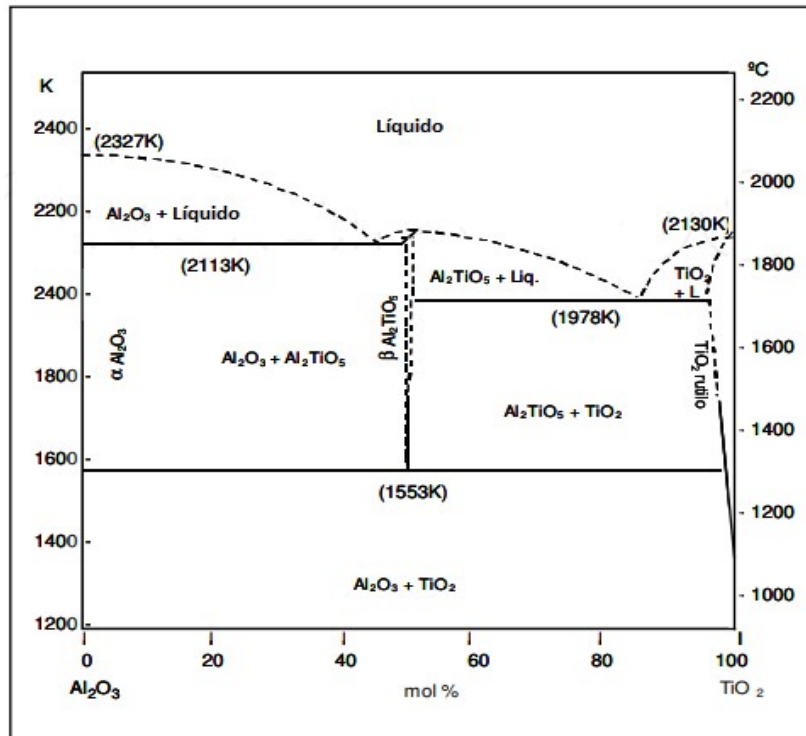
Alguns dos estabilizadores mais comuns utilizados na tialita são a sílica (SiO_2), o óxido de magnésio (MgO), o fluoreto de magnésio (MgF_2), o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o dióxido de zircônio (ZrO_2) (DJAMBAZOV; LEPKOVA; IVANOV, 1994).

Existem alguns estudos com bons resultados sobre a utilização de fluoreto de cálcio (CaF_2) e óxido de lantânio (La_2O_3) com a formação de fases do tipo $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ e $\text{La}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ (DJAMBAZOV; LEPKOVA; IVANOV, 1994).

Outros estabilizadores que se mostraram eficientes foram o ferrosilício (FeSi_2), que não foi capaz de estabilizar totalmente, porém, demonstrou o efeito benéfico da adição de íons de Fe para contribuir na desordem catiônica, e a ilmenita (FeTiO_3) que também comprovou esse efeito (ARENAS; GASGAS, 2010; ARENAS; CHO, 2011).

Além dessa decomposição, é registrado um outro empecilho que, por sua vez, está relacionado à fase β do titanato de alumínio (Figura 2), o microtrincamento de sua matriz, que ocorre durante o resfriamento após a sinterização, o que causa uma baixa resistência mecânica no material; isso se deve pela expansão térmica anisotrópica nos três eixos de sua estrutura cristalina.

Figura 2 – Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$



Fonte: Adaptado de ARENAS (2012, p. 506).

O microtrincamento ocorre em maior intensidade quando a microestrutura é grossa, com tamanho de grão que ultrapassa a faixa de $2\mu\text{m}$. Os coeficientes de expansão térmica em cada direção assumem os valores de: $\alpha_a = 11,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 19,4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\alpha_c = 2,6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986; STAFFA, 2011). As formas alotrópicas, bem como as mudanças de fase de acordo com a temperatura e percentual de alumina e titânia também podem ser observadas na Figura 2.

O compilado dos dados de algumas propriedades físicas do titanato de alumínio, pode ser observado no Quadro 4.

Quadro 4 – Propriedade Físicas do Al₂TiO₅.

Propriedade	Unidade de Medida	Al ₂ TiO ₅	Referência
Densidade, ρ	g/cm^3	3,702	Holcombe (1973)
Ponto de Fusão, Pf	°C	1860	Lang (1952)
Módulo de Elasticidade, E	GPa	12-18 10-20 13-15	Stingl (1986) Cleveland (1978) Milosevski (1997)
Dureza, Hv	HV	5	Wohlfrohm (1990)
Resistência a Flexão, σ	MPa	4-20 25-40	Milosevsky (1995)
Resistência ao Choque Térmico, RCT	W/m	500	Stingl (1986)
Condutividade Térmica, k	$W/m * K$	1,5-2,5	Stingl (1986) Milosevski (1997)

Fonte: Adaptado de ARENAS (2012, p.503).

4.4. Moagem de alta energia (MAE)

A Moagem de Alta Energia (MAE) é uma técnica que permite a homogeneização de pós e a diminuição de seus tamanhos de partículas, além de promover reações sintetizando produtos a partir de reagentes específicos por meio do fenômeno da transferência de massa. Durante esse processo, as partículas sofrem deformações, quebras e soldagem a frio (TORRES; SHAEFFER, 2010).

A moagem consiste no processamento de materiais na forma de pós, com adição de corpos de moagem que, geralmente, são da forma esférica, feitos de material que possui alta dureza, em um vaso de moagem normalmente feito do mesmo material das esferas (TORRES; SHAEFFER, 2010).

A MAE é uma técnica extremamente eficiente, que promove efeitos de colisão, cisalhamento e atrito, e é capaz de produzir pós ultrafinos que, muitas vezes, são de difícil ligação. Essa eficiência é relacionada com algumas variáveis, tais como o tempo de moagem, tipo de moinho, material do vaso e corpos de moagem, tipo de material utilizado, entre outros (LEITE, 2010).

Essa técnica pode ser aplicada tanto para materiais dúcteis quanto para frágeis, garantindo uma alta versatilidade (LEITE, 2010).

Existem diversos equipamentos capazes de propiciar a moagem de alta energia, sendo que eles diferem entre si pelas características específicas, tais como capacidade de alimentação, eficiência de moagem, sistema adotado, configurações de resfriamento e aquecimento, entre outros. Alguns moinhos bastante utilizados para MAE são os moinhos de atrito, moinho planetário e moinho vibratório e SPEX (LEITE, 2010).

O moinho agitador do tipo SPEX é muito utilizado em laboratórios. Assim como os outros moinhos, ele possui suporte para um vaso e realiza movimentos das direções traseira, frontal e lateral, fazendo com que haja um elevado impacto do material com os corpos de moagem e o fundo do vaso devido à sua amplitude, que é em torno de 5 cm e velocidade até cerca de 1200 rpm (SURYANARAYANA, 2001; SPANHOLI, 2016).

4.5. Sinterização

A sinterização é um processo físico que ocorre devido a um tratamento térmico, em que as partículas constituintes do material ficam em contato mútuo, adquirindo resistência mecânica decorrente do processo de fechamento de poros (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

4.5.1. Sinterização convencional (CS)

De acordo com as fases presentes no material durante o processo de sinterização, ela pode ser classificada basicamente em sinterização em estado sólido ou sinterização em estado líquido. Na primeira delas, o fenômeno da transferência de massa ocorre sem que haja formação de fase líquida na estrutura do material, sendo que ocorrem mudanças apenas no tamanho e forma dos grãos e dos poros. Na sinterização por fase líquida, ocorre a formação de líquido na estrutura do material, que pode ser decorrente da fusão ou de reação entre os componentes (RAHAMAN, 2003; BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

Existem seis maneiras de ocorrer a transferência de massa para que haja a sinterização do material: difusão de superfície, difusão de retículo (da superfície),

transporte de vapor; difusão de contorno de grão, difusão de retículo (do contorno de grão) e fluxo plástico, conforme Figura 3.

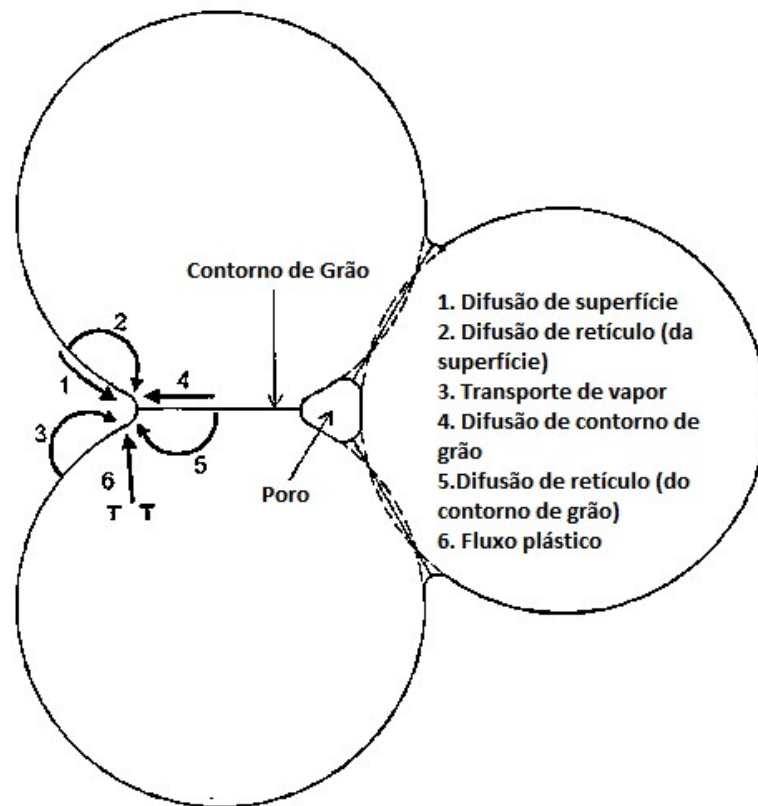
A sinterização no estado sólido pode ser compreendida em uma divisão dada por três estágios: inicial, intermediário e final. Tais estágios são capazes de realizar uma representação geométrica sobre a transformação do pó compactado em um sólido (SOUZA, 2011).

No primeiro deles, as partículas começam a se ligar por meio da formação do pescoço, começando a gerar um contorno de grão entre elas, porém, o crescimento do pescoço ainda é mínimo e as partículas permanecem identificáveis (CHIANG et al., 1997).

Nos dois últimos estágios, ocorrem as formações que são decisivas para a densidade final do produto. No estágio intermediário ocorre a suavização dos poros e o desenvolvimento das propriedades de corpo sinterizado, podendo ocorrer crescimento de grão nos momentos finais, gerando poros em locais isolados na estrutura (GERMAN, 1996; SOUZA, 2011).

Por último, ocorre um processo mais lento, denominado como estágio final, em que o crescimento de grão é maior, bem como a formação de poros isolados e sua esfericidade. A densificação é sensível a esse processo, sendo que a eliminação dos poros é dificultada nesta etapa, e um maior volume de poros gera uma diminuição da densidade final do corpo (GERMAN, 1996).

Figura 3 – Mecanismos de transferência de massa durante a sinterização.



Fonte: Adaptado de RAHAMAN (2003, p. 472).

4.5.2. Sinterização em duas etapas (TSS)

Para a obtenção de propriedades ou características desejadas em um produto final como, por exemplo, a densidade ou microestrutura, é de extrema importância que haja um controle no processo de sinterização (MAZAHERI; ZAHEDI; HAGHIGHATZADEH; SADRNEZHAAD, 2009).

Quando não ocorre um controle diferenciado nesta etapa, o crescimento dos grãos pode ser maior e menos uniforme, além de uma geração de poros maior. Quando se realiza um pré-tratamento térmico antes da sinterização, que promova pouca ou nenhuma densificação, ocorrem melhorias no processo de densificação. Desta maneira, nos dois primeiros estágios da sinterização ocorre uma redução da densificação e, no estágio final, gera-se uma estrutura com maior nível de homogeneidade, permitindo um refinamento nos grãos (LIN; JONGHE, 1997).

Lin e Jonghe (1997) relataram ser necessária a inibição do crescimento de grãos no estágio final. Para isso, aplica-se uma curva de aquecimento onde o material cerâmico deve ser submetido a um pico de temperatura e, em seguida, resfriado até o patamar de sinterização. Isso ocorre devido à diferença entre as cinéticas de contorno de grão. Assim, essa técnica foi denominada sinterização em duas etapas.

O pico de temperatura deve ser suficientemente elevado, a fim de fazer com que os poros se tornem subcríticos e instáveis à contração, e deve ser aplicado por um tempo muito curto em comparação com o tempo total do processo; já a temperatura da segunda etapa deve ser apenas a necessária para fornecer energia suficiente para a ocorrência dos processos de densificação evitando, assim, o crescimento de grão. A segunda etapa deve ser de duração elevada, fazendo com que o tempo total de sinterização seja maior do que o adotado pela rota convencional (LIN; JONGHE, 1997).

Sendo assim, a sinterização em duas etapas é uma técnica de sinterização não convencional, na qual suprime-se o último estágio da sinterização, que é quando o crescimento dos grãos é mais acentuado, favorecendo, assim, a obtenção de microestruturas refinadas à custa de um prolongamento no tempo de processamento.

Outra maneira de se realizar a sinterização em duas etapas foi elaborada por Chen e Wang em 2000, em que propõem a realização de um pré-tratamento. Por meio desse atraso no início da densificação, ocorre a eliminação das partículas mais finas e dos poros menores que são a elas associados, fazendo com que a estrutura permaneça homogênea, retardando, assim, o fechamento da rede de poros e permitindo uma maior densificação (CHEN; WANG, 2000; WANG; CHEN, 2006).

Ao realizar a sinterização nesta temperatura elevada, ocorre a eliminação da porosidade residual sem um maior crescimento de grão, garantindo uma maior densificação ao produto (WANG; CHEN, 2006).

Várias pesquisas estão sendo realizadas utilizando o esquema de sinterização em duas etapas, obtendo excelentes resultados, como no trabalho de Chaim e colaboradores (2013), onde compactos nanométricos de ítria e ferritas foram sinterizados no esquema TSS, e conseguiram se preservar os nano cristalitos característicos do pó original.

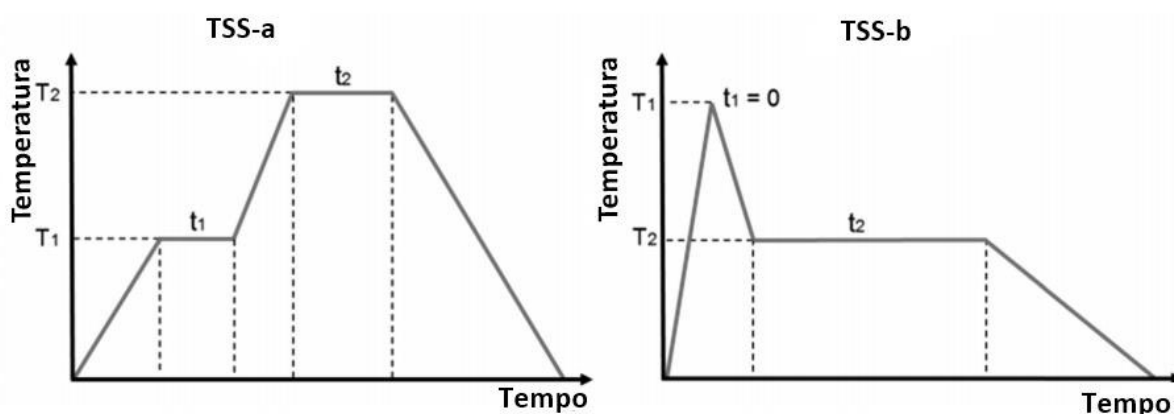
Algumas pesquisas já questionaram a aplicação de TSS em materiais compostos de alumina, afirmando que a energia de ativação da densificação da alumina seja realmente maior que a energia de ativação do crescimento de grão, impossibilitando a aplicação do segundo estágio onde a densificação seria impossível (BODIŁOVÁ et al., 2007). No entanto, existem trabalhos em que foi possível obter bons resultados em detrimento à sinterização convencional, como no de Chinelatto e colaboradores (2014), trabalhando com nanocompósitos alumina-zircônia.

A microestrutura dos materiais cerâmicos sofre um refinamento eficaz, simples e econômico, ao se realizar um controle do processo de sinterização por meio da sinterização em duas etapas. Desta forma, pode-se afirmar que esse é um método promissor utilizado para obter corpos de alta densidade e tamanhos de grãos menores (LÓH et al., 2016).

As duas possíveis metodologias existentes para a aplicação da TSS são capazes de gerar resultados promissores, dependendo do tipo de material e suas propriedades inerentes. No entanto, entre os estudos identificados na literatura, a grande maioria ocorre empregando a técnica desenvolvida por Chen e Wang, ajustando os parâmetros para cada sistema de estudo (LÓH et al., 2016).

Uma ilustração das duas diferentes metodologias (TSS-a, a qual se refere a técnica criada por Chen e Wang e TSS-b, relacionada à metodologia definida por Lin e Jonghe) relatadas para a execução da TSS pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 – Possíveis metodologias para emprego da *two-steps sintering*, onde TSS-a remete à técnica desenvolvida por Chen e Wang e TSS-b refere-se à metodologia proposta por Lin e Jonghe.



Fonte: Adaptado de LÓH et al. (2016, p. 12558).

4.6. Técnicas de Caracterização

4.6.1. Difração de Raios X (DRX)

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar materiais é a difração de raios X (DRX), pois por meio dela é possível conhecer várias características do material analisado, como indexação de planos, parâmetros de célula unitária, possíveis defeitos dos planos cristalográficos, formação de diferentes fases, entre outras (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

O fenômeno da difração pode ser entendido como a dispersão de ondas geradas por determinada radiação em torno de obstáculos regularmente espaçados, em que pode ser observado o fenômeno de somatória de ondas, que pode se dar de forma construtiva e destrutiva. Quando ocorre a incidência do feixe de elétrons de comprimento λ sobre um sólido com determinado plano, ocorre uma difração e esse feixe difratado atinge um detector, então pode se criar um difratograma relacionando a intensidade do feixe e o ângulo de Bragg (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

O equipamento utilizado para realizar o teste de DRX é o difratômetro, que se baseia na lei de Bragg, representada pela Equação 1, que relaciona o ângulo de difração dos elétrons (θ) com a distância interplanar (d) da amostra analisada (CULLITY, 1956).

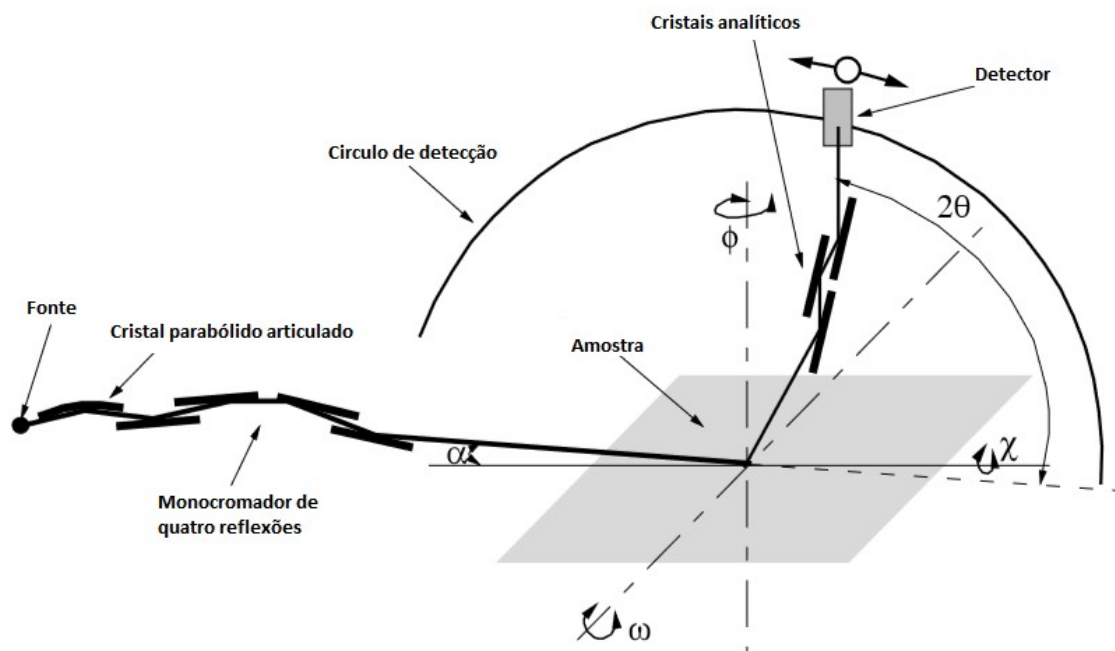
$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen } \theta \quad (1)$$

Um exemplo esquemático de difratômetro pode ser representado pela Figura 5, onde T representa o gerador de raios X, C representa a amostra a ser analisada, O representa o ponto de incidência da radiação, e D o detector. Assim, a partir da equação de Bragg geram-se difratogramas que, ao serem comparados com padrões, ajudam a definir diversas informações acerca do material estudado (CULLITY, 1956).

Existem diversos métodos de análise dos difratogramas de raios X, sendo que um dos mais utilizados é o método de Rietveld, que tem como característica o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, a fim de se extrair diversas informações da estrutura cristalina da amostra analisada. O método de Rietveld trabalha com diversos parâmetros como, por exemplo, os parâmetros da estrutura cristalina (coordenadas atômicas, dimensões, ângulos entre vetores, tamanhos de

cristalitos, defeitos de estrutura, entre outros), parâmetros das reflexões (largura e formato do pico), parâmetros globais (função específica da radiação e parâmetros de correção) e parâmetros da intensidade (fator de escala de ajuste) (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004).

Figura 5 – Esquema de um difratômetro de raios X.



Fonte: Adaptado de GUINEBRETIERE (2007, p. 122).

Desta forma, o método de Rietveld promove um refinamento, podendo trabalhar com todas as variáveis e encontrar as desejadas, baseando-se em um método iterativo que envolve um difratograma a partir da comparação com um padrão difratométrico (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004). Nesta pesquisa, a técnica de DRX associada ao método de Rietveld foi utilizada para verificar as fases formadas – com ênfase na tialita e na obtenção de pós com cristalitos na ordem de nanômetros.

A equação de Scherrer é uma ferramenta matemática muito utilizada a fim de se determinar o tamanho de cristalito em amostras policristalinas, sendo baseada na teoria cinemática de difração de raios X. A validade desta equação, que é representada pela Equação (2), é para cristalitos com tamanho máximo de 600 nm.

$$D = \frac{\lambda * \cos\theta * \beta}{k} \quad (2)$$

Em que D é o tamanho do cristalito, β é a largura a meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg e k é um fator numérico, frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito, o valor de k pode ser definido como aproximadamente 0,9 (KLUG, 1974).

4.6.2. Caracterização física

É de suma importância realizar a caracterização física para os materiais cerâmicos, devido às mudanças sofridas após a sinterização. Algumas das propriedades geralmente avaliadas são a retração linear (RL), porosidade aparente (PA) densidade aparente (DA), sendo que essas propriedades são capazes de definir importantes características específicas do produto.

Conhecer a retração linear (RL) de um material é de suma importância para que se possa prever as dimensões finais do corpo após a queima e possíveis problemas de choque térmico durante o uso, além do cálculo de juntas e encaixes de peças como tijolos refratários. Ela pode ser calculada por meio da Equação 3.

$$RL (\%) = \frac{L_s - L_q}{L_q} * 100 \quad (3)$$

Em que L_s é a dimensão linear do corpo seco e L_q é a dimensão linear do corpo após a queima.

A porosidade aparente (PA) indica a porcentagem de espaços vazios abertos (poros) existentes no corpo cerâmico, sendo diretamente relacionada a outras propriedades do material, como resistência mecânica, microfiltração e permeabilidade (SILVA, 2012). Ela pode ser determinada pela Equação 4. Onde m_i é a massa imersa, sendo dada em porcentagem.

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s - m_i} * 100 \quad (4)$$

Em que m_u é a massa úmida, m_s é a massa da amostra após sinterização e m_i é a massa imersa.

A densidade aparente (DA) é inversamente proporcional a PA, sendo maior quando há menos poros, e indicando uma maior resistência mecânica (SILVA, 2012). Ela pode ser calculada utilizando-se da Equação 5, sendo representada em unidades de massa por volume.

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho \text{ (água)} \quad (5)$$

Em que ρ (água) é a densidade da água, normalmente igual a 1 g/cm³.

A caracterização física das peças é de fundamental importância em se tratando do setor refratarista, uma vez que estruturas com porosidades elevadas, ao entrarem em contato com banhos metálicos, poderão colapsar, levando a uma fratura prematura do material.

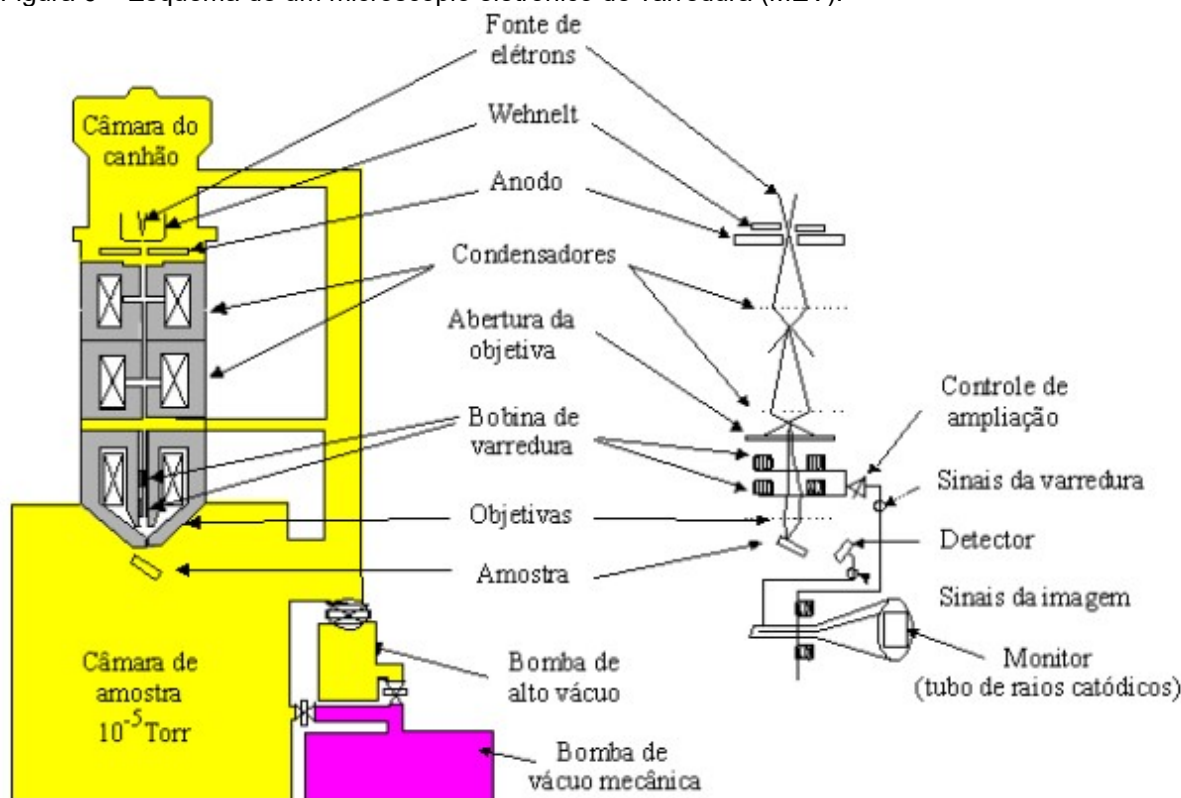
4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia é muito importante para diversas aplicações no sentido em que favorece a compreensão do material sob o ponto de vista microestrutural, desvendando/revelando características não observáveis a olho nu. Dentre as diversas áreas de aplicação, está a área de materiais, em que, por meio dessa técnica, é possível avaliar diversas propriedades do material analisado, por meio das informações de sua microestrutura.

Uma das técnicas de microscopia muito utilizada é a microscopia eletrônica de varredura (MEV, Figura 6), que consiste na emissão de um feixe de elétrons a partir de um filamento de tungstênio que, por meio de um sistema de lentes, diafragmas e bobinas é concentrado e controlado e, em seguida, incide sobre a amostra a ser analisada, gerando determinadas emissões de sinais devido à interação dos elétrons com a amostra. Esses sinais são, então, captados por alguns detectores específicos; depois, são condicionados por meio de amplificação e, em seguida, processados por um analisador. Assim, uma imagem virtual vai se formando de ponto em ponto, em concordância com as partes sendo varridas pelo feixe de elétrons (MANSUR, 2012).

O MEV produz imagens com ampliações que vão na faixa de 100 até 200000 vezes, que são tridimensionais (MANSUR, 2012). O MEV será utilizado na presente pesquisa para verificar não somente o tamanho médio de grãos, mas também possíveis microtrincamentos no produto.

Figura 6 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: MANSUR (2012, p. 18).

4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva

Outra técnica muito importante para caracterização de materiais, que está muitas vezes associada com a MEV devido à disposição dos equipamentos, é a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que usa um material semicondutor para realizar a detecção de raios X característicos, convertendo-os em uma contagem eletrônica; então, por meio desses valores, cria-se um espectro capaz de representar as características químicas da amostra (MANSUR, 2012).

Além de uma análise qualitativa, pode-se realizar uma análise quantitativa dos elementos, desde que se utilize padrões com concentrações conhecidas dos elementos. Promove, assim, um mapeamento, indicando, por meio de imagens realçadas em determinadas cores, destacando regiões da amostra onde há riqueza

em determinado elemento químico, fornecendo importantes informações sobre a distribuição da composição da amostra (MANSUR, 2012).

4.6.5. Dilatometria

Os ensaios de dilatometria são muito importantes para a caracterização de materiais na indústria cerâmica, uma vez que, por meio desta técnica, podem ser obtidas valiosas informações sobre a estrutura do material e seu comportamento ao ser aquecido (MORENO, 2009).

A técnica consiste em utilizar um aparato capaz de aumentar progressivamente a temperatura ao mesmo tempo em que mede a variação linear de comprimento do corpo de prova a ser analisado. Pode-se, então, por meio de ferramentas computacionais, compilar os dados oriundos do ensaio e construir gráficos de dilatometria, relacionando a temperatura com a variação de comprimento, dividida pelo comprimento inicial do corpo de prova (dL/L_0) (BROWN, 1986).

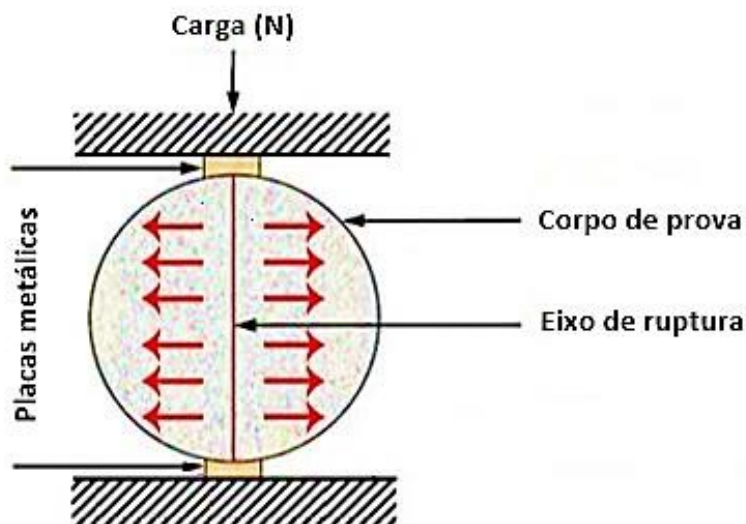
Com a curva gerada, pode-se inferir pontos de inflexão, em que se notam declínios rápidos, oriundos da retração linear, em uma determinada faixa de temperatura, onde, entre outros fatores, pode significar o ponto onde o material cerâmico sofre o processo de sinterização. Sendo assim, com o auxílio dos ensaios de dilatometria, podem ser conhecidas informações importantes sobre o fenômeno de sinterização, como as faixas críticas de temperatura nas quais o material sofre uma maior transformação, a temperatura de início de formação da fase líquida, transformação de fases específicas, tempo de isoterma, entre outras (FORMIGA, 2008). Conhecendo esta informação, pode-se, então, promover um melhor controle microestrutural do material trabalhado.

4.6.6. Compressão Diametral

O ensaio de compressão diametral é um teste capaz de avaliar a resistência mecânica dos corpos de prova, em termos de força total aplicada para a fratura. Consiste, basicamente, na aplicação de determinada carga por segundo, na direção vertical sobre um corpo de prova mantido entre duas placas metálicas a fim de se aferir a capacidade de resistir a uma sollicitação de tração por meio da compressão no eixo diametral (CLAESSON, 2002).

Um esquema exemplificando o *layout* experimental pode ser observado na Figura 7, onde o corpo de prova cilíndrico é comprimido diametralmente até a fratura, ocasionada pelas forças de tração representadas pelas setas vermelhas.

Figura 7 – Esquema de um ensaio de compressão diametral.



Fonte: Adaptado de LOPES JUNIOR (2011, p. 10).

Para se analisar o comportamento mecânico das amostras por meio deste tipo de ensaio, deve-se considerar os princípios da estática determinando, assim, as forças que agem sobre os elementos estruturais do material. Quando se aplica a carga, ocorre uma resposta em termos de resistência interna que se opõe à ação dessa carga aplicada (HIBBELER, 2010).

A carga, em termos de força, varia de acordo com as dimensões do material ao qual incide; portanto, usualmente, se utiliza em termos de tensão (σ), que é calculada levando em consideração as dimensões do corpo em função da força aplicada para comprimir a amostra (CLAESSON, 2002). A tensão pode ser calculada em conformidade com a norma NBR 7222, seguindo a Equação 6.

$$\sigma = \frac{2 * F}{\pi * D * L} \quad (6)$$

Em que σ é a tensão, expressa em MPa; F é a carga aplicada no determinado momento em que se calcula a tensão, em N; D é o diâmetro do corpo de prova em mm; e L a altura, ou espessura do corpo de prova também em mm.

A tensão de ruptura é a tensão representada pelo ponto de inflexão da curva obtida pelo diagrama tensão-deformação, uma vez que, tipicamente, os materiais cerâmicos apresentam fratura frágil, ou seja, exibem pouco ou nenhum escoamento antes da falha e um ponto bem definido. Essa tensão é a máxima suportada pelo material antes de se romper e ceder à tensão, representando a solitação máxima que o corpo cerâmico pode ser submetido (HIBBELER, 2010).

Outro importante dado obtido com o ensaio de compressão diametral é a deformação plástica, que nada mais é que a mudança na forma e tamanho do corpo, devido à aplicação da carga axial, neste caso, de compressão. A deformação é uma unidade adimensional dada em função do alongamento oriundo do processo de compressão pelo comprimento inicial do corpo, como pode ser observado na Equação 7 (HIBBELER, 2010).

$$\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7)$$

Em que Δl é o alongamento; l_0 a dimensão inicial e l a dimensão no determinado momento avaliado.

O módulo de elasticidade (E) é uma importante propriedade mecânica a ser avaliada para os materiais cerâmicos e consiste na constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação elástica sofrida, conforme pode ser observado pela Equação 8. Uma outra definição para essa constante pode ser compreendida como a quantidade de força por área necessária para produzir uma determinada unidade de deformação (HIBBELER, 2010).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (8)$$

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Matérias primas

As matérias primas empregadas na realização do trabalho são listadas abaixo:

- Óxido de Alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), na forma de pó, produzido pela Alcoa Alumínio S/A, com pureza de 99,6%
- Óxido de Titânio (TiO_2 , fase rutilo), na forma de pó, produzido pela Cristal Comércio de Produtos Químicos Ltda, com pureza de 99%
- Óxido de Magnésio (MgO), na forma de pó, produzido pela Isofar Produtos Químicos Ltda, com pureza de 95%

Utilizou-se, também, Álcool Isopropílico P.A.– A.C.S, produzido pela Synth, como solvente e para descontaminação.

5.2. Instrumentos

Para auxiliar no preparo e análise das amostras, foram utilizados os seguintes equipamentos, acessórios e *softwares*:

- Balança digital analítica Gehaka, modelo AG-200 com erro de 0,001g.
- Moinho SPEX SamplePrep, modelo 8000M Mixer/Mill
- Moinho para Jarros MA500
- Lavadora ultrassônica digital Sanders, modelo Soniclean2 com aquecimento.
- Forno Mufla para alta temperatura MAITEC, modelo FE 1.800/5.
- Dilatômetro Netzsch, modelo Dil 402C.
- Prensa hidráulica uniaxial MARCON, modelo MPH-10
- Paquímetro analógico Vonder
- Vaso para moagem produzido em Teflon
- Esferas para moagem de Alumina com diâmetro de 1,3 cm
- Molde de aço tratado
- Servohydraulic test system MTS Landmark, modelo 793.
- Microscópio eletrônica de varredura FEG XL series, Philips, modelo XL30, com detectores SE e BSE.
- OriginPro 8.5
- Crystallographica Search-Match

- Microsoft Office Excel

5.3. Metodologia

Para facilitar a compreensão da metodologia adotada, este trabalho foi dividido em três etapas:

A primeira etapa consistiu na caracterização dos pós (alumina, titânia e magnésia) por meio de DRX para confirmação das fases presentes, e por técnica de B.E.T. para obtenção da área superficial. Nessa etapa, também foram realizadas as moagens – MAE dos pós precursores. Para a realização da moagem, definiu-se a massa total a ser colocada um vaso de teflon, de acordo com suas medidas, resultando em 45 gramas. Definiu-se, também, a proporção em massa entre esferas de moagem e a mistura dos pós como 5 para 1 (de acordo com resultados já otimizados em trabalhos de pesquisa anteriores de Lopes, 2016 e Oliveira et al, 2018); obtendo-se o valor de 37,5g de esferas para 7,5g dos óxidos.

Partindo-se, então, das massas molares de alumina ($101,96 \text{ g/mol}$), titânia ($79,88 \text{ g/mol}$) e magnésia ($40,30 \text{ g/mol}$) e das proporções molares definidas como 35:55, 45:45 e 55:35 (alumina:titânia) e mantendo-se 10% de óxido de magnésio, foram realizados os cálculos estequiométricos necessários para obtenção dos valores em massa de cada matéria prima. Esses valores estão dispostos na Tabela 1, sendo que, para efeitos de nomenclatura, definiu-se que A representa a composição de 55:35:10 de alumina, titânia e magnésia respectivamente, T representa a composição de 35:55:10 de alumina, titânia e magnésia respectivamente e AT representa a composição de 45:45:10 de alumina, titânia e magnésia respectivamente.

Tabela 1 – Proporção em mol para cada moagem, em função da proporção entre alumina, titânia e magnésia.

Amostra	Proporção (%)	Al ₂ O ₃ (g)	TiO ₂ (g)	MgO (g)
A	55:35:10	4,776	2,381	0,343
T	35:55:10	3,199	3,940	0,361
AT	45:45:10	4,008	3,140	0,352

Fonte: Elaboração Própria.

Com o valor das massas de óxidos e esferas de moagem obtidos, e aferidos por meio da balança digital analítica, realizou-se a moagem a seco das três diferentes composições durante 0, 1, 2, 3 e 4 horas.

Para o período de 0 horas, utilizou-se um moinho de bolas apenas para a homogeneização da mistura, por 10 minutos e, para os outros períodos, utilizou-se o moinho SPEX. A nomenclatura de cada amostra está indicada no Quadro 5.

Quadro 5 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras.

Tempo de moagem (h)	A	T	AT
0	A0	T0	AT0
1	A1	T1	AT1
2	A2	T2	AT2
3	A3	T3	AT3
4	A4	T4	AT4

Fonte: Elaboração Própria.

Realizou-se, então, três moagens de cada composição para cada tempo, a fim de se obter uma massa de aproximadamente 21 gramas de cada amostra, sendo que, antes e após cada moagem, as esferas e o vaso eram descontaminados com álcool isopropílico P.A. durante um período de 5 minutos.

Os pós obtidos após essa etapa foram, então, colocados separadamente em béqueres contendo álcool isopropílico P.A. para a realização da desaglomeração na lavadora ultrassônica digital Sanders, modelo Soniclean2, por um período de 25 minutos a 30°C. Em seguida, foram dispostos em temperatura ambiente até a evaporação completa do álcool isopropílico. Tal procedimento foi adotado como padrão a partir de trabalhos anteriores (LOPES, 2016; OLIVEIRA et al, 2018).

Após a secagem, fez-se a maceração com o auxílio de um pistilo e almofariz de alumina. Uma alíquota do pó obtido foi enviada para a cidade de Alfenas onde, no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, realizaram-se ensaios de DRX a fim de se obter a identificação das fases presentes e possibilitar a aplicação do método de Rietveld para cálculo do tamanho de cristalito – verificando a obtenção de pós na escala nanométrica. Os ensaios de DRX foram realizados com

escaneamento contínuo, a partir da radiação do cobre com intensidade de 40kV/30mA, filtro K-beta, varredura de 15 a 70 graus e passo de 0,02 graus.

Ensaio de dilatométrica foram realizados para avaliar o comportamento físico das peças durante o processo de queima; para isso, foram conformadas pastilhas das composições A, T e AT, com tempo de moagem de duas horas. Devido à normatização, as pastilhas foram conformadas com diâmetro de 1 cm e altura média de 0,8 cm; para tanto, utilizaram-se cerca de 2 g do pó obtido. As pastilhas conformadas foram, então, submetidas ao ensaio de dilatométrica, no Laboratório de Transformação de Fases localizado no campus USP de São Carlos (EESC), com o dilatômetro Netzsch, modelo Dil 402C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min, partindo de 25°C até a temperatura de 1500°C. Os dados obtidos de dilatação em função da temperatura foram convertidos em gráficos com o auxílio do software OriginPro 8.0.

Iniciou-se, então, a segunda etapa do projeto, em que foram conformadas pastilhas com uma parte dos pós obtidos. Aferiu-se uma massa de 1,2 g de cada amostra que foi colocada no molde de aço tratado, de formato cilíndrico, com 1 cm de diâmetro e, com o auxílio da prensa hidráulica uniaxial, aplicou-se uma carga de $129,83 \text{ kgf}/\text{cm}^2$. Foram obtidas duas pastilhas de cada amostra, com medidas de 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura. Realizaram-se as medidas individuais com o auxílio do paquímetro e de balança para o cálculo de densidade a verde, relacionando a massa com o volume.

Do mesmo modo, utilizando os mesmos parâmetros (1,2 g de pó, molde de aço tratado com 1 cm de diâmetro e aplicação de carga de $129,83 \text{ kgf}/\text{cm}^2$) foram conformadas mais duas pastilhas de cada composição, sendo estas previamente moídas – MAE - por 2 horas, a fim de se empregar as duas diferentes rotas de sinterização convencional. A escolha do tempo de MAE de 2h empregado pode ser observada no decorrer do trabalho.

As pastilhas a verde, destinadas à sinterização convencional, foram sinterizadas no campus da USP - Pirassununga, com o auxílio do forno mufla para alta temperatura MAITEC, modelo FE 1.800/5, utilizando-se patamar de 1550°C durante um período de 2 horas, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, as peças foram submetidas a ensaios de DRX com escaneamento contínuo,

a partir da radiação do cobre com intensidade de 40kV/30mA, filtro K-beta, varredura de 15 a 70 graus e passo de 0,02 graus. As peças sinterizadas pela rota convencional foram nomeadas de acordo com o Quadro 6.

Quadro 6 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras sinterizadas pela rota convencional.

Tempo de moagem (h)	A	T	AT
0	A0-CS	T0-CS	AT0-CS
1	A1-CS	T1-CS	AT1-CS
2	A2-CS	T2-CS	AT2-CS
3	A3-CS	T3-CS	AT3-CS
4	A4-CS	T4-CS	AT4-CS

Fonte: Elaboração Própria.

Para a realização da terceira etapa do projeto, também foram conformadas pastilhas a verde que foram destinadas à sinterização em duas etapas, sendo divididas em dois grupos: o grupo G1, onde foram utilizados os patamares de 1450°C por 5 minutos, seguido por 1220°C por 4 horas; e o grupo G2, onde foram utilizados os patamares de 1120°C por 2 horas e 1450°C também por um período de 2 horas. As sinterizações também foram realizadas no campus da USP - Pirassununga, com o auxílio do forno mufla para alta temperatura MAITEC, modelo FE 1.800/5, ambas com velocidade de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, as peças foram submetidas a ensaios de DRX com escaneamento contínuo, a partir da radiação do cobre com intensidade de 40 kV/30 mA, filtro K-Beta, varredura de 15 a 70 graus e passo de 0,02 graus. Uma melhor compreensão acerca das temperaturas utilizadas encontra-se na seção de resultados, por meio dos ensaios de dilatométrica.

As peças sinterizadas nas duas rotas de sinterização em duas etapas foram nomeadas de acordo com o Quadro 7.

Quadro 7 – Nomenclatura adotada para identificação das amostras sinterizadas pela TSS.

Condições da TSS	Grupo	A	T	AT
1450°C/ 5min – 1220°C/ 4h	G1	A2-G1	T2-G1	AT2-G1
1220°C/ 2h – 1450°C/ 2h	G2	A2-G2	T2-G2	AT2-G2

Fonte: Elaboração Própria.

Com o auxílio do *software* Crystallographica Search-Match, realizou-se a determinação das fases presentes, tanto para os pós quanto para as peças sinterizadas pela rota convencional e pelas duas rotas de sinterização em duas etapas, partindo dos difratogramas obtidos que, em seguida, foram representados graficamente utilizando o *software* OriginPro 8.5.

Uma vez que a difração de raios X foi realizada em dois momentos, para os pós desaglomerados obtidos após a MAE e para as peças sinterizadas (pelas rotas convencional e em duas etapas), realizou-se os cálculos dos tamanhos de cristalito para a alumina e titânia no primeiro caso e para a tialita no segundo, por meio do refinamento partindo de um método matemático utilizando uma aproximação da equação de Scherrer. Para realização destes cálculos, fez-se o uso do *software* OriginPro 8.5.

Medidas de porosidade e densidade foram obtidas para as amostras sinterizadas, utilizando-se do princípio de Arquimedes. Para tanto, aferiu-se a massa a seco das amostras com o auxílio da balança analítica e, em seguida, foram imersas em béqueres contendo água deionizada, durante um período de 24 horas. Após a retirada da imersão, aferiu-se a massa úmida, também se utilizando da balança analítica. Em seguida, utilizou-se um aparato composto por um recipiente e um suporte, onde as amostras puderam ser imersas novamente em água e tiveram suas massas imersas aferidas. A partir dos valores obtidos para as três diferentes massas, foram aplicadas as equações 4 e 5, a fim de obter os valores de PA e DA, respectivamente, utilizando o *software* Microsoft Office Excel. As dimensões das peças também foram aferidas, com o auxílio do paquímetro, a fim de obtenção do valor de retração, aplicando-se a Equação 3.

A fim de se analisar a resistência mecânica das peças obtidas pelas duas rotas de sinterização, realizou-se o ensaio de compressão diametral, por meio do equipamento Servohydraulic test system MTS Landmark, modelo 793, localizado no

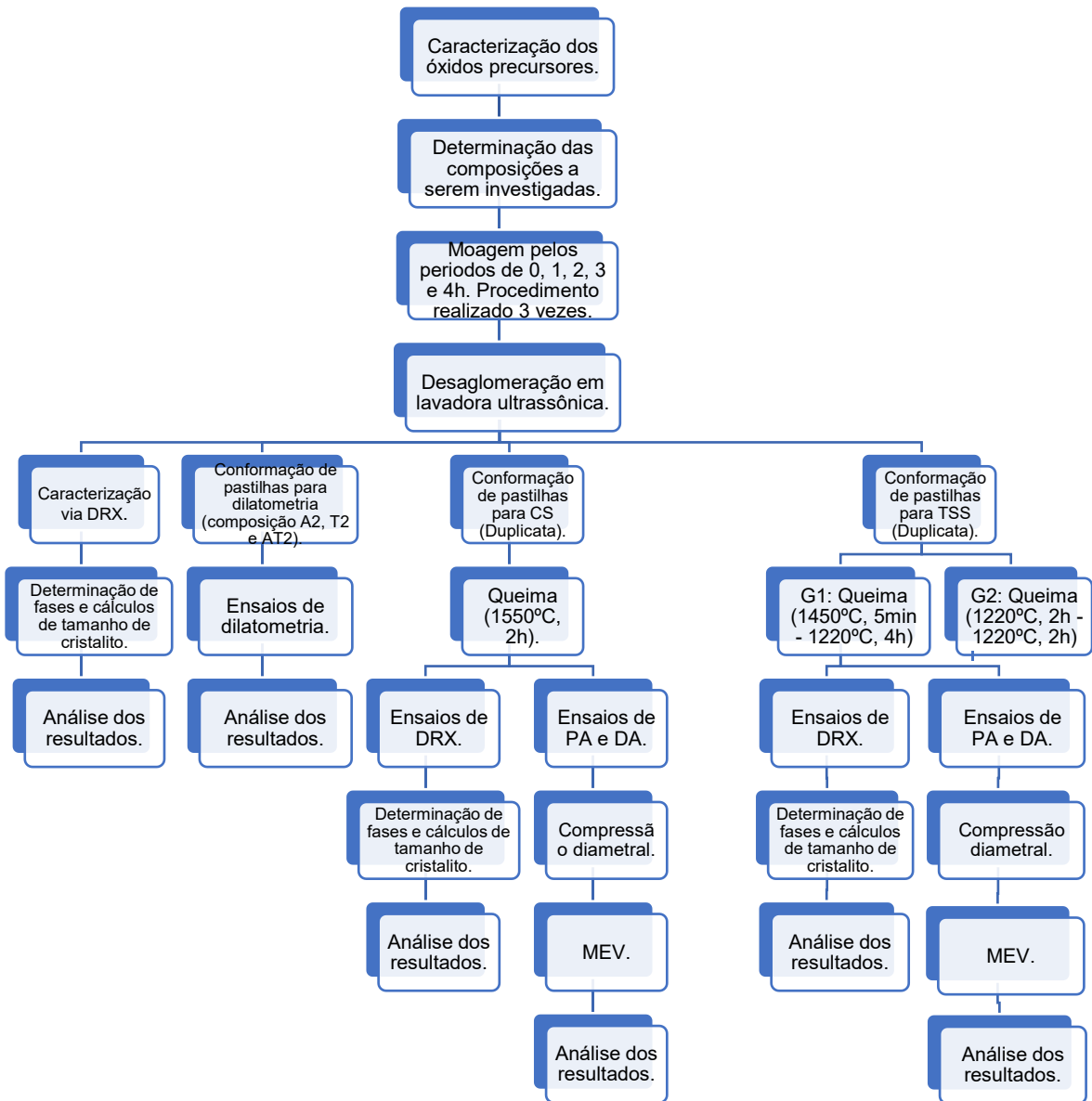
laboratório de Construção e Ambiência, do campus da USP – Pirassununga, com velocidade de compressão de 0,1 mm/min até a fratura completa das amostras.

Com os dados obtidos por meio do equipamento, pode-se gerar diagramas de deformação *versus* tempo para eliminar o erro experimental e os diagramas de tensão *versus* deformação para se obter a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade. Os diagramas e os valores de tensão de ruptura e módulo de elasticidade foram obtidos por meio do *software* Origin 8.5.

A caracterização microestrutural das amostras se deu através de ensaios de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LCE do DEMa/UFSCar, para as amostras de todas as composições, com 2 horas de moagem e em todas as condições de sinterização, com o equipamento FEG XL series, Philips, modelo XL30, com detectores SE e BSE, adotando uma aceleração de voltagem de 25 kV, *Spot* de 3.0 e distância de trabalho inferior a 10, variando os detectores SE (elétron espalhado) e BSE (elétron retro-espalhado). Para as amostras sinterizadas por *two-steps sintering* do grupo G1 foi, também, feito o mapeamento por EDS.

O Fluxograma da Figura 8 ilustra as etapas desenvolvidas neste trabalho.

Figura 8 – Fluxograma da metodologia empregada.



Fonte: Elaboração Própria.

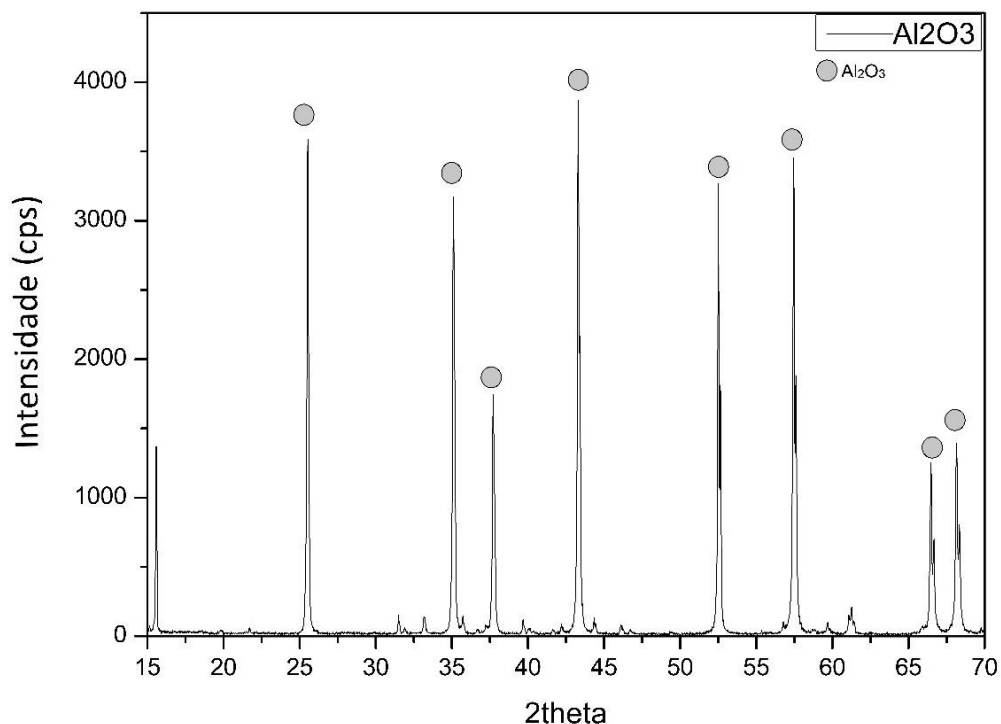
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise dos pós

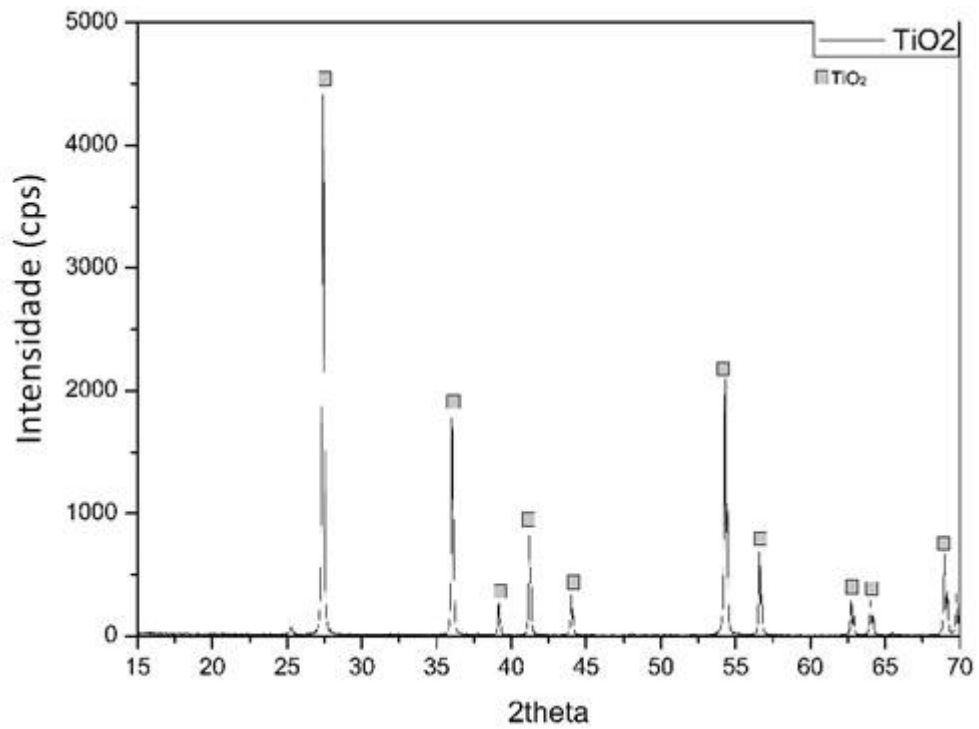
Por meio da análise de B.E.T., os óxidos precursores alumina e titânia apresentaram os valores de áreas superficiais de $70,268 \text{ m}^2/\text{g}$ e $10,946 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Sendo assim, determinou-se a elevada reatividade da alumina em comparação à titânia, uma vez que, quanto maior a área superficial, maior sua reatividade.

A fim de verificar as informações dadas pelo fornecedor no que se refere às fases presentes nas matérias primas, realizou-se testes de DRX nos óxidos precursores. Os resultados encontrados foram os esperados; para a amostra de alumina, encontrou-se a fase coríndon e, para a titânia, a fase rutilo. Para a magnésia, foi encontrada a fase periclásio e a possível presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que pode ocorrer devido à absorção de moléculas de água (hidratação). Os difratogramas podem ser observados nas Figuras 9, 10 e 11. No Apêndice A constam as identificações obtidas por meio do *software*.

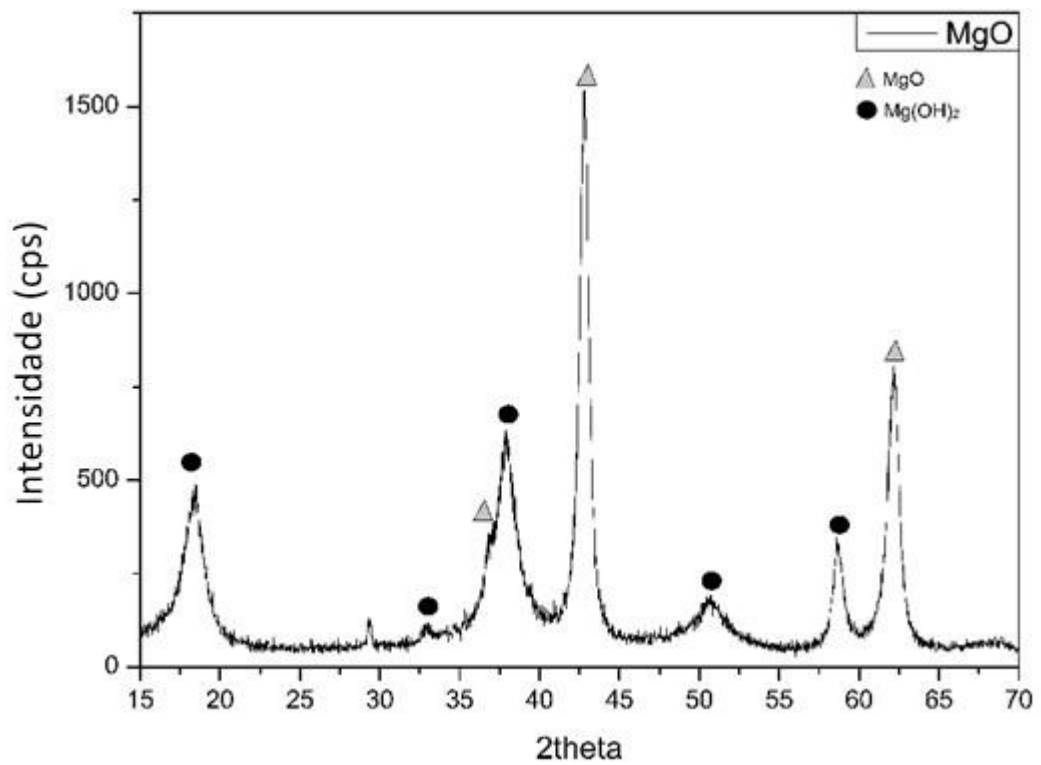
Figura 9 – Difratograma da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 10 – Difratoograma do TiO_2 -rutilo.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 11 – Difratoograma do MgO - periclásio.

Fonte: Elaboração Própria.

Após a moagem, os pós obtidos foram também submetidos a análises de DRX para a verificação das fases presentes. Os resultados indicaram a presença dos precursores utilizados para a produção dos pós e ausência de contaminantes oriundos da moagem (dentro do limite detectável da técnica). Os resultados estão indicados nas Figuras 12, 13 e 14 com as variações no tempo de moagem para as amostras com excesso de alumina (A), excesso de titânia (T) e equimolar (AT), respectivamente.

Observa-se que, para todas as composições investigadas, o aumento no tempo de moagem causa um aumento da largura da base dos picos, fato atribuído à eficiência da MAE, causando uma diminuição no tamanho dos cristaltos. Os tempos e condições da MAE não foram suficientes para promover qualquer espécie de reação local entre as matérias primas, o que pode ser atribuído principalmente à baixa reatividade das matérias primas, que se encontram na forma de óxidos.

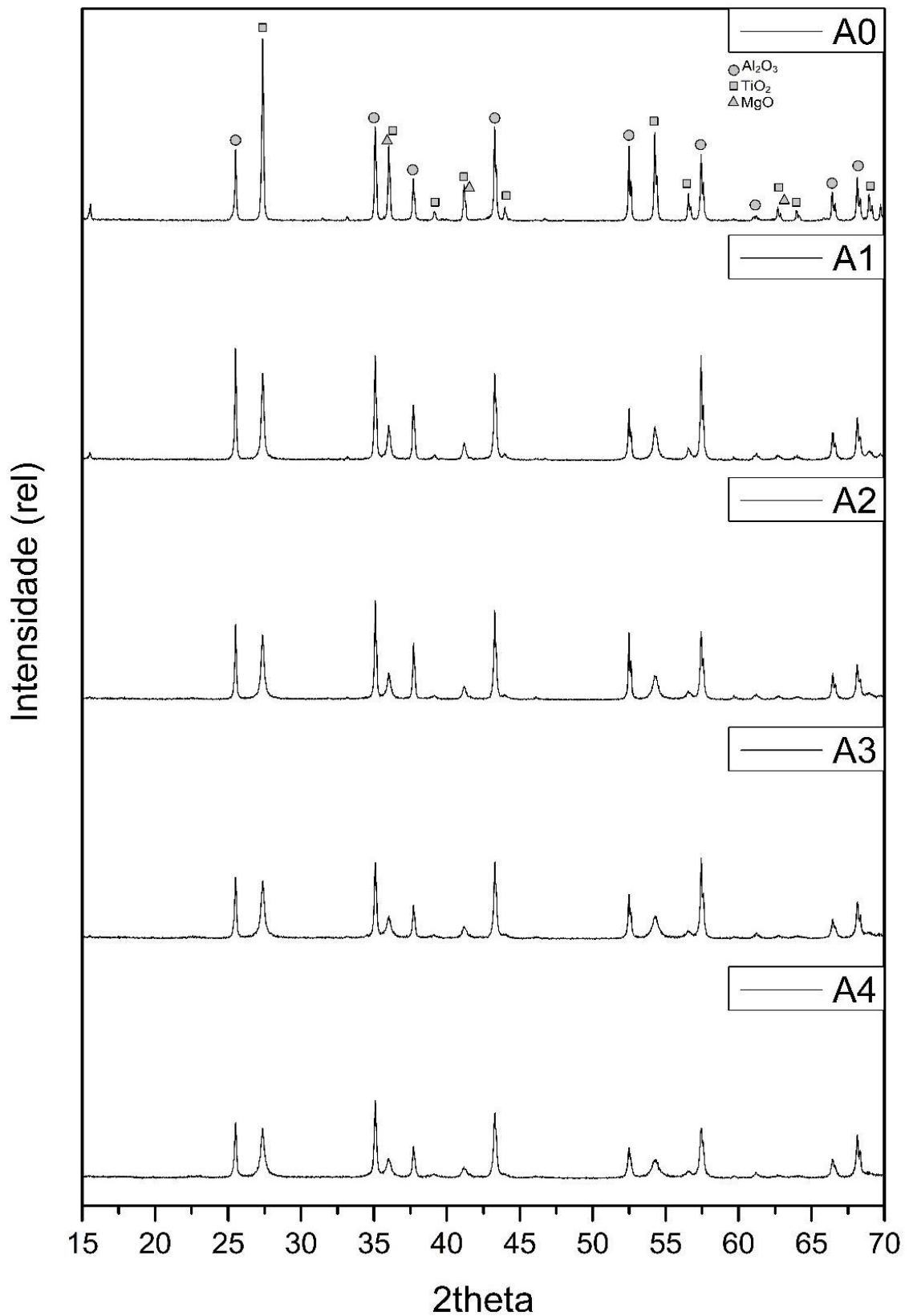
No apêndice B, constam todas as identificações obtidas por meio do *software*. As fichas cristalográficas utilizadas para identificação dos materiais estão dispostas no Quadro 8.

Quadro 8 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nos pós.

Composto	Número da Ficha	Referência
Al ₂ O ₃	71-1123	Finger, L.W., Hazen, R.M. J. Appl. Phys. 49, 5823 (1978)
TiO ₂	71-650	Baur, W.H., Khan, A.A. Acta Crystallogr. 27, 2133 (1971)
MgO	3-998 75-447	Clark, C. J. Am. Ceram. Soc. 29, 25 (1946) Bragg, W.L. Nature (London).105, 646 (1920)
Mg(OH) ₂	44-1482	Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539. 6, 30 (1956)

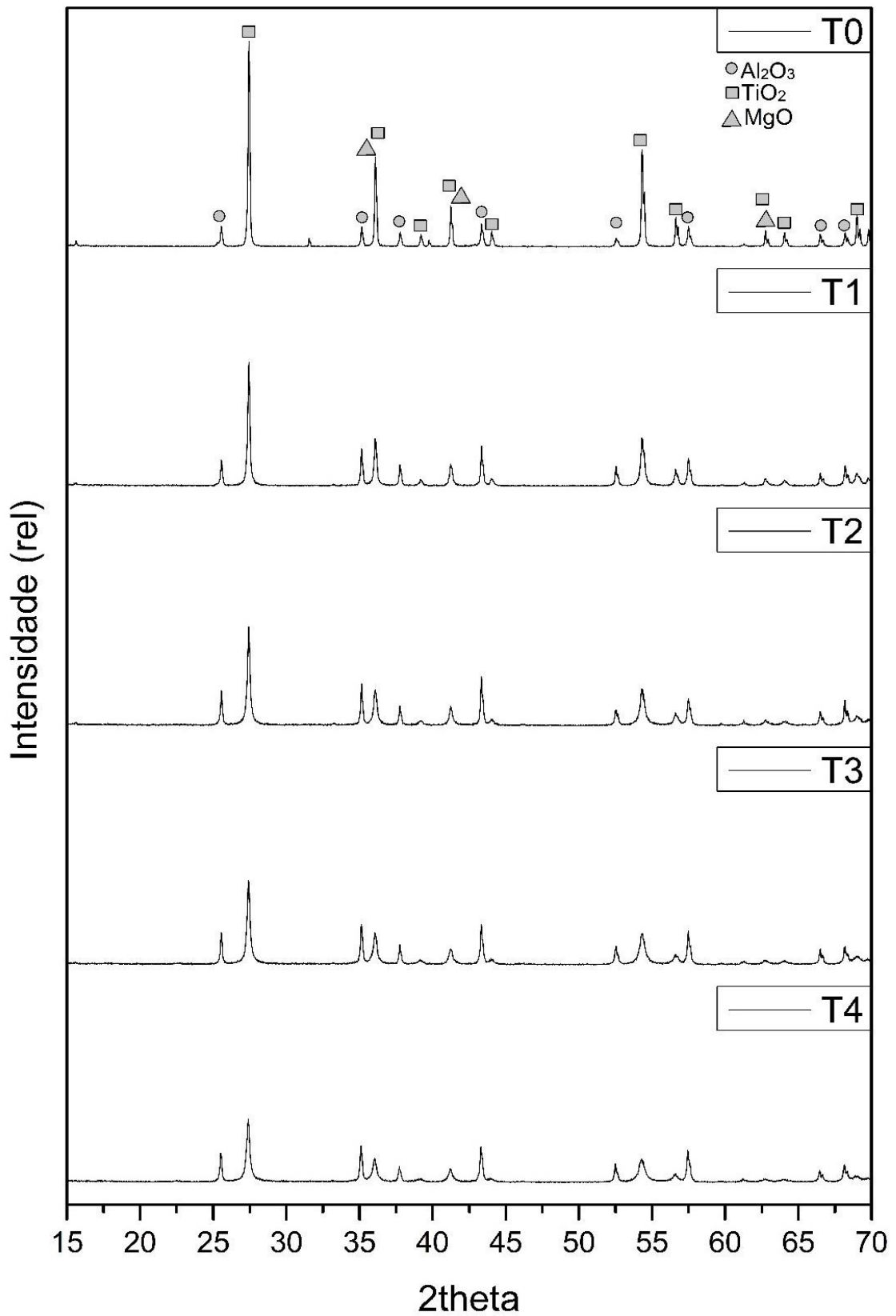
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 12 – Difratoograma dos pós com composição A em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-corindon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.



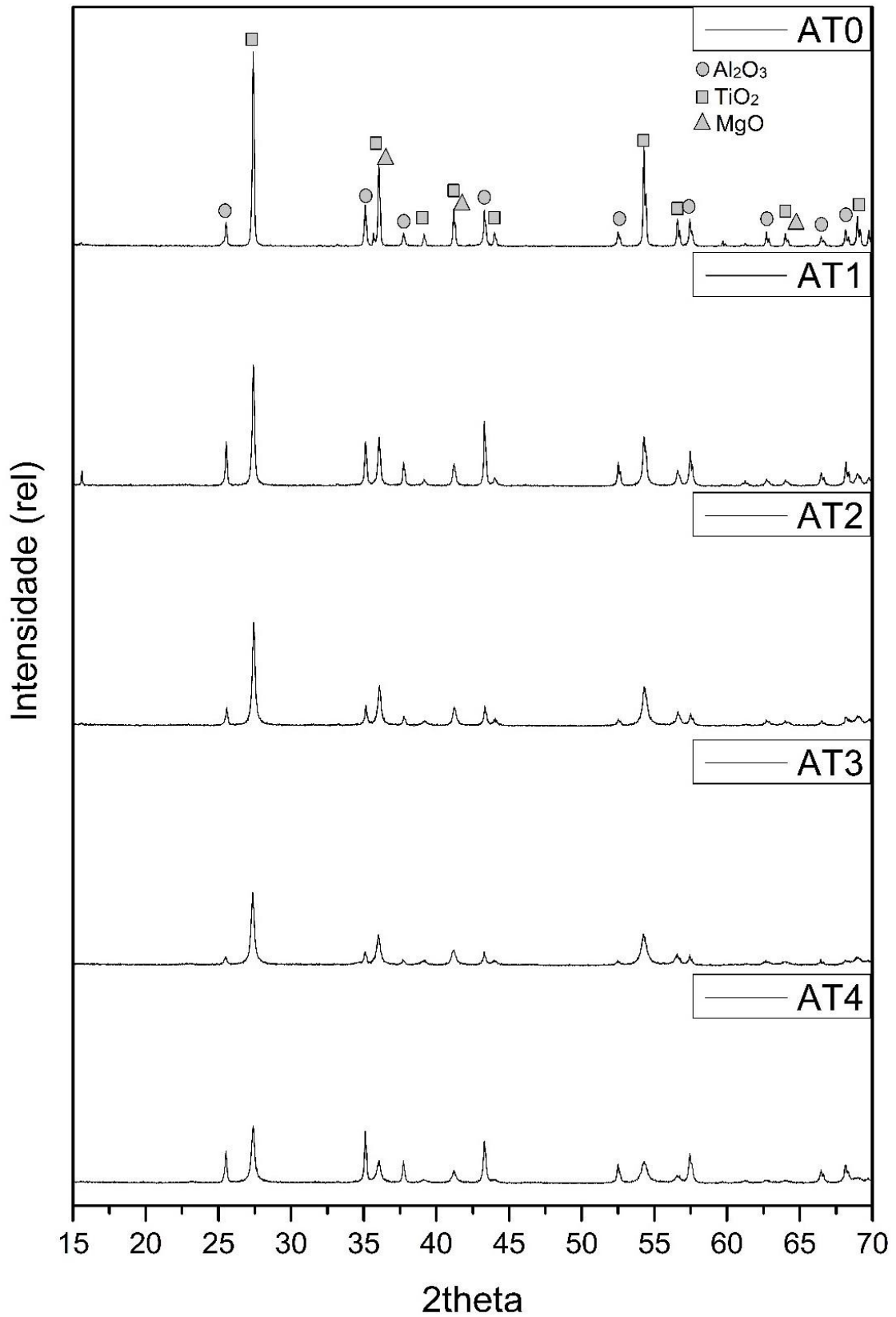
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 13 – Difratoograma dos pós com composição T em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-coríndon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 14 – Difratograma dos pós com composição AT em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, com a identificação das fases alumina-coríndon, titânia-rutilo e magnésia-periclásio.



Fonte: Elaboração Própria.

Foram calculados os tamanhos de cristalito para a alumina e titânia presentes nos pós após a realização da moagem de alta energia (tempos de 1, 2, 3 e 4h). A curva teórica de ajuste dos difratogramas foi realizada com base no método de Rietveld, utilizando a função Pseudo-Voigt; os dados obtidos dessa função foram utilizados na equação de Scherrer (Equação 2) para a obtenção do tamanho de cristalitos. Os valores encontrados estão dispostos no Quadro 9.

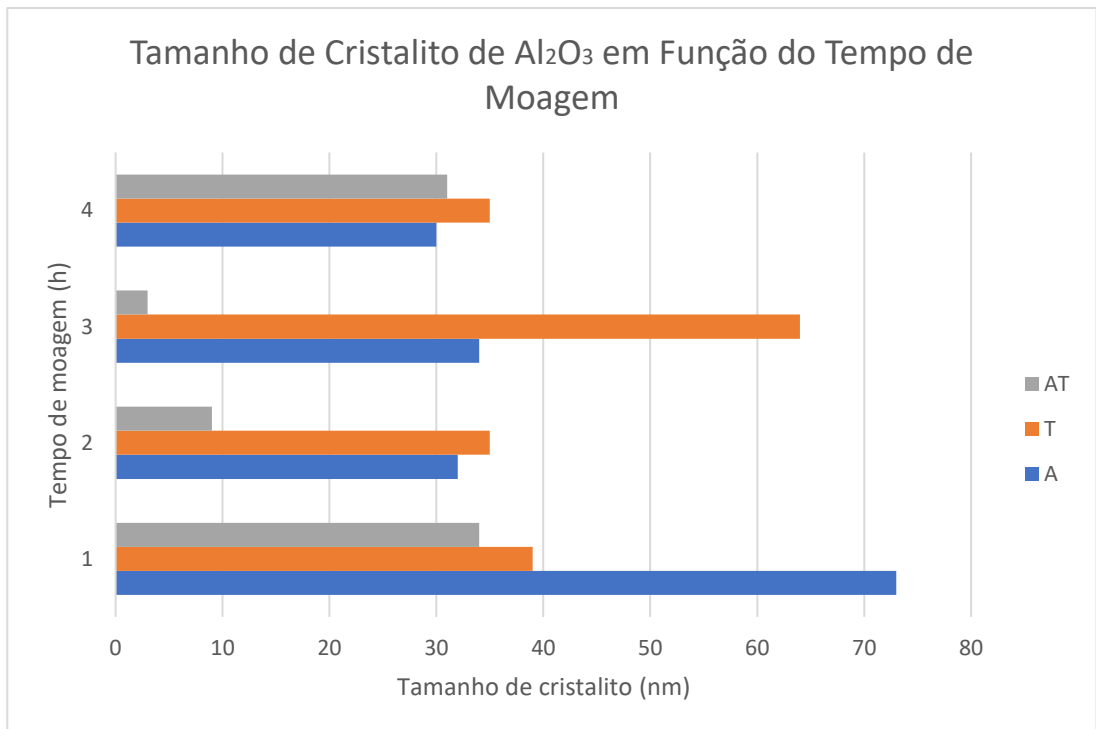
Quadro 9 – Tamanho de cristalito de Al_2O_3 e TiO_2 para os pós obtidos por meio de MAE.

Amostra	Composição	Tamanho de cristalito (nm)
A1	Al_2O_3	73
	TiO_2	27
A2	Al_2O_3	32
	TiO_2	21
A3	Al_2O_3	34
	TiO_2	20
A4	Al_2O_3	30
	TiO_2	18
T1	Al_2O_3	39
	TiO_2	29
T2	Al_2O_3	35
	TiO_2	25
T3	Al_2O_3	64
	TiO_2	22
T4	Al_2O_3	35
	TiO_2	20
AT1	Al_2O_3	34
	TiO_2	29
AT2	Al_2O_3	9
	TiO_2	23
AT3	Al_2O_3	3
	TiO_2	20
AT4	Al_2O_3	31
	TiO_2	16

Fonte: Elaboração Própria.

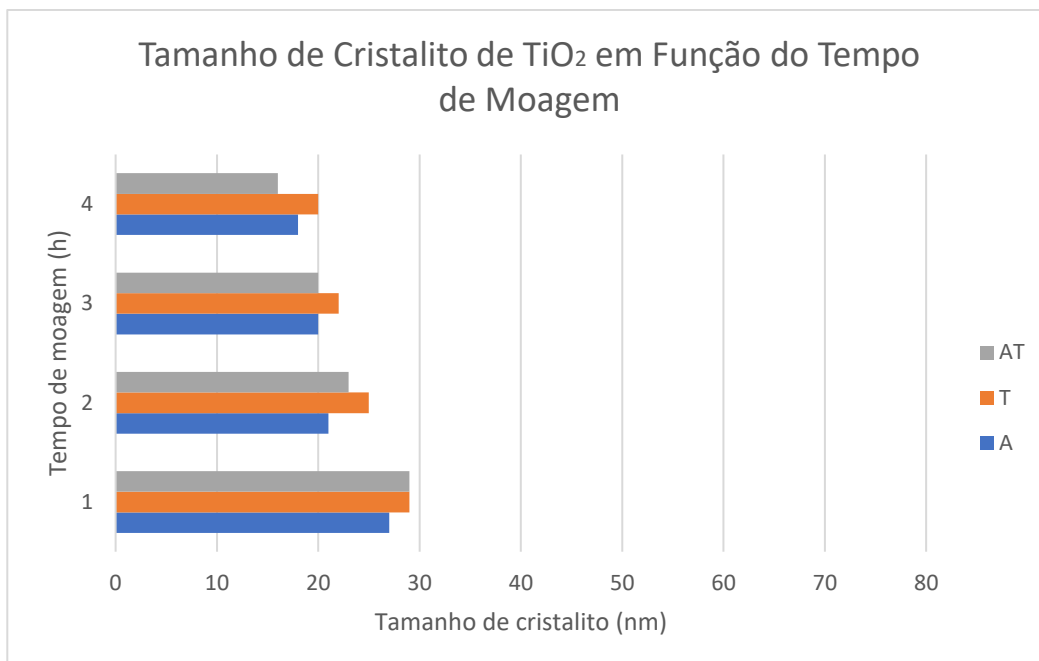
Para uma melhor visualização e compreensão foram construídos dois gráficos de barras; o primeiro para o tamanho de cristalito da alumina em função do tempo de moagem e o segundo para o tamanho de cristalito da titânia em função do tempo de moagem. Os gráficos podem ser observados nas figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de alumina em função do tempo de moagem para os pós obtidos após a MAE.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 16 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de titânia em função do tempo de moagem para os pós obtidos após a MAE.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se uma diminuição no tamanho dos cristalitos em decorrência do tempo de moagem, tanto para a alumina quanto para a titânia; no entanto, a variação mais brusca no tamanho ocorre até o período de 2 horas de moagem, sendo que, com 3 e 4 horas de moagem, a diminuição do tamanho não se mostrou muito significativa em relação à moagem durante 2h, embora tenha-se obtido a escala nanométrica para todas as variações. Assim, a moagem durante 2h mostrou-se bastante promissora sob o ponto de vista industrial, uma vez que o custo benefício se mostra interessante, pois o tempo de moagem não é muito elevado e traz bons resultados em termos do aumento da área superficial específica.

Um dos prováveis motivos para a pouca diferença encontrada para maiores tempos de moagem pode ser o efeito da aglomeração das partículas, uma vez que as partículas tendem a se aglomerar com o tempo e o movimento gerado pelo moinho de alta energia, tanto nas esferas como nas paredes do vaso de moagem. O vaso é constituído de teflon e tal fato pode ter contribuído ainda mais para esse efeito, uma vez que, por se tratar de um material polimérico, promove uma maior absorção de impacto do que os vasos produzidos em metais; no entanto, o benefício gerado pela sua utilização, no que diz respeito à ausência detectável de contaminação, é notório.

Sabendo-se do efeito de aglomeração que sempre ocorre após a obtenção de pós por moagem, a desaglomeração faz-se necessária antes das demais etapas.

Outra possível causa para a pouca diferença encontrada para maiores tempos de moagem é que, após a moagem durante 2h, já se obtém baixos valores de tamanhos de cristalitos e, por rotas mecânicas como a MAE, é pouco provável uma diminuição ainda maior desses valores. Valores muito pequenos são mais facilmente conseguidos por meio de rotas químicas.

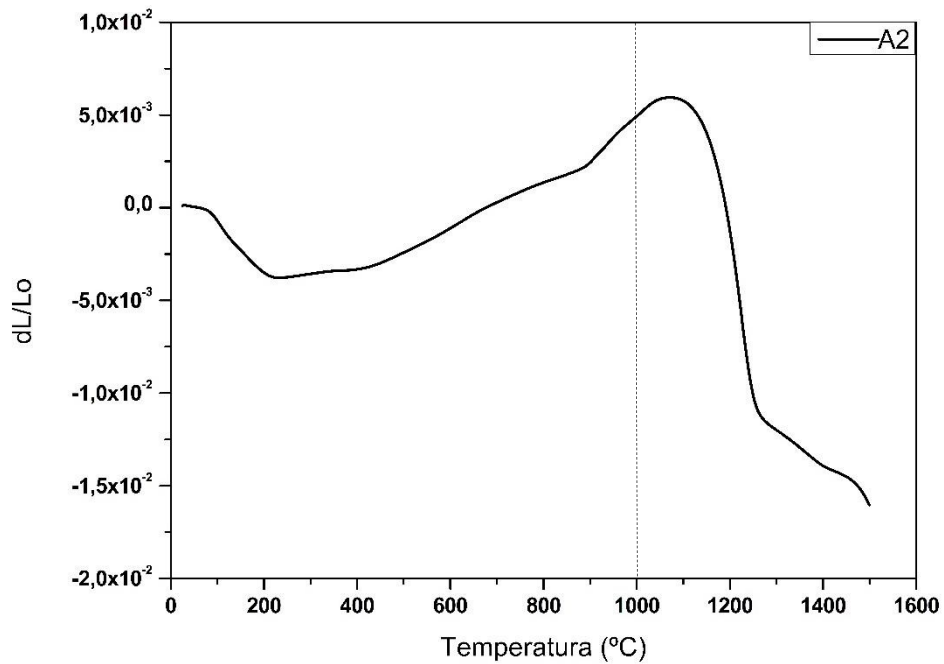
6.2. Estudo das condições de sinterização das amostras

Seguindo a metodologia proposta, foram, então, conformadas pastilhas das composições estudadas para a realização dos ensaios de dilatometria, a fim de se avaliar as regiões de maior taxa de densificação, com o intuito de estabelecer as temperaturas capazes de produzir o material com o maior índice de densidade possível e com um pequeno tamanho de grão, para que, assim, possa ser realizada a sinterização do material de maneira a minimizar o tempo de exposição a temperaturas nas quais o crescimento dos grãos é superiormente rápido em comparação à densificação da amostra.

Ao estabelecer as temperaturas de maior taxa de densificação e de maior crescimento de grãos, pode-se controlar os efeitos da sinterização, uma vez que os mecanismos de coalescência prevalecem sobre os mecanismos de densificação.

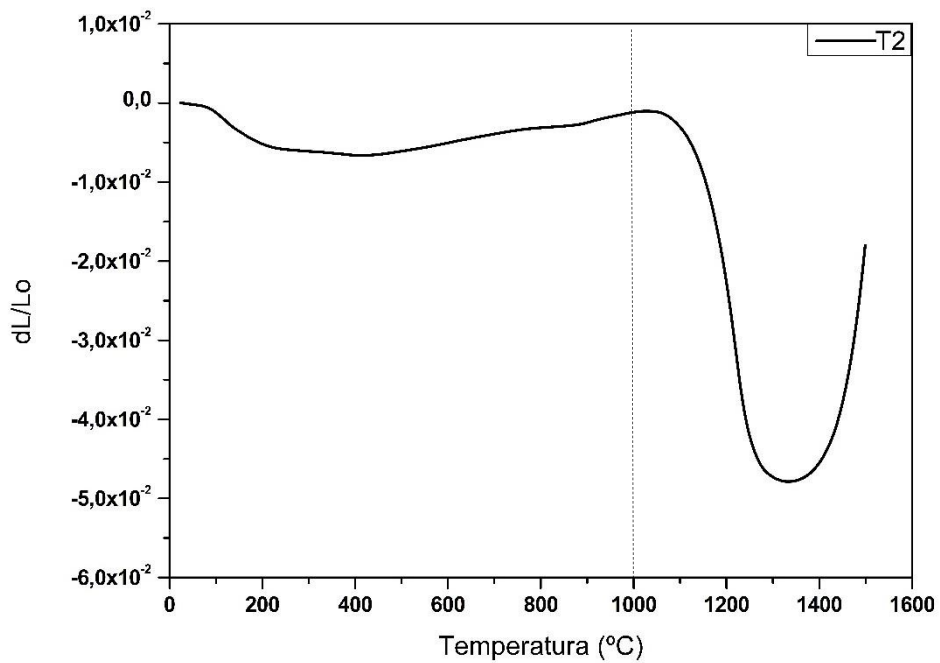
Os resultados para os ensaios de dilatometria podem ser observados nas Figuras 17, 18 e 19, para as amostras de composição A, T e AT respectivamente.

Figura 17 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatométrica com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição A.



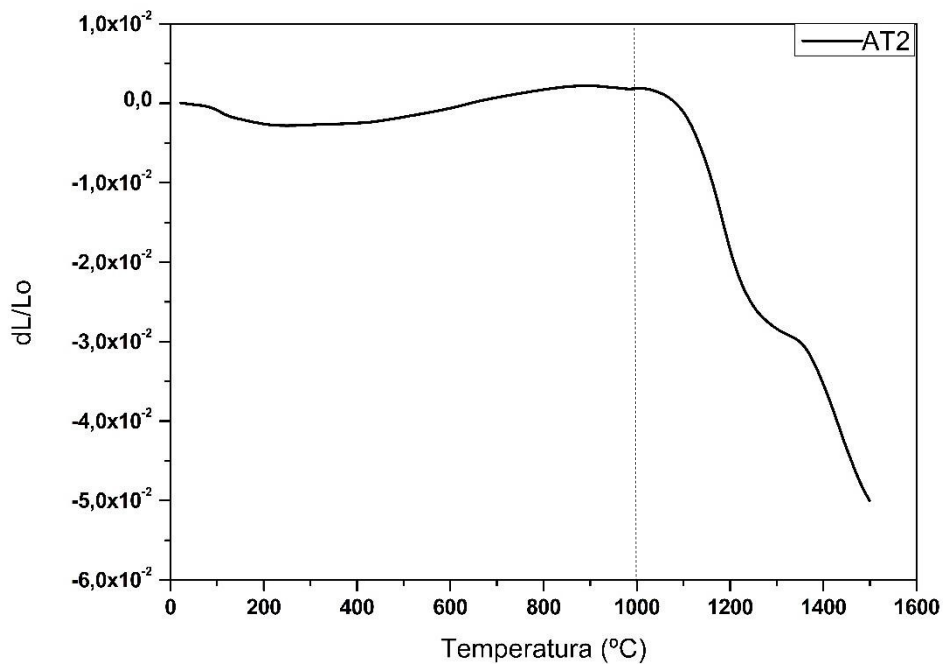
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 18 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatométrica com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição T.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 19 – Retração em função da variação de temperatura durante o ensaio de dilatometria com taxa de aquecimento constante, para a amostra com composição AT.



Fonte: Elaboração Própria.

A maior taxa de densificação dá-se em uma faixa de temperatura semelhante para todas as composições, sendo que a retração por conta da sinterização começou em uma temperatura média equivalente a 1220°C e obteve-se, como taxa máxima de retração, uma temperatura na faixa de 1300° a 1450°C. Embora haja uma pequena variação em termos das temperaturas da taxa máxima de retração em função das diferenças na composição das pastilhas, não existe uma real relevância entre essas variações, devido ao fato de que se trata de um material refratário cuja característica é não responder, de maneira significativa, a uma pequena variação de temperatura.

As variações de retração em temperaturas anteriores à faixa de 1000°C, antecedentes a reta pontilhada representada nas figuras, representam a calcinação das amostras, não realizada previamente, que mostra a evacuação de substâncias voláteis e matéria orgânica contida nas amostras.

Em termos práticos; ou seja, no setor refratarista, deve-se atentar à temperatura de sinterização do material; ou seja, à temperatura máxima de queima, pois, uma vez que tais produtos são normalmente queimados em forno túnel, todas as transformações que podem ocorrer na peça terão tempo suficiente para fazê-la

durante o percorrer do refratário no forno. Assim, durante o processo de queima, as amostras não iniciaram a densificação a temperaturas inferiores a 1200°C; acima desta temperatura é que os processos de rearranjo e coalescimento das partículas começam a atuar efetivamente.

Com os dados de dilatométrica obtidos e a fim de se otimizar os valores de densidade, obtendo-se uma maior uniformidade e diminuição nos tamanhos de grão da microestrutura final do material, pode-se aplicar a TSS (*Two-Steps Sintering*), sendo que esta pode se dar de duas maneiras diferentes.

O primeiro teste de TSS realizado baseou-se na técnica mais comumente empregada, criada por DeJonghe e colaboradores (1997a, 1997b), na qual as amostras devem primeiro ser aquecidas a uma temperatura mais alta (1450°C para as composições estudadas), por um curto período de tempo (cerca de 5 minutos), a fim de atingir uma densidade intermediária e, em seguida, devem ser resfriadas e mantidas a uma temperatura mais baixa (1220°C para as composições estudadas) até ficarem densas (tempo restante para a sinterização do material; no caso, foram adotadas 4 horas). No entanto, tem-se que, para alcançar a densificação sem grandes tamanhos de grão utilizando essa técnica, é necessário que a difusão dos limites dos grãos permaneça ativa, enquanto a migração e junção dos grãos deve ser suprimida. Consequentemente, para impedir o crescimento acelerado dos grãos, é necessário diminuir a mobilidade dos limites dos grãos; para isso, é preciso aplicar uma temperatura inicial como sendo a temperatura necessária para promover cerca de 82% de densidade relativa (LI et al., 2006).

Já em um segundo teste de sinterização em duas etapas, baseado nos trabalhos de Chen e Wang (2000), onde assume-se que um pré-tratamento térmico realizado na menor temperatura (1220°C para as composições estudadas), durante determinado período de tempo (no caso, adotou-se 2 horas), pode promover a maximização da densidade final com o crescimento mínimo de grão e, em seguida, a permanência na temperatura maior (1450°C para as composições estudadas, com um igual período de 2 horas), a fim de limitar o crescimento dos grãos. Esse teste é válido, uma vez que sugeriram que, durante o primeiro passo, ocorre o engrossamento da microestrutura por difusão superficial, transporte de vapor ou alguma combinação desses mecanismos, o que produz uma microestrutura mais uniforme, além de que

existe, ainda, a tendência do sistema poroso em evoluir em direção a uma estrutura de estado quase estacionário. Essa técnica tem-se mostrado extremamente eficiente em diversos trabalhos (CHINELATTO et al., 2010; CHINELATTO et al., 2014).

6.3. Análise das peças a verde

Após a obtenção, em duplicata, das pastilhas conformadas por meio da prensagem, realizou-se o cálculo das densidades dos corpos a verde e pode-se realizar a comparação com a densidade teórica, que foi obtida a partir da regra das misturas, em valores de $4,027 \text{ g/cm}^3$, $4,081 \text{ g/cm}^3$ e $4,054 \text{ g/cm}^3$ para as composições A, T e AT respectivamente.

Na Tabela 2, pode-se observar os valores médios obtidos para a densidade a verde e a relação entre densidade a verde e densidade teórica.

Tabela 2 – Densidade a verde das composições compactadas por prensagem em comparação às densidades teóricas.

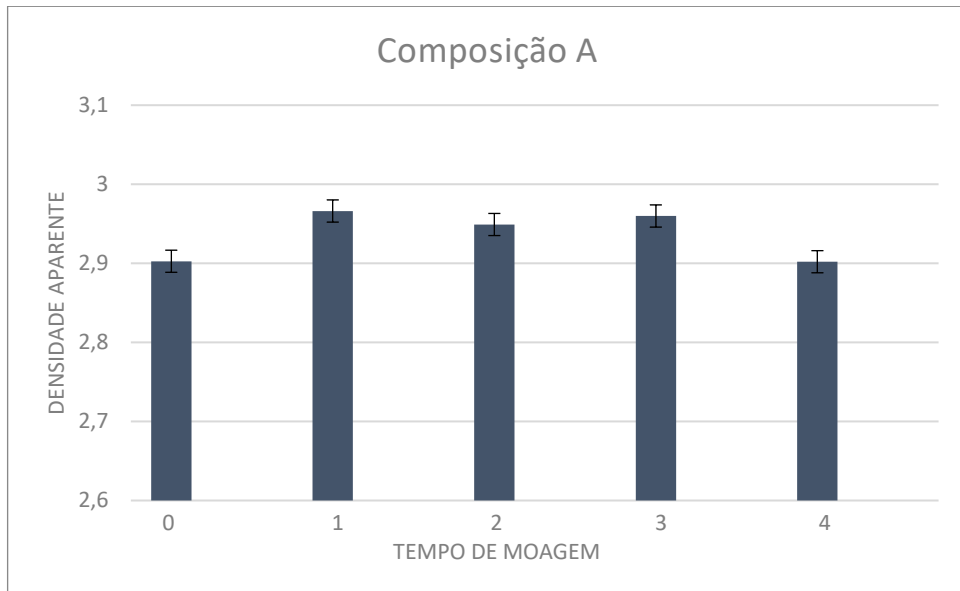
Amostra	Densidade (g/cm^3)	Densidade/ Densidade teórica (%)
A0	$2,902 \pm 0,0322$	72,06
A1	$2,966 \pm 0,0353$	73,64
A2	$2,949 \pm 0,0319$	73,22
A3	$2,959 \pm 0,0252$	73,48
A4	$2,902 \pm 0,0339$	72,05
T0	$2,804 \pm 0,0911$	68,71
T1	$2,932 \pm 0,0943$	71,84
T2	$2,883 \pm 0,0039$	70,64
T3	$2,912 \pm 0,0409$	71,36
T4	$2,854 \pm 0,0436$	69,93
AT0	$2,788 \pm 0,0318$	68,77
AT1	$3,013 \pm 0,0327$	74,32
AT2	$2,906 \pm 0,0381$	71,69
AT3	$2,845 \pm 0,0234$	70,17
AT4	$2,853 \pm 0,0367$	70,38

Fonte: Elaboração Própria.

Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados, foram construídos 3 gráficos de colunas, um para cada composição, relacionando a densidade a verde com o tempo de moagem para cada uma das pastilhas

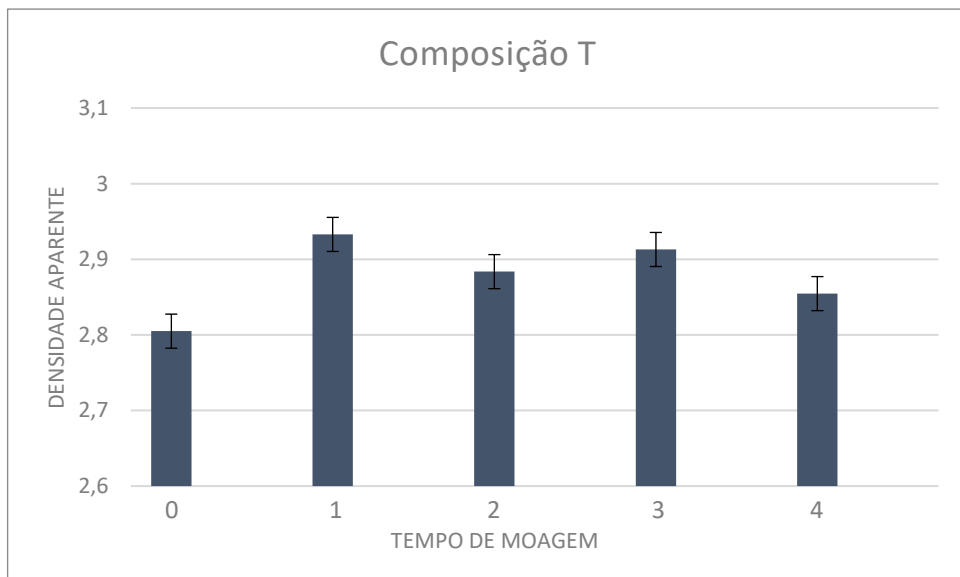
conformadas. Os gráficos podem ser observados nas figuras 20, 21 e 22 para as composições A, T e AT, respectivamente.

Figura 20 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição A.



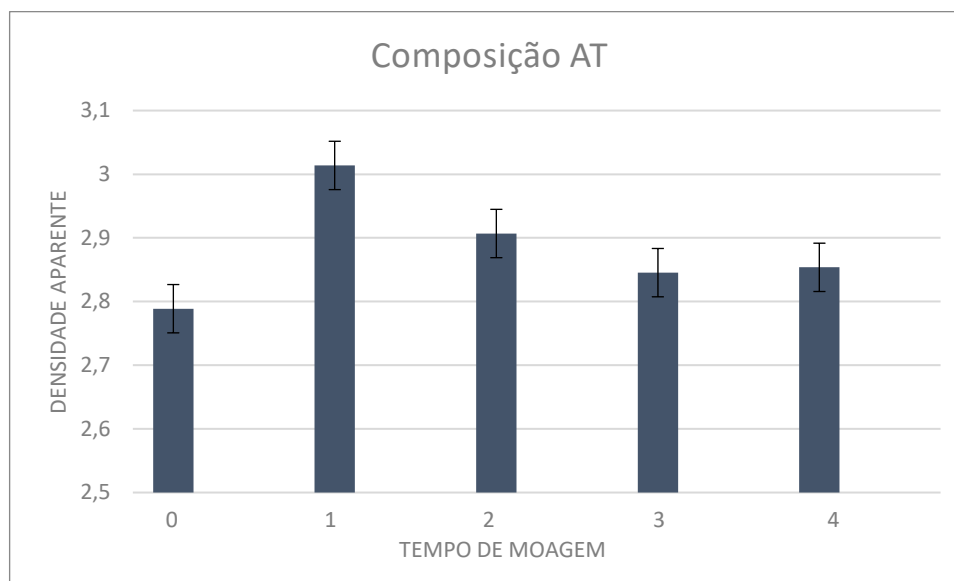
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 21 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição T.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 22 – Gráfico de colunas da densidade a verde em relação aos tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, para as pastilhas de composição AT.



Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados obtidos revelam-se promissores, uma vez que quando a relação Densidade a verde/Densidade teórica é maior que 65%, há uma grande chance de uma alta densificação nos corpos após a queima. Uma vez que todos os valores obtidos se apresentaram substancialmente maiores que este valor de referência, existe uma grande probabilidade de se obter amostras densas após sinterização. Para as amostras de composição A, obteve-se uma média de 72,89%; para as de composição T, obteve-se 70,50% e, para as amostras AT, uma média de 71,07%.

Por meio dos gráficos de barras, observa-se que não houve grande variação em termos de densidade a verde, tanto em comparação com as diferentes composições quanto com as variações no tempo de moagem, embora as pastilhas conformadas com os pós moídos durante o período de 1 hora tenham se apresentado minimamente mais densas que as demais. Este resultado é bastante interessante porque corrobora a análise anteriormente realizada, em que se observou que uma moagem (MAE) durante 2h é suficiente para a obtenção de elevada densidade a verde, sem aumento do custo de produção devido ao gasto energético com a MAE.

6.4. Análise das peças sinterizadas pela rota convencional

6.4.1. Difração de Raios X das amostras obtidas por CS

Conforme apresentado na metodologia, após a conformação das pastilhas, as peças obtidas são sinterizadas. Para amostras obtidas por sinterização convencional, realizou-se a queima a 1550°C, por 2h. Após a etapa de queima, as peças foram submetidas a ensaios de DRX a fim de verificar se de fato ocorreu a formação da tialita após esse processo, além de se obter informações relevantes para o projeto, como tamanho de cristalito. O resultado obtido foi satisfatório, uma vez que se comprovou a formação de tialita em todas as amostras produzidas, conforme pode ser observado nos conjuntos de difratogramas exibidos nas figuras 23, 24 e 25, para as pastilhas com composição A, T e AT respectivamente.

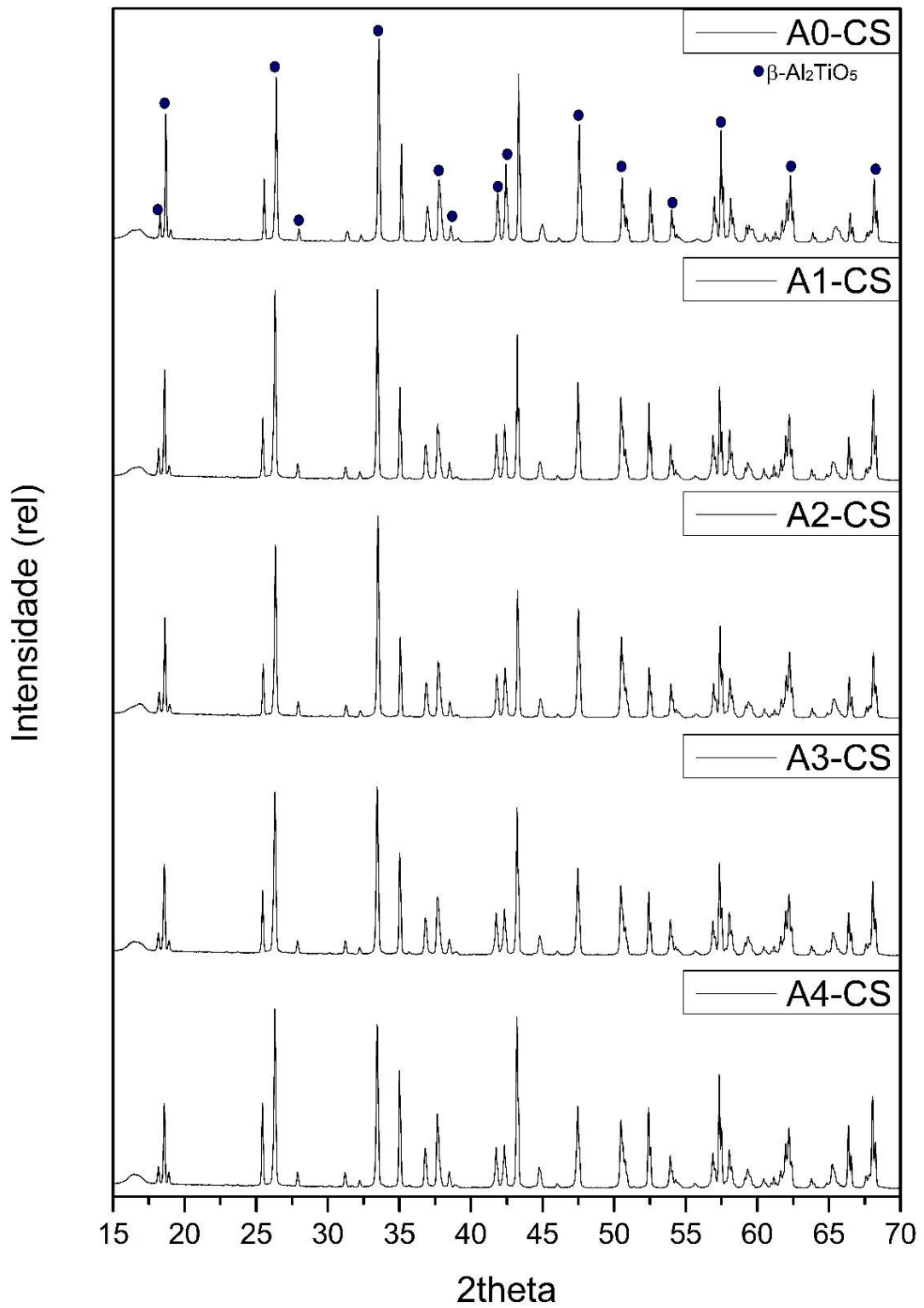
No apêndice C constam as identificações completas com as fases intermediárias. As fichas cristalográficas utilizadas para identificação dos materiais estão dispostas no Quadro 10. Para todas as composições, foram encontradas as fases Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , e $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. O espinélio MgAl_2O_4 foi encontrado para as composições A e AT, enquanto o espinélio invertido Mg_2TiO_4 foi encontrado para as amostras com composição T. Para a composição AT foi, também, encontrado o composto $\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Ti}_7\text{O}_{25}$.

Quadro 10 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nas peças sinterizadas por CS.

Composto	Número da Ficha	Referência
Al_2O_3	71-1125	Finger, L.W., Hazen, R.M. J. Appl. Phys. 49, 5823 (1978)
TiO_2	33-1381	Liu, L. Science 199, 422 (1978)
MgO	3-998 75-447	Clark, C. J. Am. Ceram. Soc. 29, 25 (1946) Bragg, W.L. Nature (London).105, 646 (1920)
$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	70-1434	Morosin, B., Lynch, R.W. Acta Crystallogr. 28, 1040 (1972)
$\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Ti}_7\text{O}_{25}$	5-451	Sigurdson, Cole. Trans. Am. Inst. Min. Eng. 185, 905 (1949)
MgAl_2O_4	73-1959	Passerini, L. Gazz. Chim. Ital. 60, 389 (1930)
Mg_2TiO_4	73-1723	Barth, T.F.W., Posnjak, E. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 82, 325 (1932)

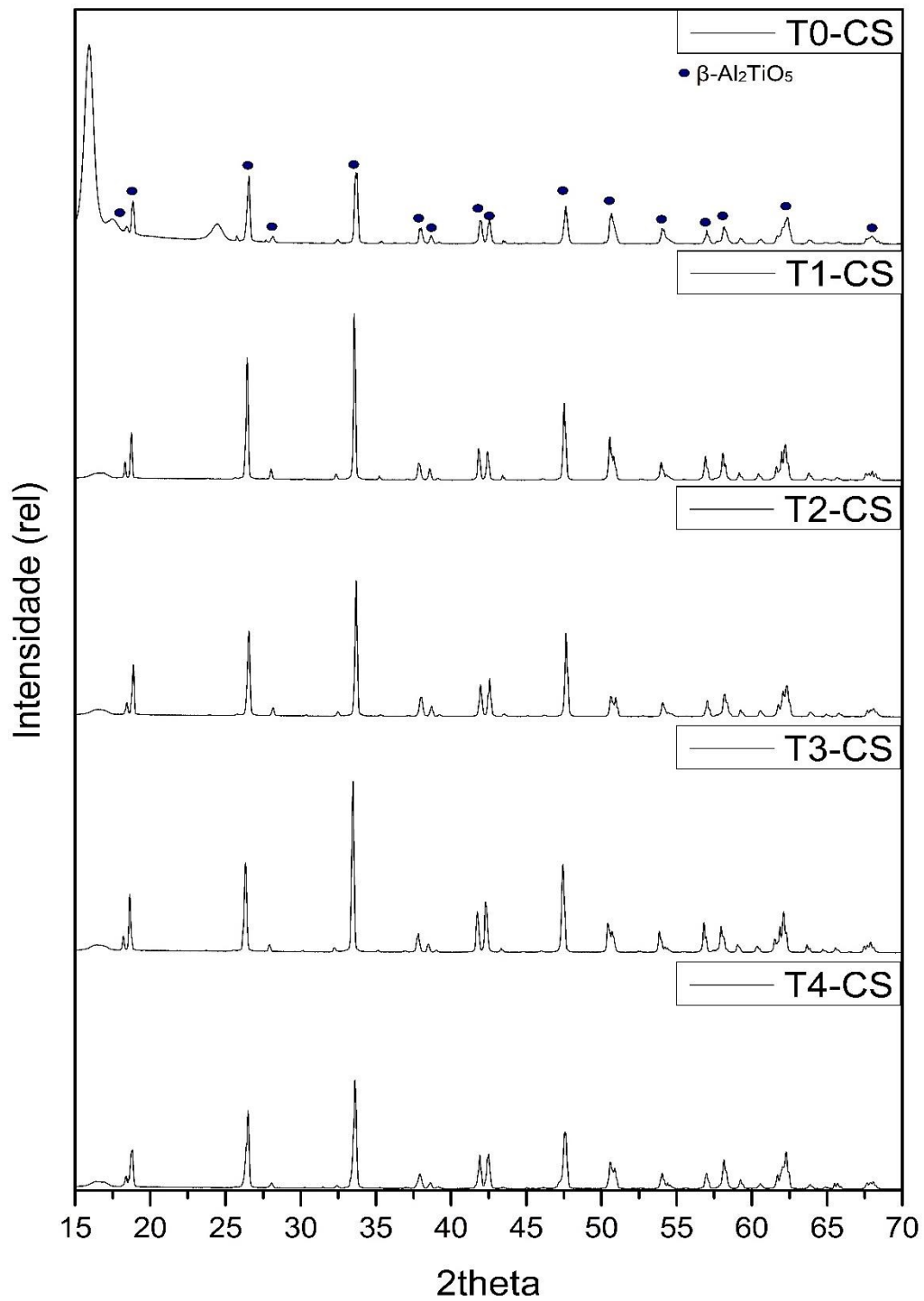
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 23 – Difratograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição A em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.



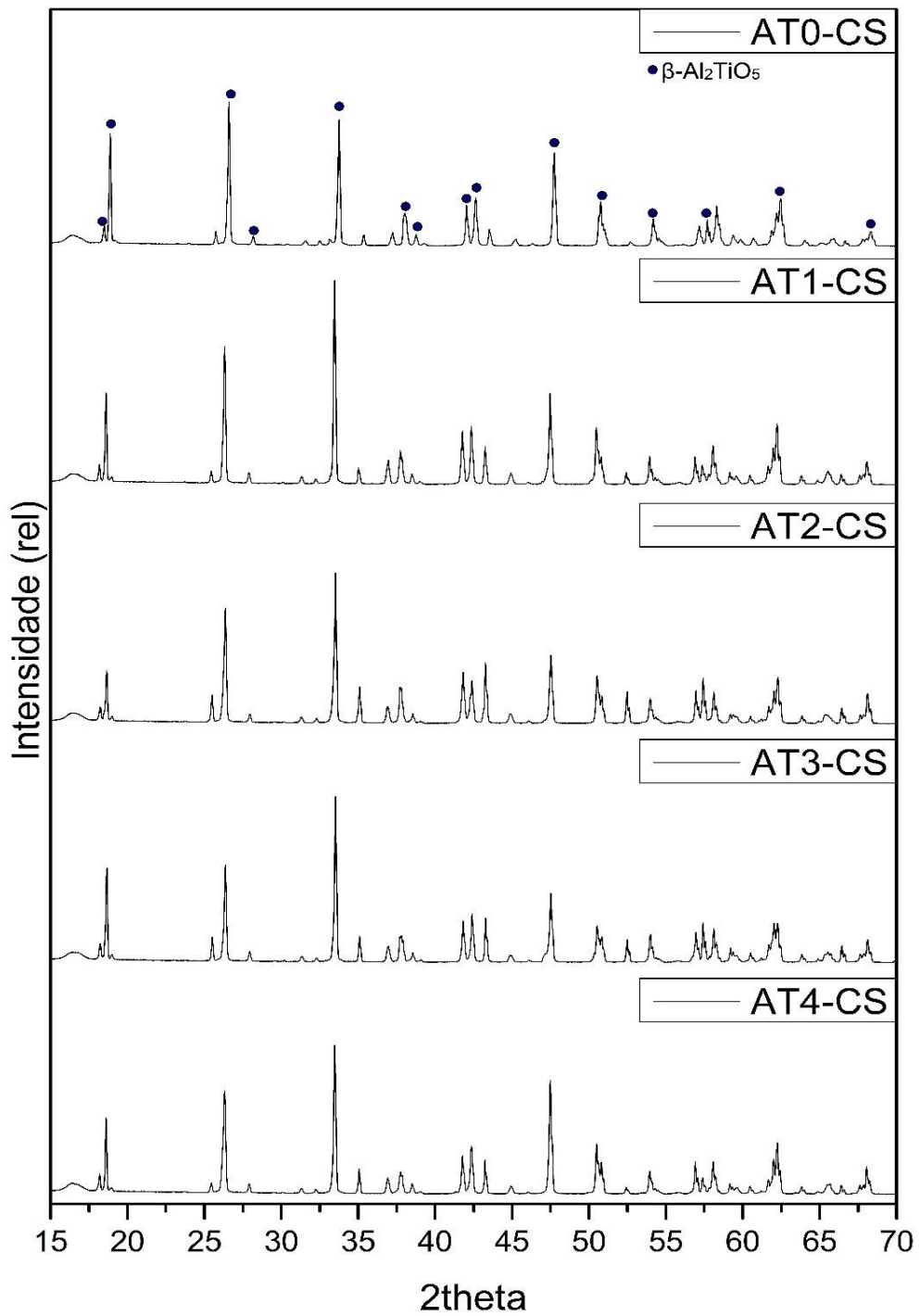
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 24 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição T em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 25 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional com composição AT em tempos de moagem de 0, 1, 2, 3 e 4 horas, representando a formação de tialita.



Fonte: Elaboração Própria.

Após a obtenção dos difratogramas, foi possível realizar o cálculo dos tamanhos de cristalito do material de interesse, a tialita. Os valores encontrados estão dispostos no Quadro 11. O cálculo foi realizado para as peças produzidas com os pós oriundos da moagem de alta energia (períodos de 1, 2, 3 e 4 horas).

Quadro 11 – Tamanho de cristalito de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ para as peças sinterizadas pela rota convencional.

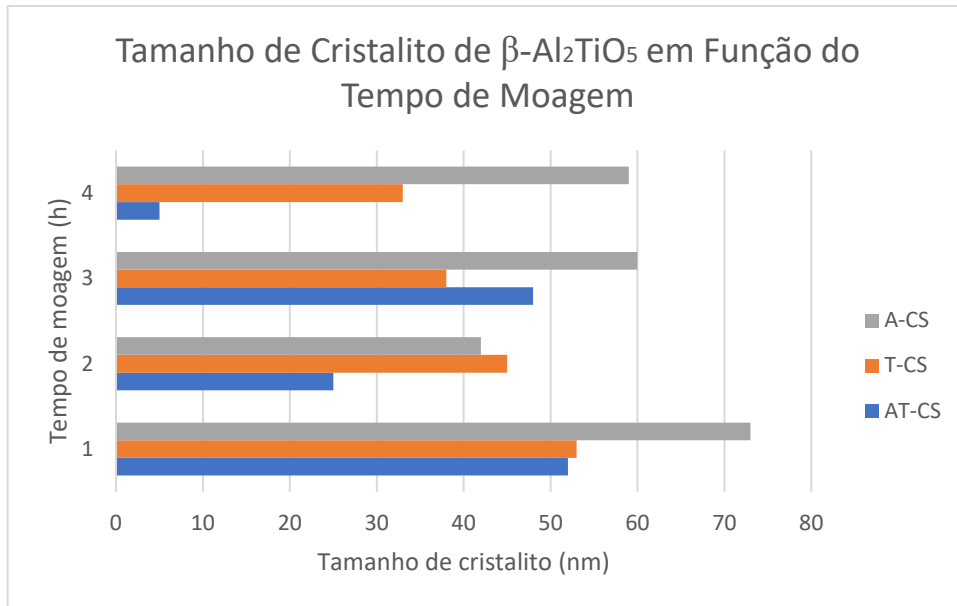
Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
A1-CS	73
A2-CS	42
A3-CS	60
A4-CS	59
T1-CS	53
T2-CS	45
T3-CS	38
T4-CS	33
AT1-CS	52
AT2-CS	25
AT3-CS	48
AT4-CS	5

Fonte: Elaboração Própria.

Para uma melhor visualização e compreensão, elaborou-se um gráfico de barras, que pode ser observado na Figura 26, relacionando tamanho de cristalito de tialita em função do tempo de moagem para todas as composições estudadas.

Observa-se uma diminuição no tamanho de cristalito em decorrência do aumento do tempo de moagem, como pode ser observado no Quadro 11 e comparado na Figura 26. Tal fato já era esperado, uma vez que, com maior tempo de MAE, ocorrem mais fraturas no pó, gerando-se peças sinterizadas que tendem a apresentar menores tamanhos de cristalitos. Observa-se, ainda, que, mesmo após a sinterização, o tamanho médio de cristalitos é baixo, principalmente para as composições AT.

Figura 26 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de tialita em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

6.4.2. Propriedades físicas das amostras obtidas por CS

As medidas de porosidade e densidade encontram-se na Tabela 3, bem como os resultados de retração volumétrica após a sinterização das peças compactadas.

Para uma melhor visualização e compreensão, foram construídos três gráficos de colunas, um para a densidade, outro para a porosidade e um terceiro para a retração, todos em função do tempo de MAE. Os gráficos podem ser observados nas figuras 27, 28 e 29, respectivamente.

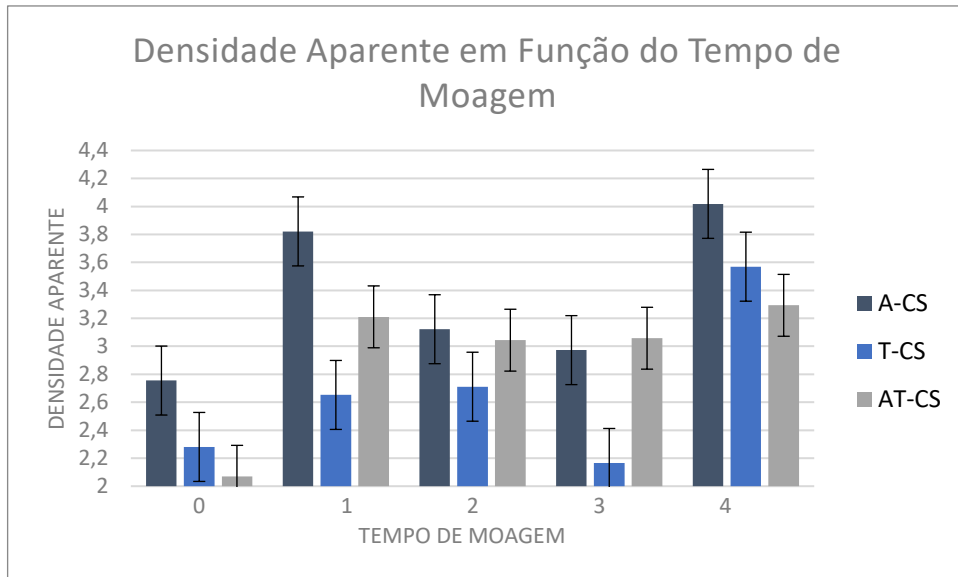
Os valores encontrados para porosidade e densidade mostraram-se coerentes para todas as composições estudadas, uma vez que, com o aumento do tempo de moagem, nota-se um aumento sutil na densidade, bem como uma diminuição na porosidade das peças sinterizadas. Tal comportamento só não é observado a partir de quatro horas de moagem, uma vez que é observado o aumento nos valores de densidade aparente para todas as composições.

Tabela 3 – Porosidade aparente, densidade aparente e retração diametral das peças sinterizadas pela rota convencional.

Amostra	PA (%)	DA (g/cm^3)	Retração (%)
A0-CS	22,65 ± 0,0975	2,76 ± 0,0321	0,062 ± 0,0012
A1-CS	08,68 ± 0,0227	3,82 ± 0,0120	0,153 ± 0,0022
A2-CS	09,00 ± 0,0422	3,12 ± 0,0252	0,153 ± 0,0072
A3-CS	08,86 ± 0,0318	2,97 ± 0,0322	0,178 ± 0,0012
A4-CS	09,16 ± 0,0302	4,02 ± 0,0221	0,251 ± 0,0031
T0-CS	79,46 ± 0,0752	2,28 ± 0,0312	-0,158 ± 0,0033
T1-CS	47,89 ± 0,0452	2,65 ± 0,0351	-0,038 ± 0,0022
T2-CS	35,94 ± 0,0522	2,71 ± 0,0111	-0,075 ± 0,0032
T3-CS	14,68 ± 0,0347	2,17 ± 0,0145	0,062 ± 0,0027
T4-CS	25,76 ± 0,0312	3,57 ± 0,0125	0,125 ± 0,0019
AT0-CS	29,12 ± 0,0427	2,07 ± 0,0098	0,019 ± 0,0007
AT1-CS	12,25 ± 0,0322	3,21 ± 0,0152	0,106 ± 0,0027
AT2-CS	12,49 ± 0,0382	3,04 ± 0,0221	0,106 ± 0,0052
AT3-CS	12,07 ± 0,0412	3,06 ± 0,0352	0,149 ± 0,0012
AT4-CS	11,36 ± 0,0452	3,29 ± 0,0202	0,172 ± 0,0032

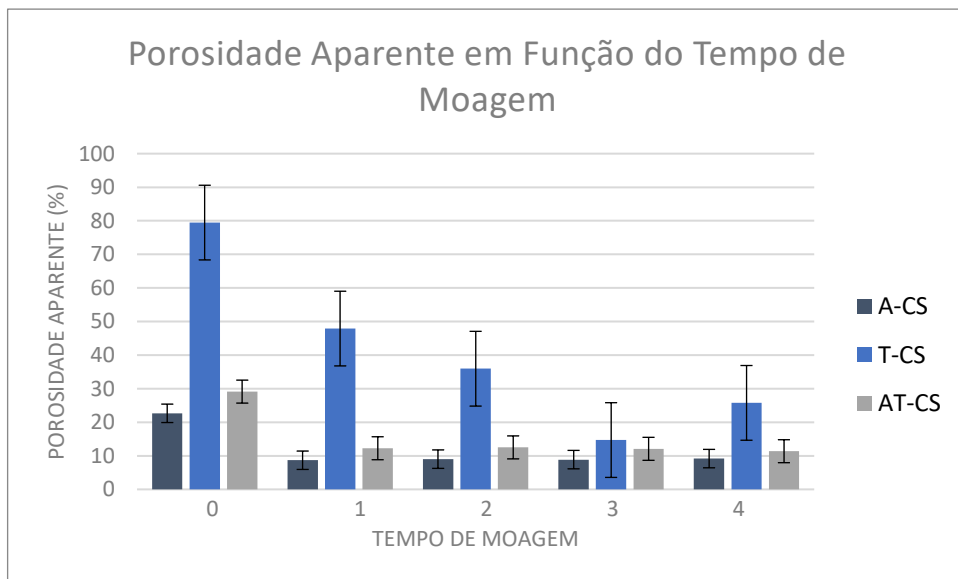
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 27 – Gráfico de colunas da densidade aparente em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.



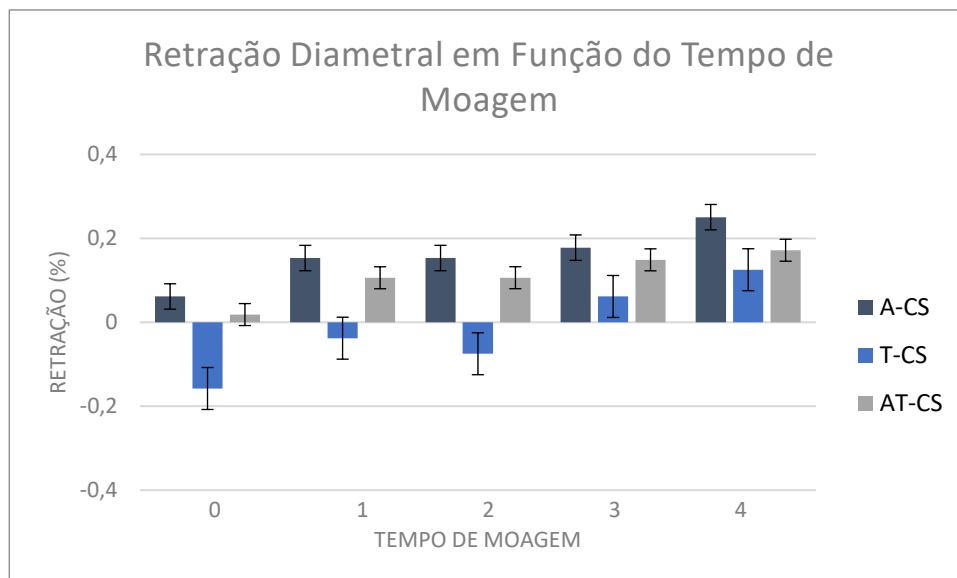
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 28 – Gráfico de colunas da porosidade em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 29 – Gráfico de colunas da retração em função do tempo de moagem para as peças sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados obtidos para as amostras não moídas (0 horas de moagem) indicam menor densidade e elevada porosidade, o que não é interessante para aplicação em refratários onde há molhamento da superfície por metais fundidos, como o banho de alumínio, por exemplo.

Para as peças com composição A, os valores obtidos mostraram-se bastante coerentes levando-se em consideração as técnicas utilizadas para compactação e sinterização, sendo que se pode notar um aumento na densidade e na retração de acordo com o aumento do tempo de moagem, principalmente do período de moagem 0 para 1h, onde se aplica a MAE, o que era esperado, uma vez que, com um menor tamanho de partículas o empacotamento tende a ser maior até certo ponto. Além disso, em comparação com as outras composições, obteve maiores valores de densidade, o que era esperado uma vez que a porcentagem de densidade a verde em relação à teórica já se apresentava maior do que para os compactos de composição T e AT.

As peças com composição equimolar (AT) também apresentaram resultados coerentes, variando corretamente de acordo com o tempo de moagem empregado, porém, apresentaram um maior valor de porosidade, o que pode ter ocorrido devido a

um possível microtrincamento, fato que será possivelmente corroborado após os ensaios de MEV.

Já as amostras com composição T se mostraram as menos promissoras a partir destas análises, uma vez que apresentaram as maiores porosidades e menores densidades, além de obterem valores negativos para a retração, que podem também representar a expansão sofrida pelas peças após a etapa de queima, o que, muito provavelmente, se deu por conta do microtrincamento na microestrutura do material, que aumenta conforme o acréscimo de titânia na estrutura do material.

Resultados semelhantes foram obtidos em trabalho do grupo OLIVEIRA et al, 2018; LOPES, 2016, quando a tialita foi estabilizada com adições de ferro e produzida por moagem em outro tipo de moinho, respectivamente. As composições com excesso de titânia, normalmente, apresentaram menor resistência mecânica do que as amostras com composição estequiométrica (AT) e com excesso de alumina. Ainda, ressalta-se que os valores obtidos em termos de porosidade, tanto para amostras AT como A foram bastante promissores, já que, devido à aplicação desse material, é necessária uma baixa porosidade (10 a 17%), de tal modo que o material possa resistir às solicitações quando em uso, principalmente no que se refere à resistência ao choque térmico, mantendo baixa molhabilidade.

Destaca-se, ainda, a composição A que, além de ter apresentado os melhores resultados, ainda se apresenta superior às demais composições, uma vez que a principal aplicação da tialita é na resistência ao banho de alumínio e sua escória. Devido à baixa reatividade da alumina associada à sua característica anfótera, o excesso de alumina na composição pode vir a ser um diferencial do material quando em uso em ambiente com escórias de pH agressivos.

6.4.3. Propriedades mecânicas das amostras obtidas por CS

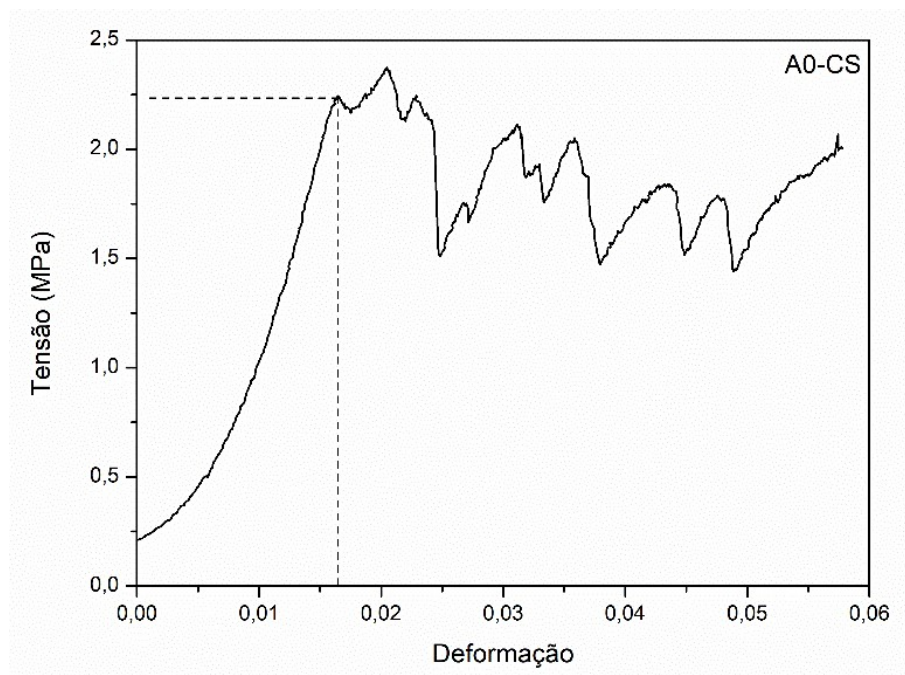
A fim de se avaliar as propriedades mecânicas das peças obtidas pela rota de sinterização convencional, realizaram-se ensaios de compressão diametral. Essa análise é de extrema importância, uma vez que, visando uma aplicação em escala industrial na produção de artefatos para a indústria de refratários, é necessário que os objetos produzidos com o material apresentem a resistência adequada para sua aplicação e reutilização, garantindo, assim, o interesse econômico sobre o material.

Seguindo a metodologia proposta, foram obtidos os diagramas de deformação *versus* tempo, para eliminar, assim, o erro experimental, uma vez que, no início, o equipamento não está em contato com as amostras e apresenta, então, um falso deslocamento, que deve ser retirado antes de gerar o diagrama tensão *versus* deformação, do qual é obtida a tensão de ruptura. Os diagramas deformação *versus* tempo podem ser observados no Apêndice D.

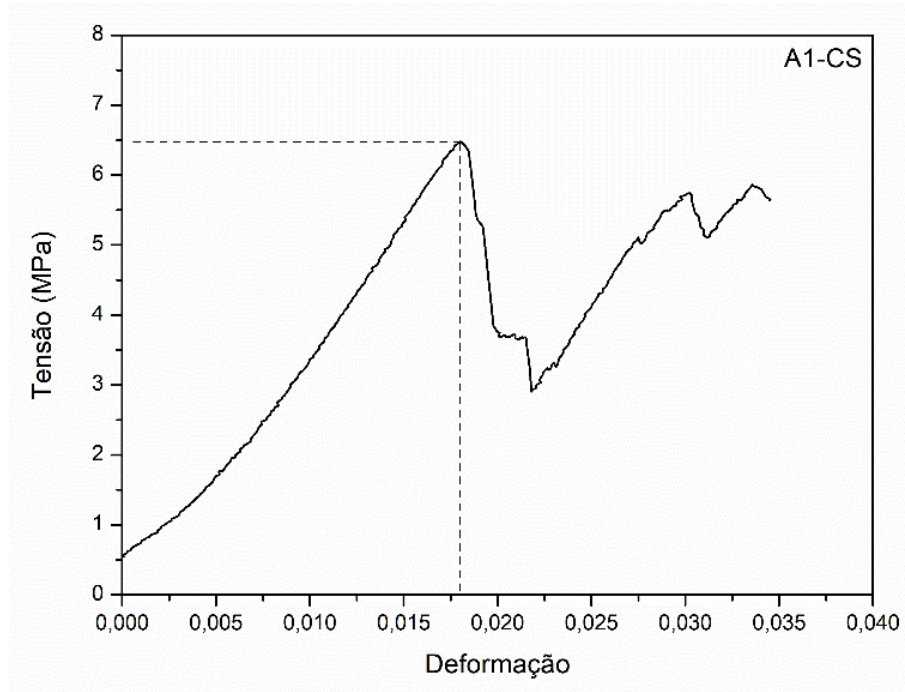
Os dados oriundos dos ensaios apresentavam valores de força aplicada e de deslocamento. Para normatizar e recolher informações usuais, esses dados foram convertidos em tensão e deformação, respectivamente, utilizando as equações 6 e 7.

As figuras 30 a 34 ilustram o gráfico tensão *versus* deformação das amostras de composição A, sinterizadas convencionalmente e previamente moídas durante 0, 1, 2, 3 e 4h.

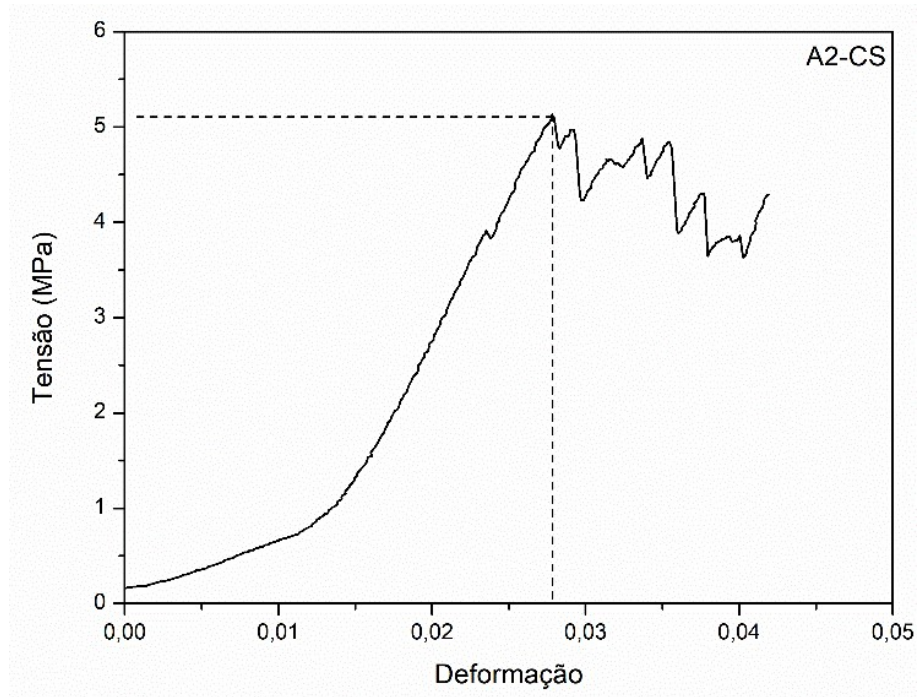
Figura 30 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A0-CS.



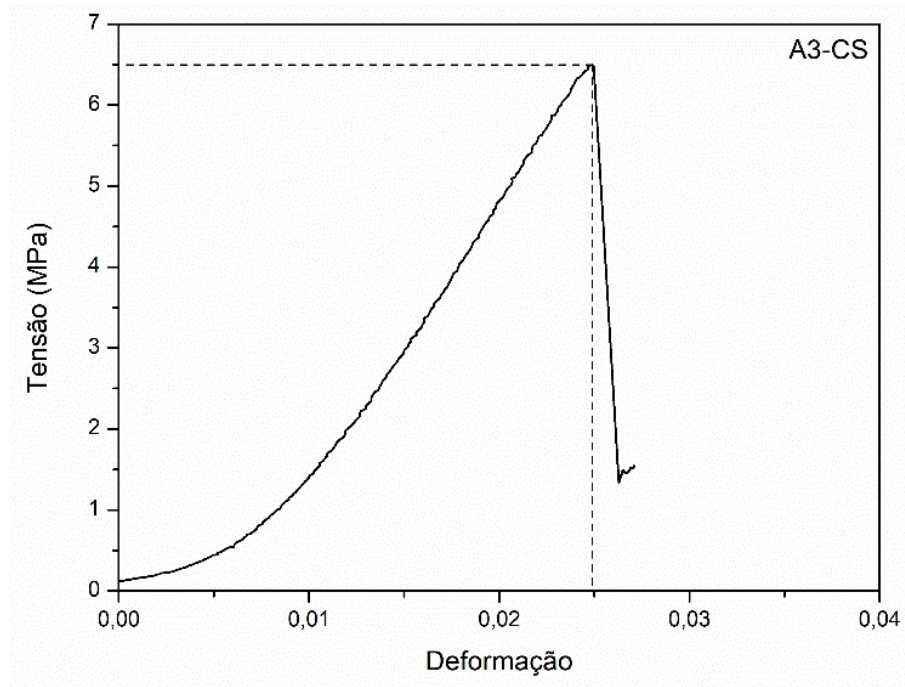
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 31 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A1-CS.

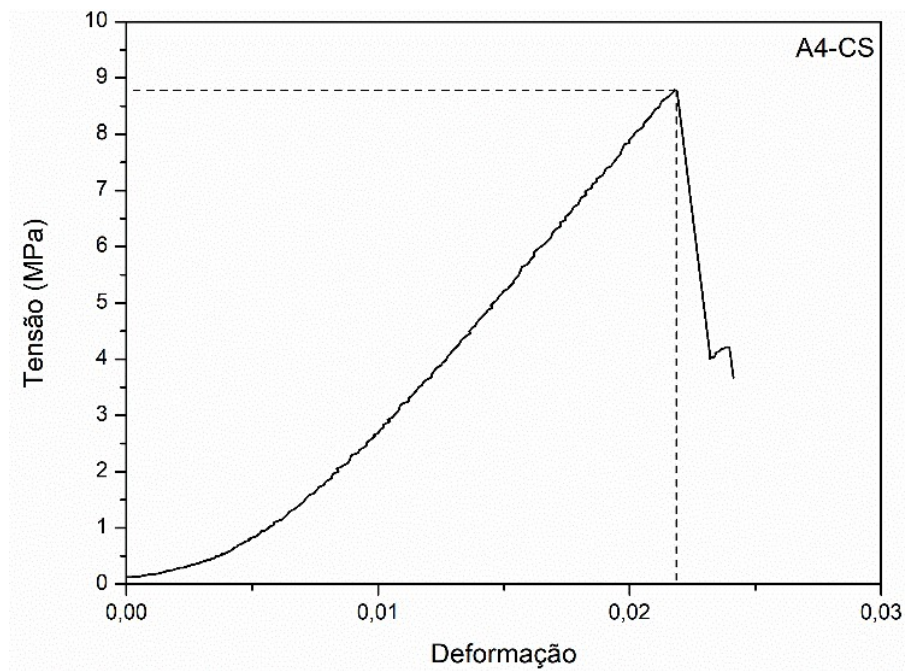
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 32 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A2-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 33– Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A3-CS.

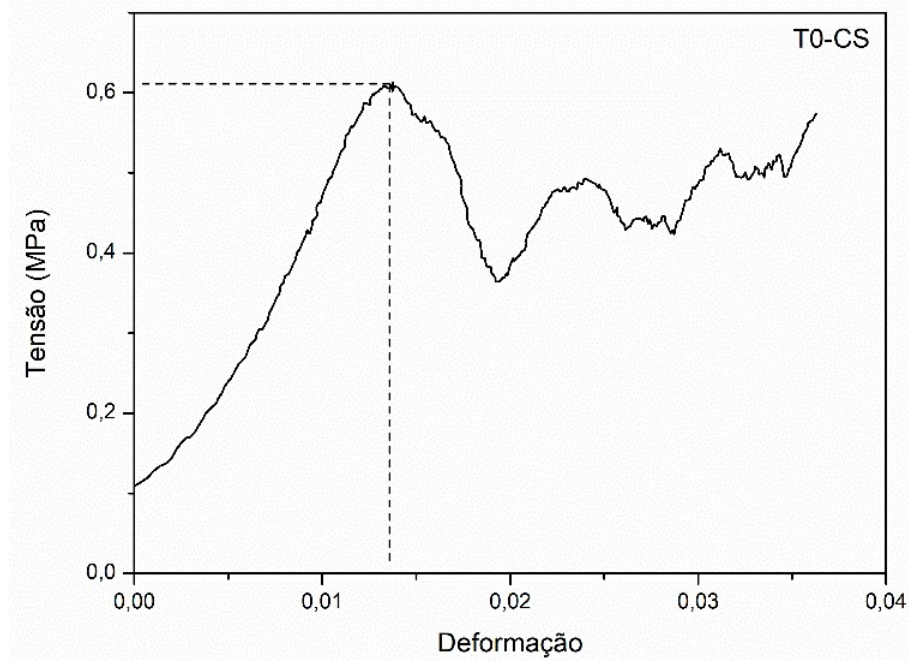
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 34 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A4-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

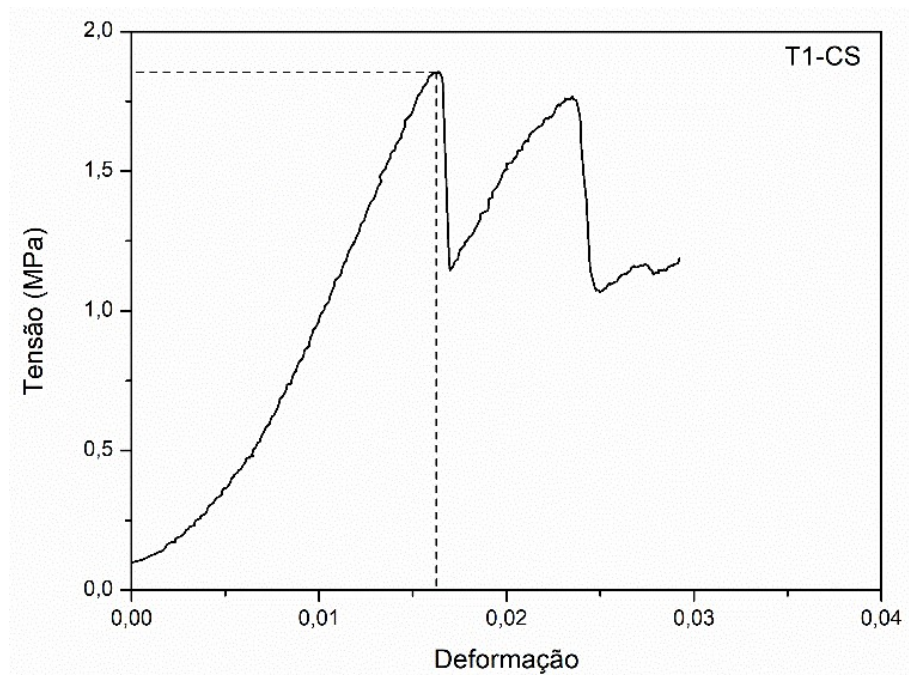
As figuras 35 a 39 ilustram o gráfico tensão versus deformação das amostras de composição T, sinterizadas convencionalmente e previamente moídas durante 0, 1, 2, 3 e 4h.

Figura 35 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T0-CS.

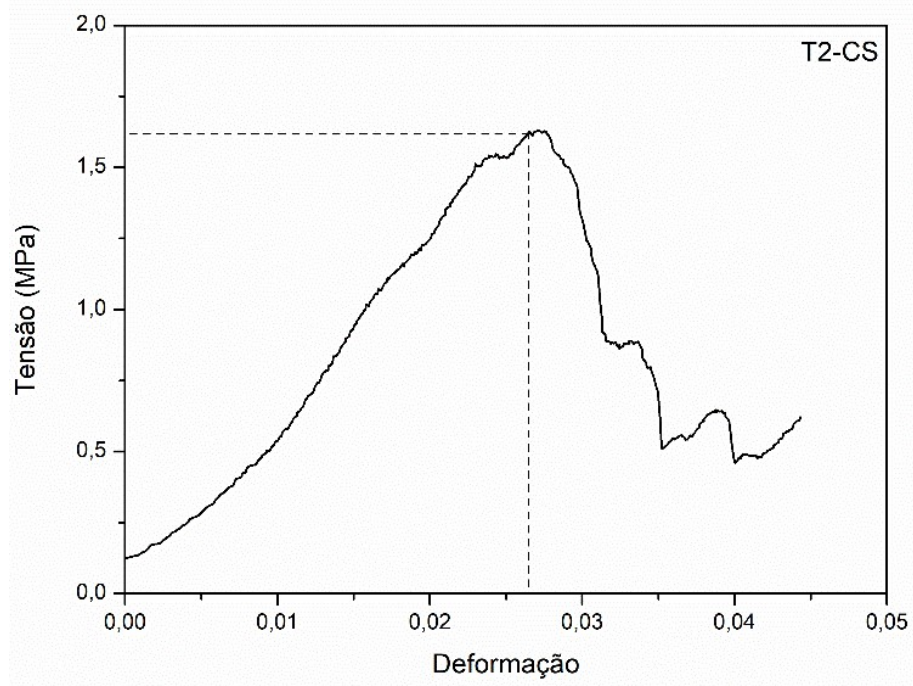


Fonte: Elaboração Própria.

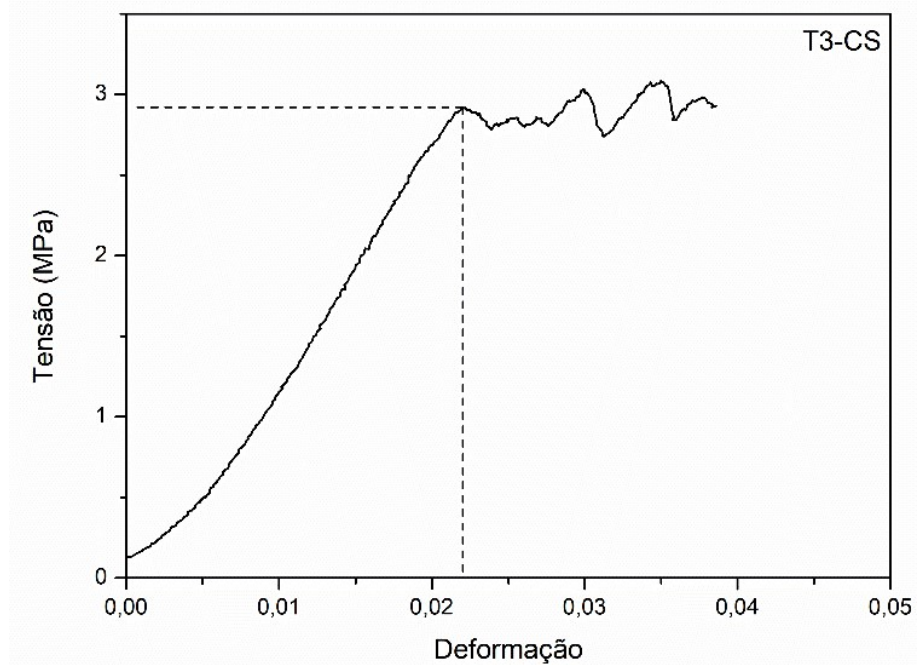
Figura 36 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T1-CS.



Fonte: Elaboração Própria.

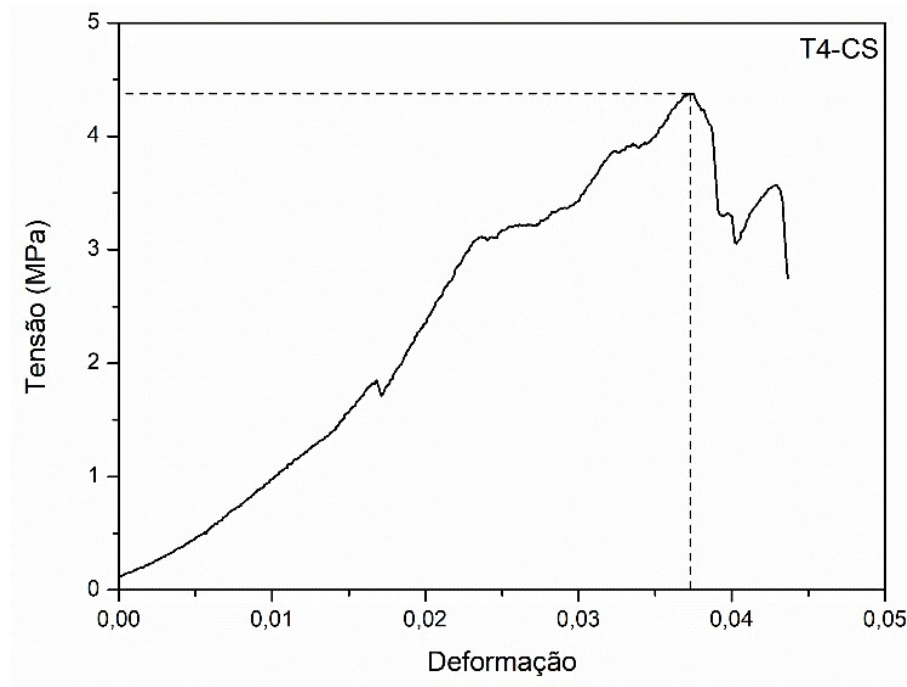
Figura 37 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T2-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 38 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T3-CS.

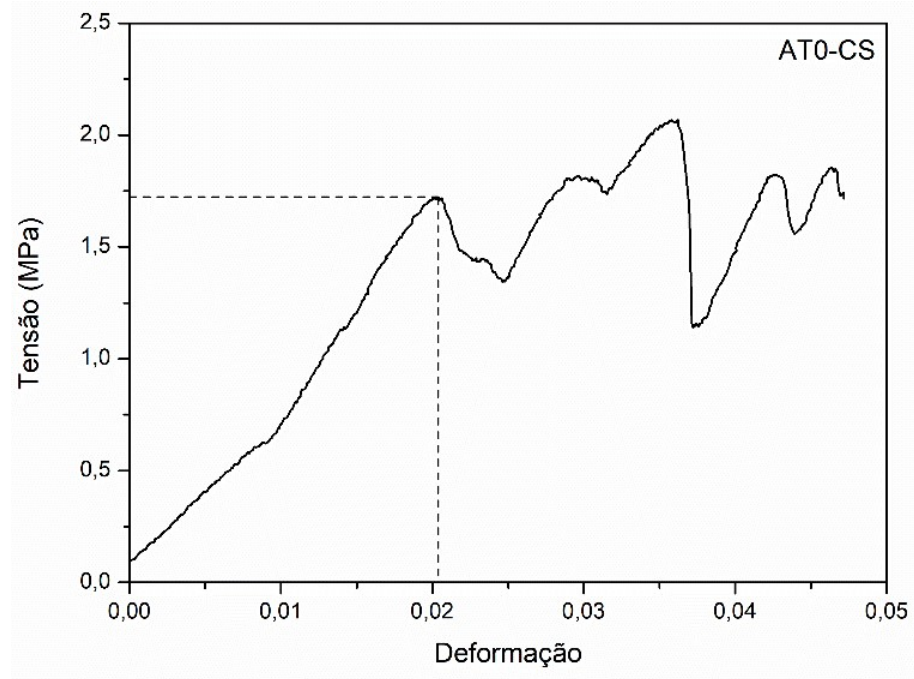
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 39 – Diagrama tensão versus deformação, amostra T4-CS.

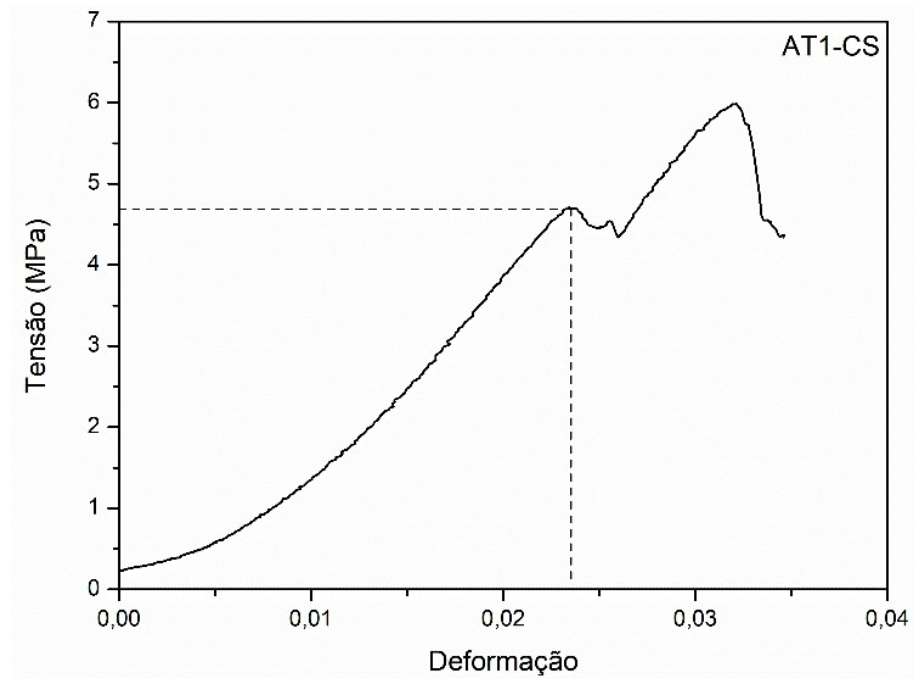


Fonte: Elaboração Própria.

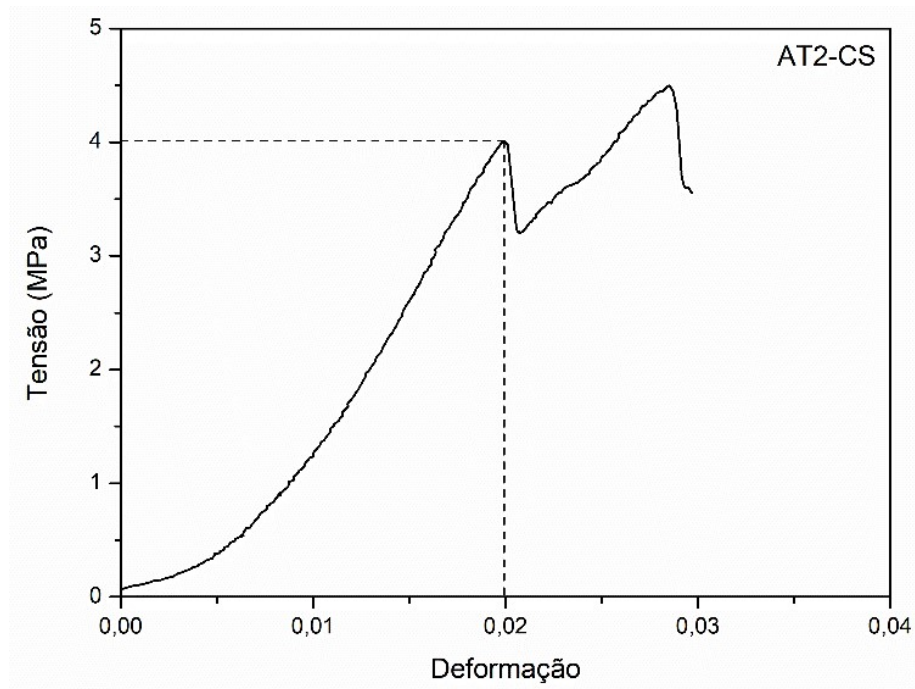
Para as amostras de composição AT, sinterizadas pela rota convencional, com os tempos de moagem 0, 1, 2, 3 e 4h, pode se observar os diagramas tensão versus deformação nas figuras 40 a 44, respectivamente.

Figura 40 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra AT0-CS.

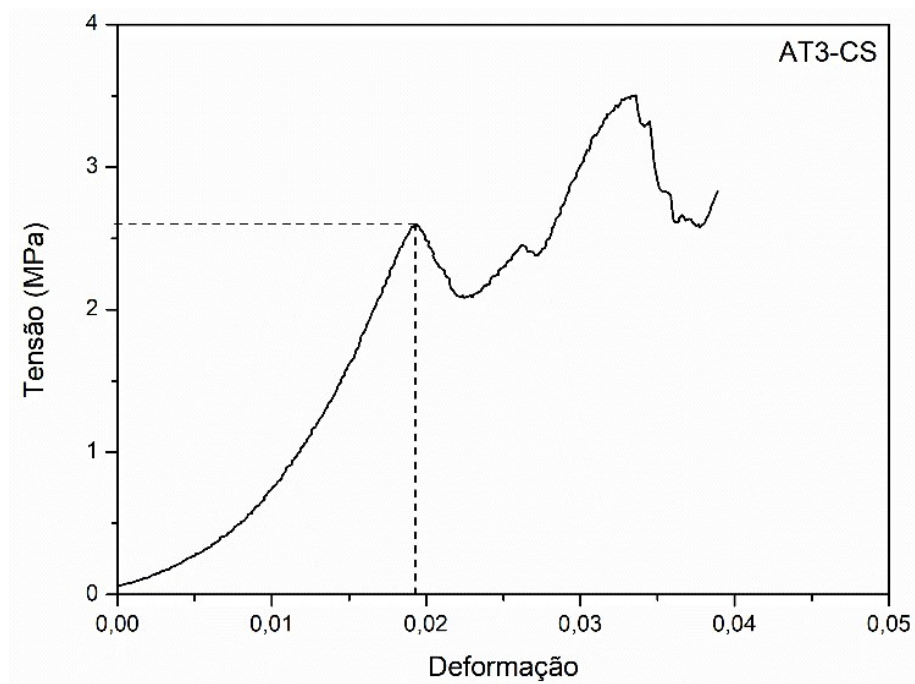
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 41 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra AT1-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

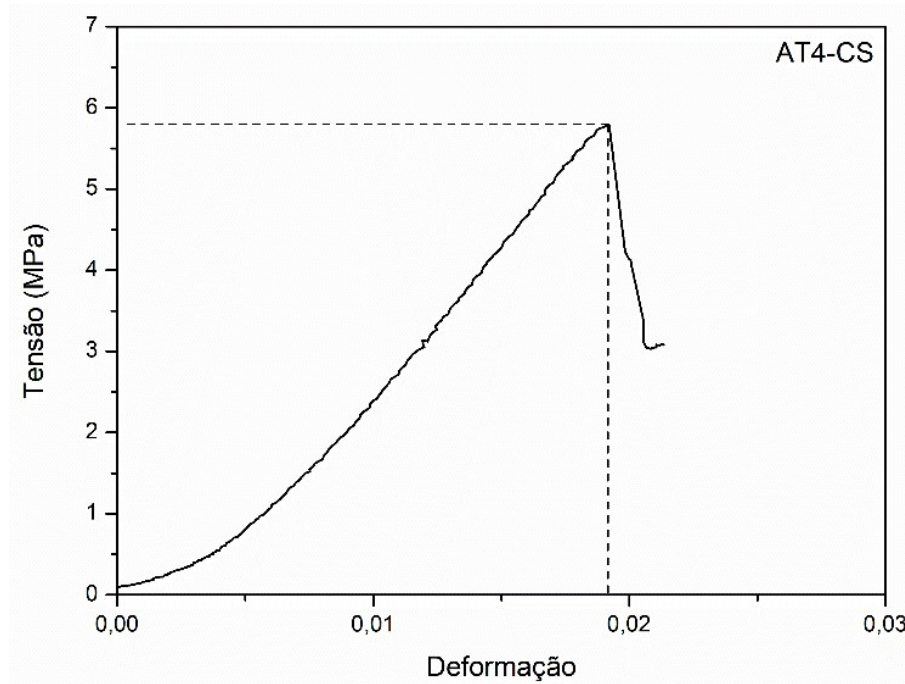
Figura 42 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra AT2-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 43 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra AT3-CS.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 44 – Diagrama tensão versus deformação, amostra AT4-CS.



Fonte: Elaboração Própria.

Para todos os diagramas, o ponto representado pela linha tracejada representa a tensão de ruptura, relacionada com a deformação sofrida pela amostra antes de sofrer fratura. Os momentos retratados após o ponto de ruptura representam as fraturas subsequentes sofridas pelas amostras e pequenos microtrincamentos, de forma que o valor estipulado para a resistência máxima mecânica foi aquele relacionado à formação do primeiro pico, já que os demais picos se formam subsequentes à primeira fratura do material, tipicamente frágil.

A partir dos valores de tensão e deformação obtidos pelos diagramas, pode se calcular o módulo de elasticidade, por meio da Equação 8. Os valores obtidos de tensão em MPa, deformação e módulo de elasticidade em GPa para cada amostra podem ser observados na Tabela 4.

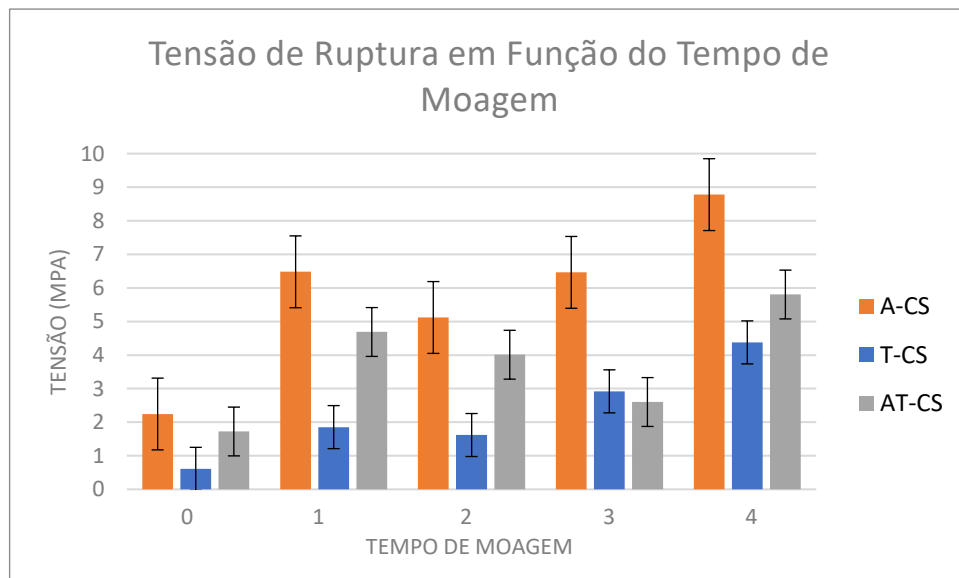
Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados, foram gerados dois gráficos de colunas. O primeiro, representado pela Figura 45, apresenta a tensão de ruptura em função do tempo de moagem para todas as composições. Já o segundo, representado pela Figura 46, apresenta o módulo de elasticidade em função do tempo de moagem, também para todas as composições.

Tabela 4 – Tensão, deformação e módulo de elasticidade para as peças sinterizadas pela rota convencional.

Amostras	Tensão (MPa)	Deformação	Módulo de Elasticidade (GPa)
A0-CS	2,24	0,016	0,136
A1-CS	6,48	0,018	0,360
A2-CS	5,12	0,027	0,184
A3-CS	6,46	0,024	0,259
A4-CS	8,78	0,022	0,402
T0-CS	0,61	0,014	0,045
T1-CS	1,85	0,016	0,114
T2-CS	1,62	0,026	0,061
T3-CS	2,92	0,022	0,133
T4-CS	4,38	0,037	0,118
AT0-CS	1,72	0,020	0,085
AT1-CS	4,69	0,024	0,199
AT2-CS	4,01	0,020	0,201
AT3-CS	2,60	0,019	0,135
AT4-CS	5,80	0,019	0,303

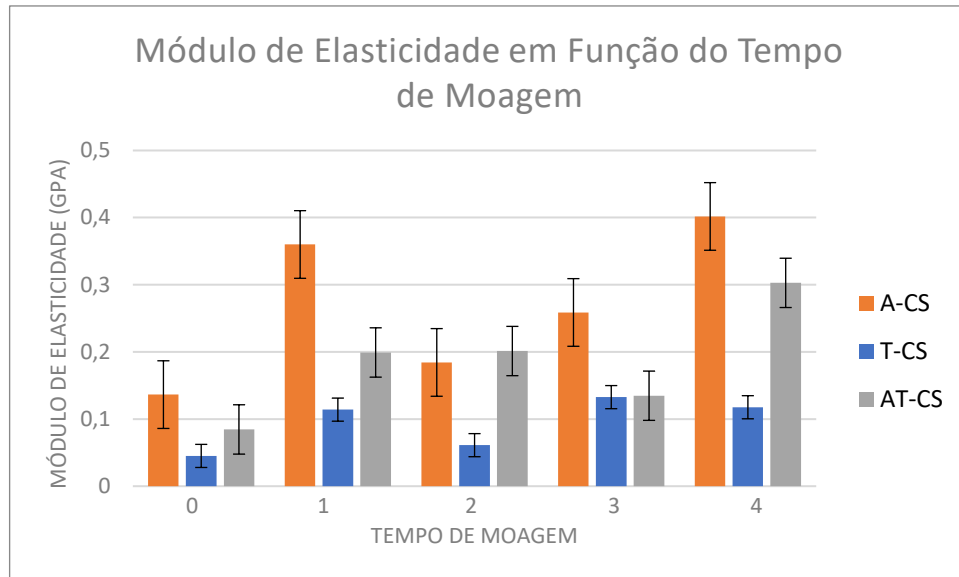
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 45 – Gráfico de colunas da tensão de ruptura em função do tempo de moagem, para as amostras sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 46 – Gráfico de colunas do módulo de elasticidade em função do tempo de moagem, para as amostras sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados indicam, de um modo geral, que a composição A se apresenta mais resistente (sob o ponto de vista mecânico) e com maior módulo de elasticidade em relação as composições AT e T. Esse fato corrobora os resultados obtidos em termos de propriedades físicas, uma vez que a composição A já havia apresentado melhores valores de densificação e menor porosidade ao se comparar com as demais composições, além de que a alumina se mostra superior à titânia em relação à resistência mecânica; sendo assim, já se esperava uma maior resistência mecânica para as peças oriundas de um excesso deste material. Os valores encontrados se mostraram consistentes, demonstrando que as peças apresentam uma resistência mecânica significativa, garantindo uma boa aplicabilidade no setor de interesse.

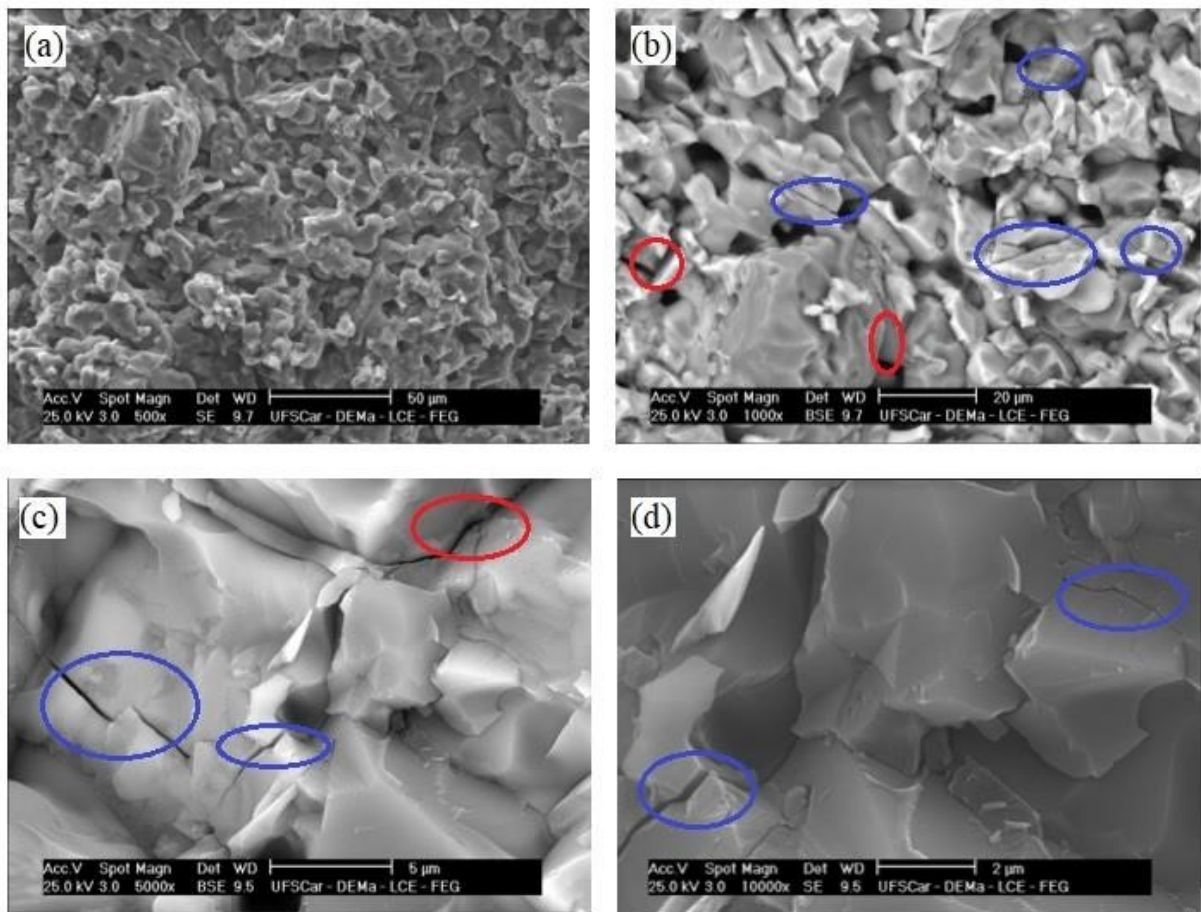
A composição AT se mostrou intermediária, tanto em tensão de ruptura, quanto em módulo de elasticidade, sendo seguida pela composição T que, assim como esperado, apresentou valores muito inferiores ao comparar com as demais composições, o que, muito provavelmente, se deve ao fato do microtrincamento.

Foi observada a influência direta da moagem e do tempo da moagem nas propriedades mecânicas das amostras, indicando, assim, a importância da utilização da MAE para obtenção de corpos com menores níveis de porosidade e mais resistentes mecanicamente.

6.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras obtidas por CS

As figuras 47 a 49 referem-se às micrografias obtidas para as amostras de composição A, AT e T, respectivamente, moídas durante 2h e sinterizadas por rota convencional.

Figura 47 – Micrografias da amostra de composição A, moída durante 2h e sinterizada por rota convencional em diferentes magnitudes, onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares e as em azul, as trincas transgranulares.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda:

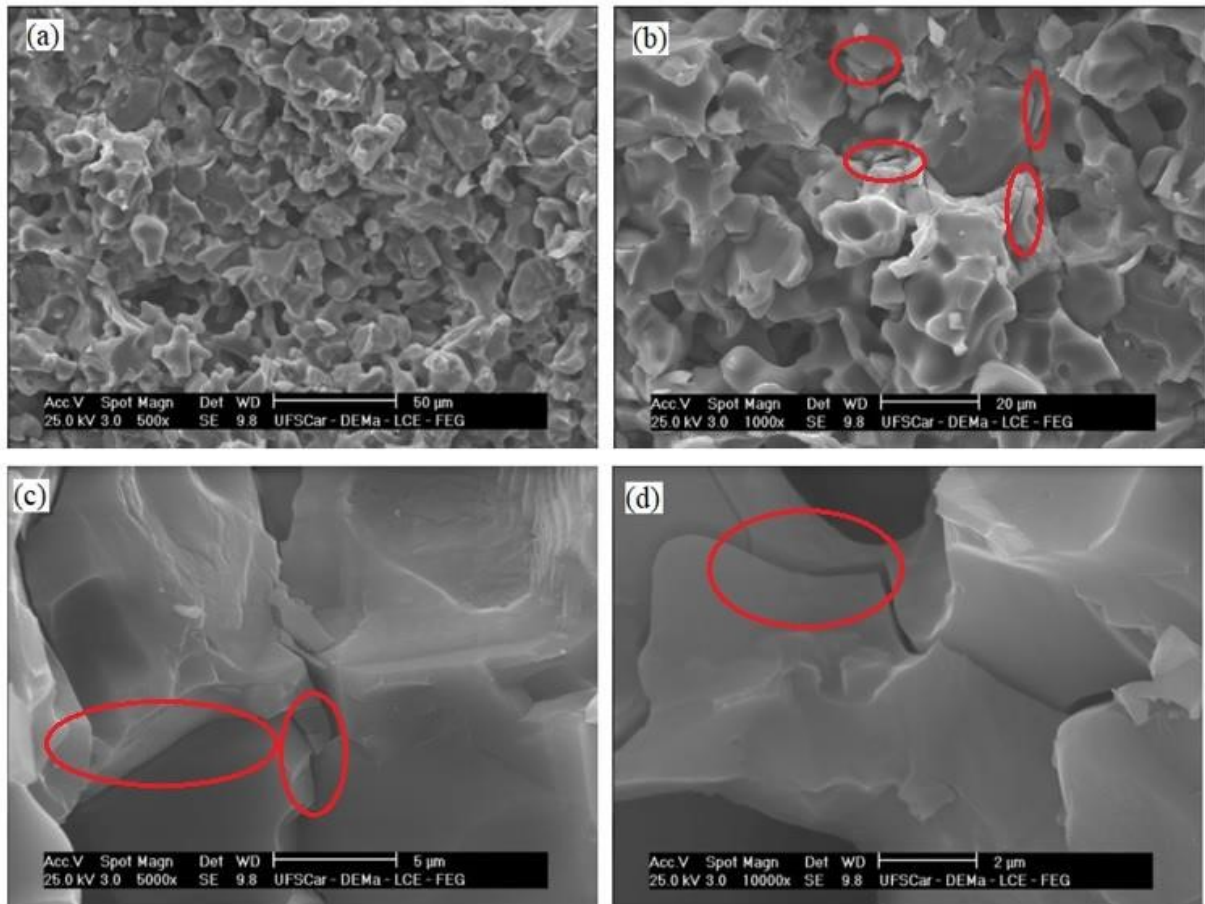
- a) Ampliação de 500x
- b) Ampliação de 1000x
- c) Ampliação de 5000x
- d) Ampliação de 10000x

Observando-se a Figura 47, nota-se que a amostra apresentou boa sinterabilidade, apresentando porosidade homogeneamente distribuída, bem como tamanho de grãos heterogêneos, variando de 2 a 30 microns, o que indica que o MgO não conseguiu reter, de modo eficaz, o crescimento de grãos, de modo que a amostra

apresentou algumas trincas. Observa-se, ainda, que as trincas são tanto intergranulares (marcações em vermelho) como transgranulares (marcação em azul), indicando mecanismo de tenacificação nos contornos de grãos.

No que se refere à composição AT, observa-se um maior tamanho médio de grãos, se comparada à microestrutura de composição A, bem como uma porosidade mais elevada, o que corrobora os resultados encontrados de porosidade. Observa-se, também, que, em termos de tamanhos de grãos, a composição AT é muito semelhante à composição A, com tamanhos variando de 4 a 30 microns (ligeiramente superior à das amostras de composição A). Todavia, nota-se que há predominância na fratura intergranular, fato que, associado à maior porosidade, pode ter levado a uma menor resistência mecânica das peças de composição AT. Acredita-se que, devido ao excesso de alumina em sua composição, a composição A apresentou melhores propriedades mecânicas.

Figura 48 – Micrografias da amostra de composição AT, moída durante 2h e sinterizada por rota convencional em diferentes magnitudes, onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares.



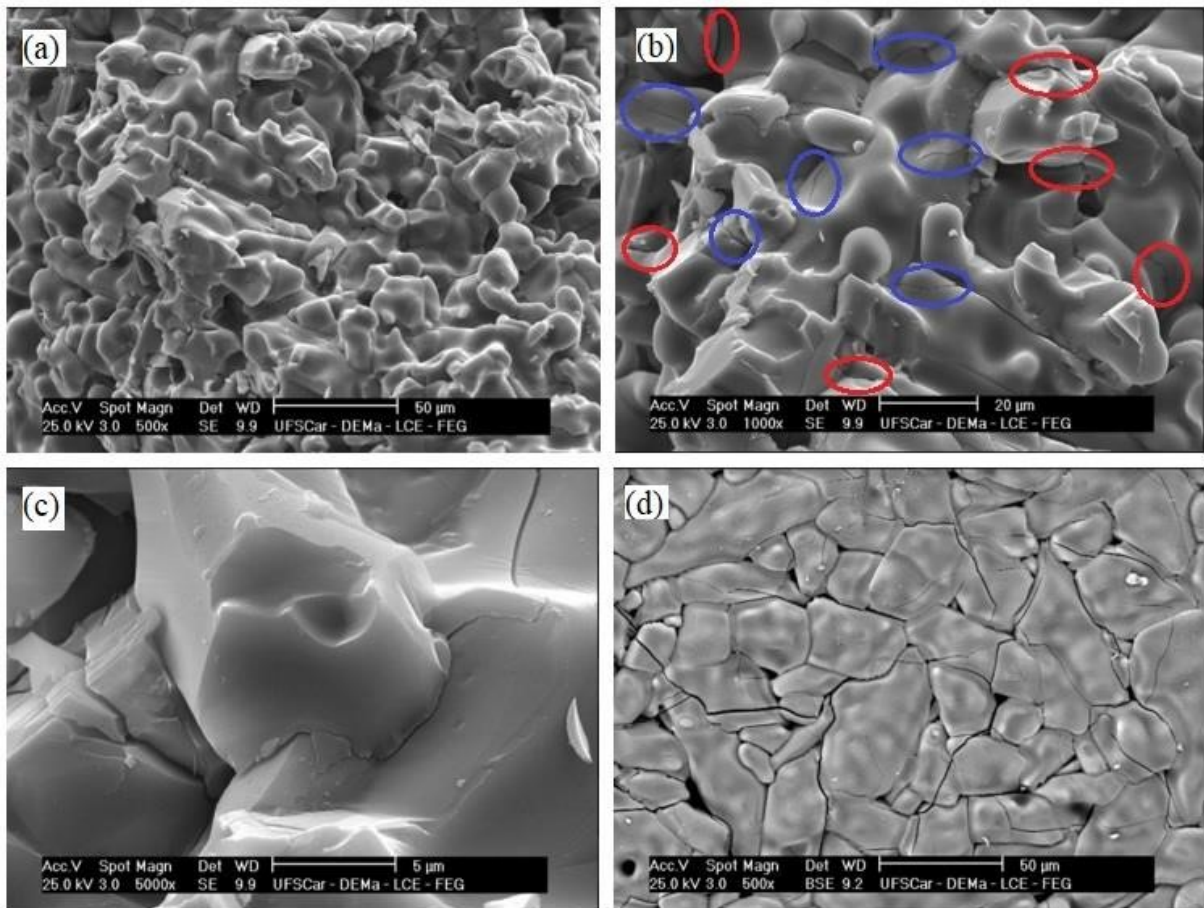
Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) Ampliação de 500x
 b) Ampliação de 1000x
 c) Ampliação de 5000x
 d) Ampliação de 10000x

Analisando-se a Figura 49, nota-se que a amostra de composição T apresentou um crescimento muito maior de grãos (heterogêneos, com dimensões até 60 microns) se comparada às composições A e AT; além disso, observa-se, nitidamente, a forma arredondada nos grãos, indicando a formação de fase vítrea, além de porosidade e um microtrincamento em toda a amostra (observa-se tanto trincas transgranulares como intergranulares). Tal fato pode ser visto, nitidamente, através da Figura 49(d). Tais fatores explicam a menor resistência mecânica da composição

T em relação à A e AT. As imagens obtidas corroboram os resultados encontrados nas demais análises.

Figura 49 – Micrografias da amostra de composição T, moída durante 2h e sinterizadas por rota convencional em diferentes magnitudes onde as marcações em vermelho representam as trincas intergranulares e as em azul, as trincas transgranulares.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) Ampliação de 500x
 b) Ampliação de 1000x
 c) Ampliação de 5000x
 d) Ampliação de 500x – BSE,

6.5. Análise das peças sinterizadas por *two-steps sintering*

Após a produção das peças produzidas pela rota convencional, iniciou-se, então, outra etapa, na qual investigou-se a influência da sinterização nas características finais dos corpos cerâmicos produzidos. Conforme descrito na metodologia, foram realizadas duas diferentes rotas para a sinterização em dois

estágios, sendo que no primeiro grupo, denominado grupo G1, utilizou-se os patamares de 1450°C por 5 minutos, seguido por 1220°C por 4 horas; e, para o grupo G2, foram utilizados os patamares de 1220°C por 2 horas e 1450°C, também por um período de 2 horas.

Para esta etapa, foram utilizados os pós oriundos da MAE das três composições, moídos durante 2 horas, pois, tendo em vista que as variações decorrentes do aumento do tempo de moagem não se mostraram muito significativas, optou-se por selecionar as amostras moídas durante 2h, uma vez que estas apresentaram resultados promissores tanto em termos de propriedades físicas, como mecânicas, com baixo custo para produção devido ao curto tempo de MAE, garantindo que as condições econômicas sejam viáveis para a produção em larga escala.

Após a obtenção das peças sinterizadas, de acordo com as especificações de cada grupo, foram realizadas as análises de DRX, PA e DA, compressão diametral e MEV, sempre tomando como comparação as peças sinterizadas pela rota convencional com a mesma composição e período de MAE (2 horas).

6.5.1. Difração de raios X das amostras obtidas por TSS

Inicialmente, foram realizados os ensaios de DRX para se analisar se as temperaturas adotadas foram suficientes para a formação da tialita e, também, para se obter informações relevantes como tamanho de cristalito, a fim de se comparar com os dados obtidos pela rota convencional.

Com os difratogramas, pôde-se constatar que houve a formação da tialita, bem como de fases secundárias para todas as composições e dois diferentes grupos de parâmetros de temperatura. Em termos de fases formadas, percebe-se que a técnica de sinterização não influenciou muito, assim como esperado, uma vez que as proporções de óxidos precursores permaneceram as mesmas e a faixa de temperatura estava compreendida na mesma faixa e de acordo com o diagrama de fases, observado pela Figura 2.

Para efeito comparativo, junto com os difratogramas das amostras TSS, consta, também, o diagrama de mesma composição sinterizada pela rota convencional, conforme pode ser observado nas figuras 50, 51 e 52, para as composições A, T e

AT, respectivamente. Nota-se que os picos são sempre equivalentes, independente da técnica de sinterização adotada.

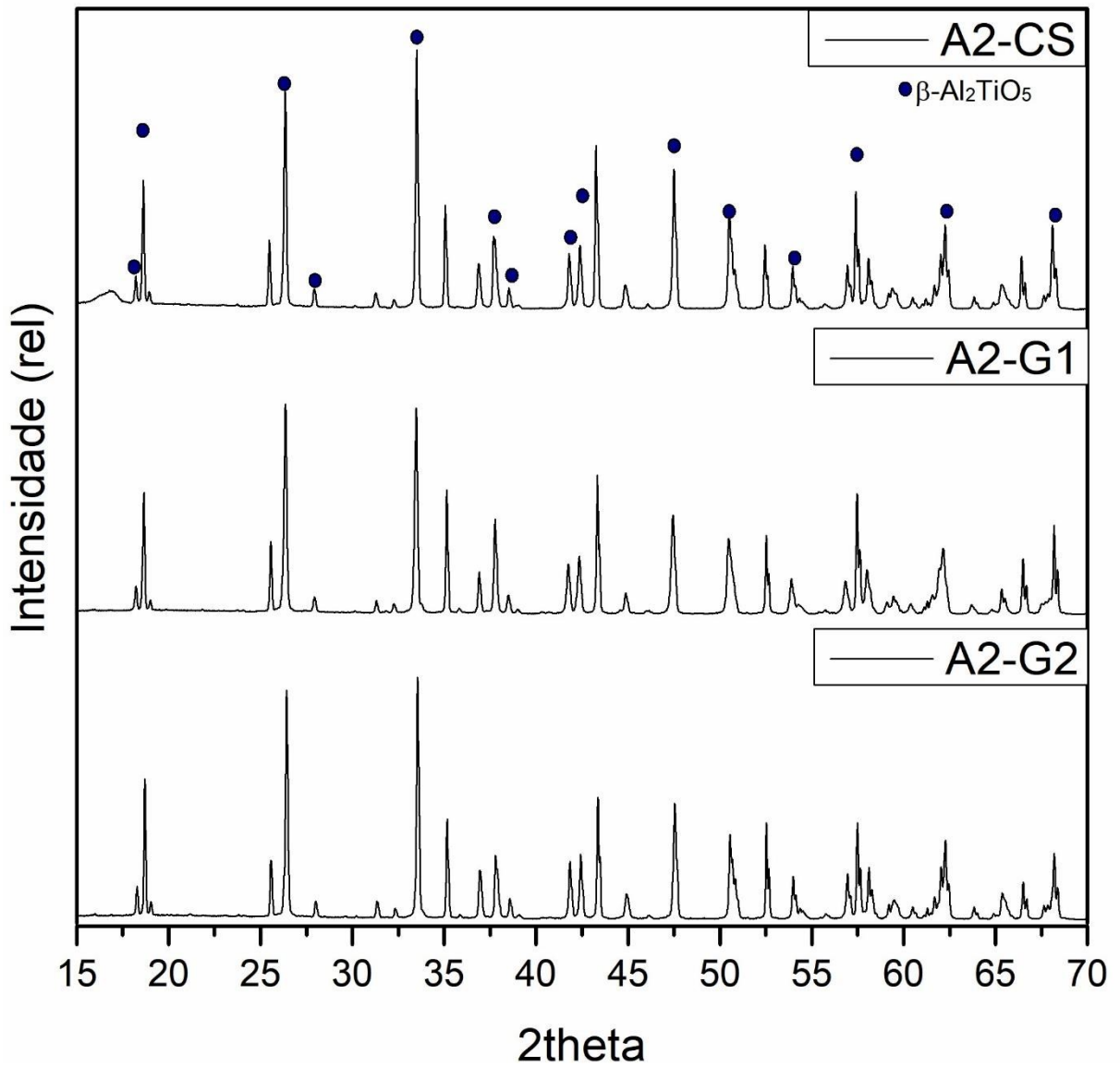
No apêndice E, constam as identificações completas com as fases intermediárias. As fichas cristalográficas utilizadas para identificação dos materiais estão dispostas no Quadro 12. As amostras de todas as composições apresentaram as fases Al_2O_3 , TiO_2 , MgO e $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. As amostras de composição A e AT apresentaram o espinélio MgAl_2O_4 e, as de composição T, apresentaram o composto $\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.4}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_5$. Nota-se, ainda, que, diferentemente das amostras de composição T sinterizadas pela rota convencional, não houve o surgimento do espinélio invertido (Mg_2TiO_4) nas amostras dessa mesma composição após a TSS.

Quadro 12 – Fichas Cristalográficas utilizada na identificação das fases presentes nas peças sinterizadas por TSS.

Composto	Número da Ficha	Referência
Al_2O_3	71-1124 71-1123	Finger, L.W., Hazen, R.M. J. Appl. Phys. 49, 5823 (1978)
TiO_2	33-1381 87-710	Liu, L. Science 199, 422 (1978) Shintani, H., Sato, S., Saito, Y. Acta Crystallogr., Sec. B 31, 1981 (1975)
MgO	2-1207 75-1525	Wyckoff, Armstrong. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 72 434 (1930) Schiebold, E. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 56 430 (1921)
$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	70-1434 70-1435	Morosin, B., Lynch, R.W. Acta Crystallogr. 28, 1040 (1972)
$\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{1.4}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_5$	33-854	Sakkilari, A. et al. Inorg. Mater. (Engl. Transl.) 14 862 (1978)
MgAl_2O_4	73-1959 47-224	Passerini, L. Gazz. Chim. Ital. 60, 389 (1930) Irifune, T., Fujino, K., Ohtani, E. Nature (London) 349 409 (1991)

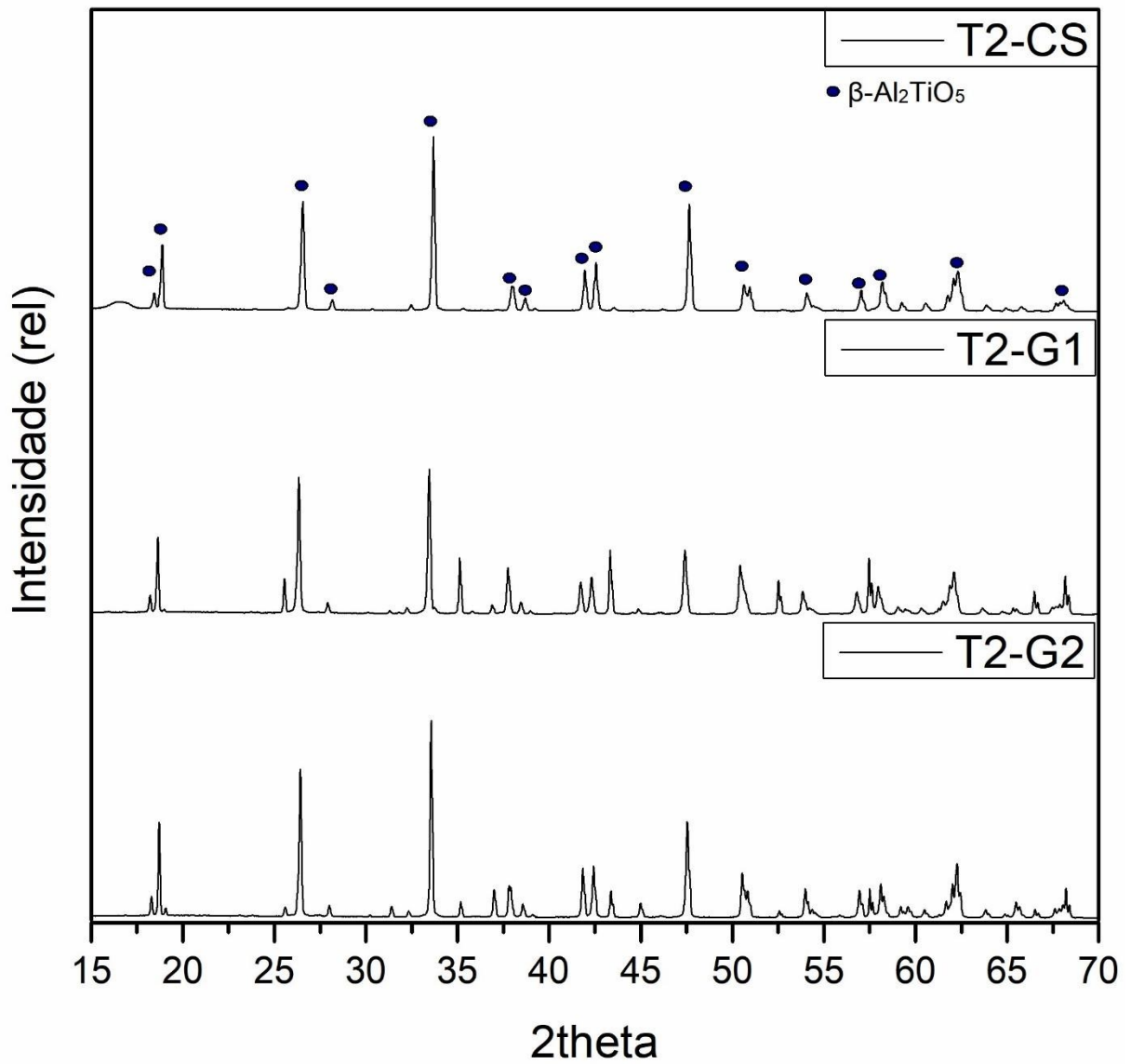
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 50 – Difratoograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering* em comparação com a rota convencional, com composição A, representando a formação de tialita.



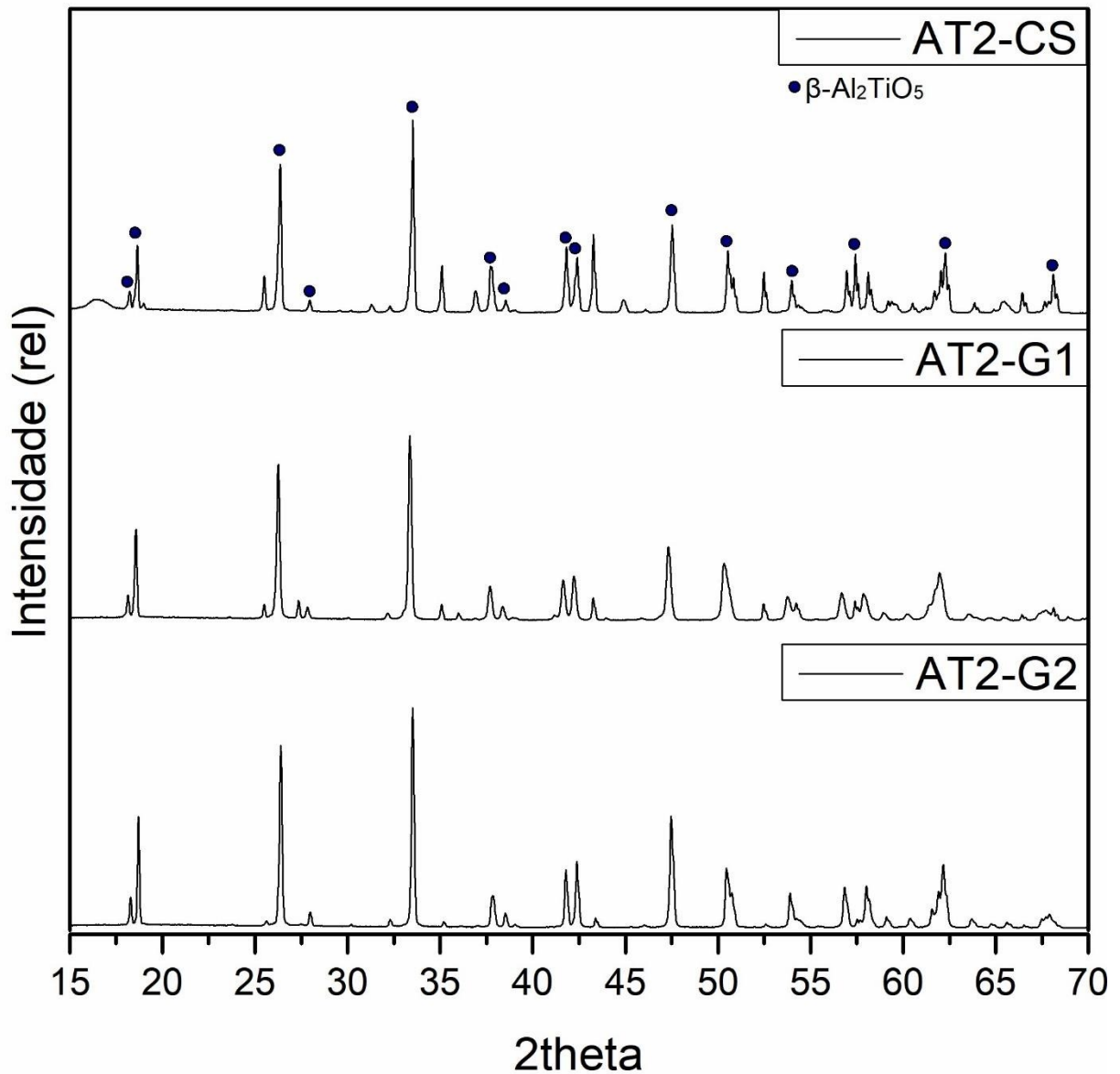
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 51 – Difratoograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering* em comparação com a rota convencional, com composição T, representando a formação de tialita.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 52 – Difratoograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering* em comparação com a rota convencional, com composição AT, representando a formação de tialita.



Fonte: Elaboração Própria.

Após a obtenção dos difratogramas das amostras sinterizadas por TSS, foi possível realizar o cálculo dos tamanhos de cristalito da tialita, a fim de comparar os resultados com os obtidos para a rota convencional. Os valores encontrados estão dispostos no Quadro 13.

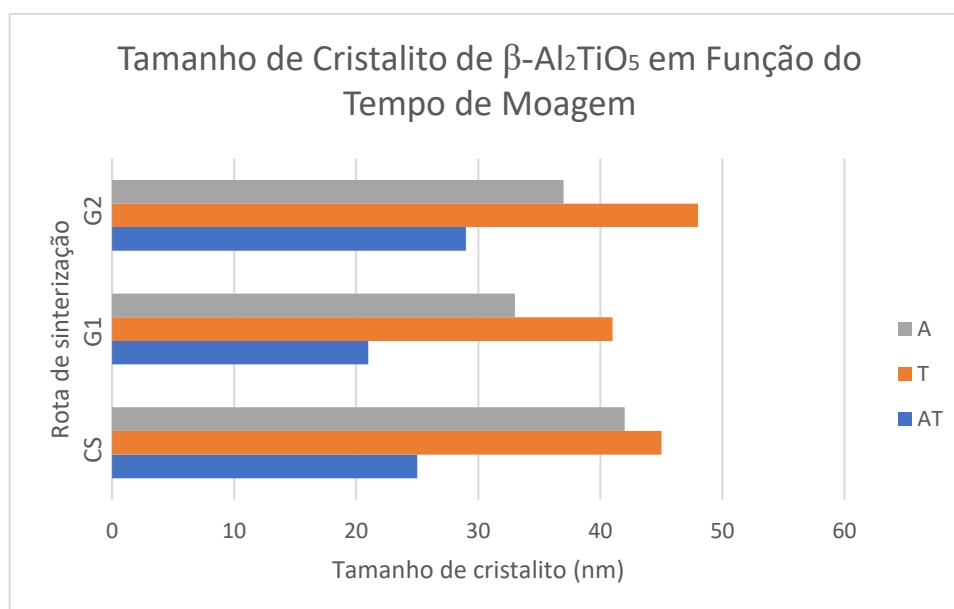
Quadro 13 – Tamanho de cristalito de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ para as peças sinterizadas por TSS em comparação com a CS.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
A2-CS	42
A2-G1	33
A2-G2	37
T2-CS	45
T2-G1	41
T2-G2	48
AT2-CS	25
AT2-G1	21
AT2-G2	29

Fonte: Elaboração Própria.

Para uma melhor visualização e compreensão, construiu-se um gráfico de barras, que pode ser observado na Figura 53, relacionando tamanho de cristalito de tialita com função do tempo de moagem para todas as composições estudadas.

Figura 53 – Gráfico de barras do tamanho de cristalito de tialita em função da rota de sinterização empregada.



Fonte: Elaboração Própria.

Com o Quadro 13 e a Figura 52, pode se observar que, para todas as composições, a TSS com os parâmetros do grupo G1 apresentou os menores

tamanhos de cristalito, fato esse que, junto aos resultados do MEV, comprovam que, por meio desta técnica, é possível se obter uma microestrutura mais refinada. Pode-se, também, constatar que o comportamento das três composições continuou o mesmo observado para o tempo de moagem de 2 horas, na análise para as peças sinterizadas pela rota convencional, onde os tamanhos de cristalito são maiores para a composição T, os de composição A apresentam-se intermediários e, com menor tamanho, a composição AT.

6.5.2. Propriedades físicas das amostras obtidas por TSS

A Tabela 5 indica os resultados de porosidade, densidade aparente e retração volumétrica das amostras sinterizadas pela técnica TSS dos Grupos 1 e 2.

Tabela 5 – Porosidade aparente, densidade aparente e retração volumétrica para as peças sinterizadas por *two-steps sintering*.

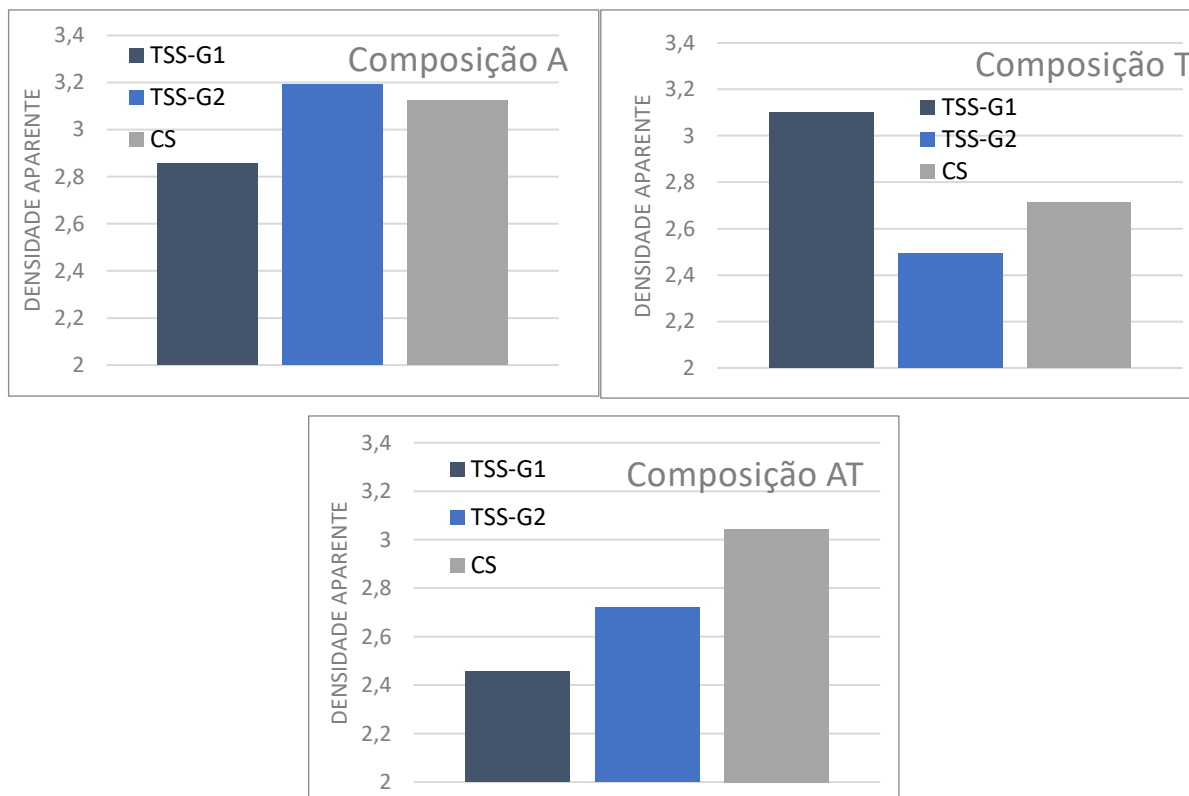
Amostra	PA (%)	DA ($\frac{g}{cm^3}$)	Retração (%)
A2-G1	10,72	2,8544	0,177
A2-G2	05,50	3,1911	0,213
T2-G1	16,90	3,0986	0,188
T2-G2	07,98	2,4913	0,128
AT2-G1	16,67	2,4571	0,127
AT2-G2	22,50	2,7188	0,051

Fonte: Elaboração Própria.

Para melhor compreensão e análise dos resultados obtidos pelos ensaios, e comparando-os com os resultados obtidos para as peças sinterizadas pela rota convencional, foram construídos gráficos de colunas.

O primeiro conjunto de gráficos de colunas, representa a densidade aparente em função da rota de sinterização, para as composições A, T e AT, podendo ser visualizados pelas figuras 54(a), 54(b) e 54(c), respectivamente.

Figura 54 – Gráfico de colunas da densidade aparente para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com diferentes composições.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) Composição A
b) Composição T
c) Composição AT.

O segundo conjunto de gráficos de colunas representa a porosidade aparente em função da rota de sinterização, para as composições A, T e AT, podendo ser visualizados pelas figuras 55(a), 55(b) e 55(c), respectivamente.

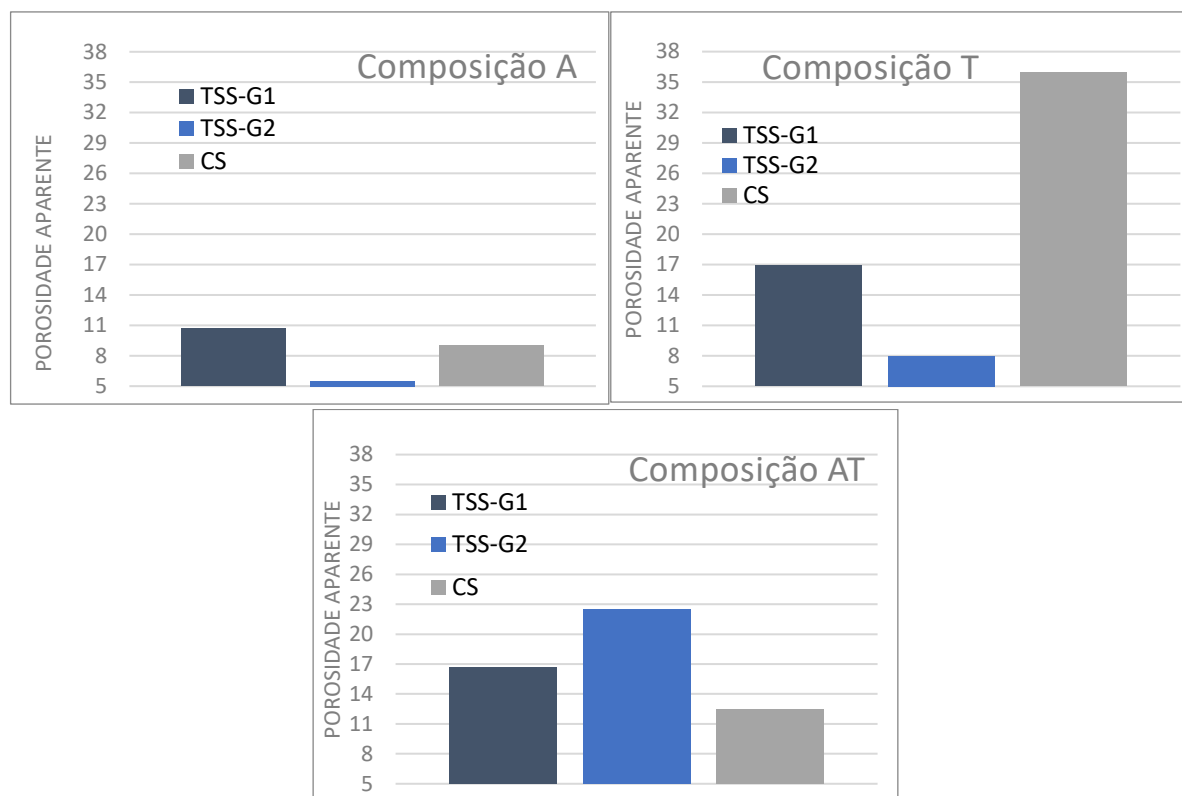


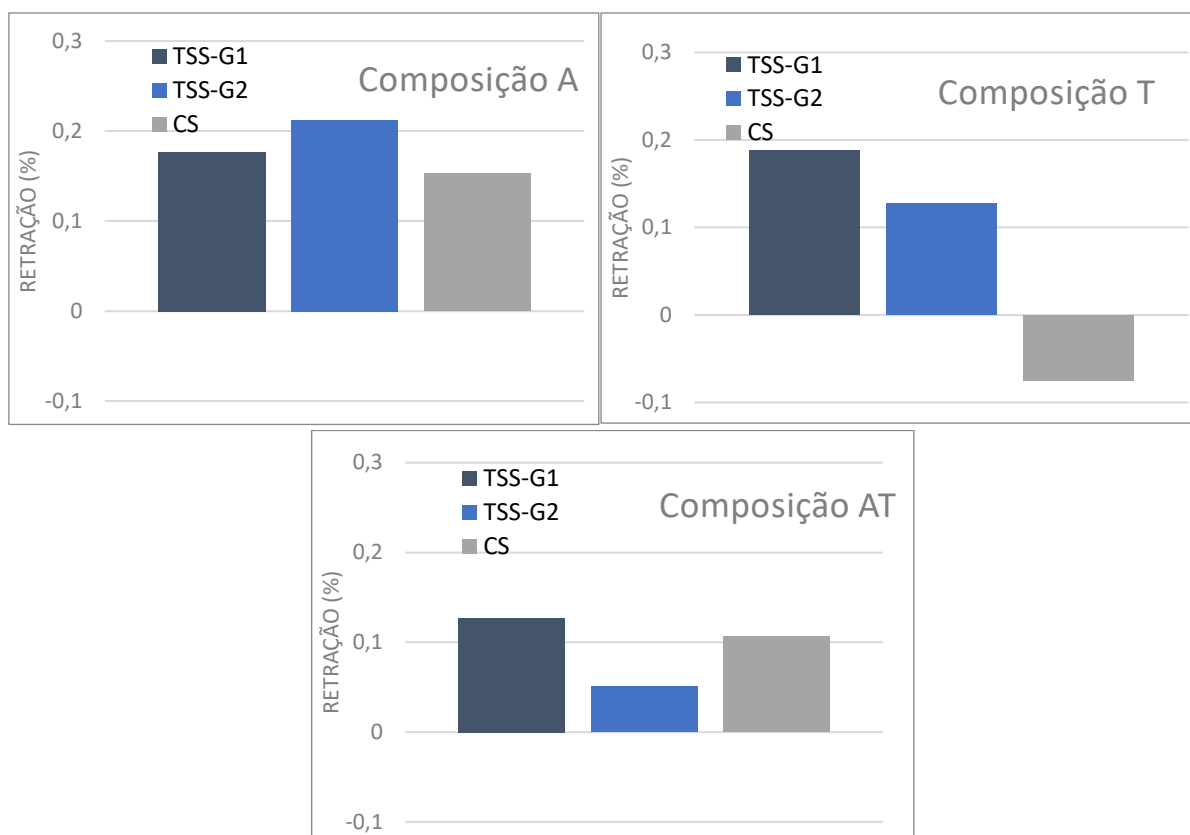
Figura 55 – Gráfico de colunas da porosidade aparente para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com composição (a)A, (b)T e (c)AT.

Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) Composição A
b) Composição T
c) Composição AT.

Já o terceiro conjunto de gráficos de colunas, representa a retração gerada após a queima em função da rota de sinterização, para as composições A, T e AT, podendo ser visualizados pelas figuras 56(a), 56(b) e 56(c), respectivamente.

Figura 56 – Gráfico de colunas da retração diametral para as diferentes condições de sinterização, para as amostras com diferentes composições.



Fonte: Elaboração Própria.

Com os dados, pode-se perceber uma grande coerência. Para as amostras com composição A, pode se observar uma maior densidade para a técnica de sinterização TSS do grupo G2, seguido pela técnica convencional e, com menor densidade, a TSS do grupo G1. O mesmo efeito das técnicas de sinterização é observado na porosidade, se mostrando inversa à densidade, assim como esperado, com maior índice de porosidade para a TSS-G1, seguida pela CS e, com menor porosidade, as amostras TSS-G2.

Para as amostras com composição T, pode se observar uma maior densidade para a técnica de sinterização TSS seguindo os parâmetros do grupo G1, seguido pela técnica convencional e, com menor densidade, a TSS aplicada aos parâmetros do grupo G2. Com a porosidade, o que ocorre é um maior índice para a sinterização convencional, seguida pela TSS-G1 e, finalmente, a TSS-G2. Os resultados de porosidade, apesar de não se mostrarem inversamente proporcionais aos da densidade, ainda se mostram coerentes, uma vez que essas amostras apresentam

excesso de titânia, que apresenta menor granulometria que a alumina. Os resultados mostram, ainda, concordância com a retração, sendo que as amostras TSS-G1 apresentaram maior retração, implicando em uma menor densificação. Nota-se, ainda, que a expansão ocorreu apenas para a técnica convencional; um resultado bastante interessante que demonstra o sucesso da obtenção de peças de tialita com excesso de titânia, utilizando-se a TSS em detrimento a sinterização convencional, uma vez que essa expansão é extremamente indesejada.

Para as amostras com composição AT, pode se observar uma maior densidade para a técnica de sinterização convencional, sendo seguida pela TSS seguindo os parâmetros do grupo G2 e, por último, uma menor densidade aparente para a TSS aplicada aos parâmetros do grupo G1. Com a porosidade, o que ocorre é um maior índice para a TSS-G2, seguida pela TSS-G1 e, com menor porosidade, a CS. A retração, apresenta um maior índice para a TSS-G1, seguida pela sinterização convencional e a TSS-G2. Esses resultados mostram a eficiência da técnica convencional para a obtenção da tialita com composição equimolar.

Ao se comparar a interferência da composição, confirma-se o mesmo inferido pelas peças sinterizadas pela técnica de sinterização convencional: A superioridade em termos de maior densidade e menor porosidade para a composição A, seguida pela composição AT e pela composição T, mostra que a primeira composição apresenta um maior interesse, nestes termos, para a aplicação no setor refratarista.

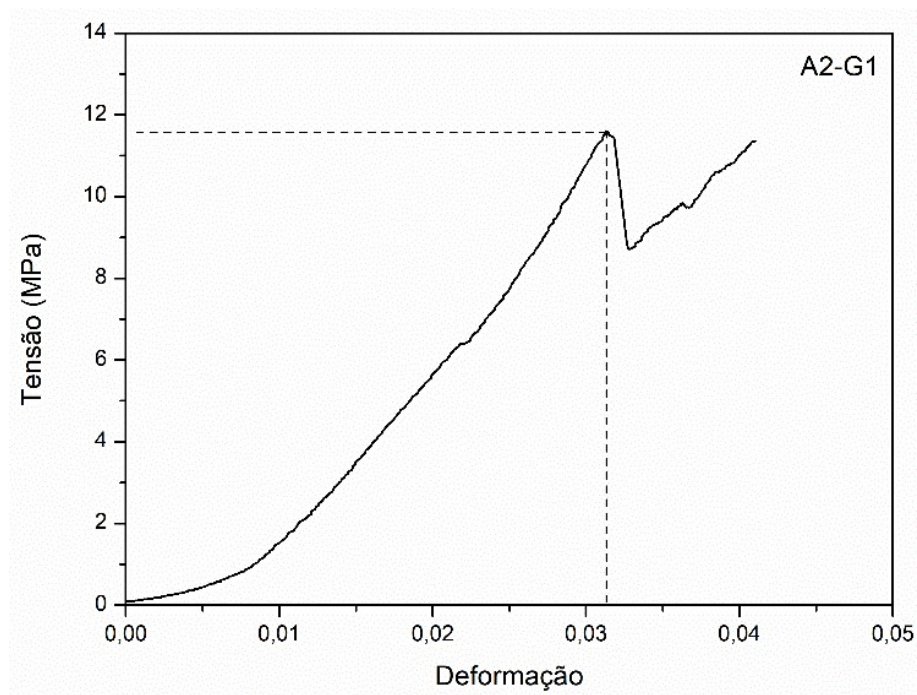
6.5.3. Propriedades mecânicas das amostras obtidas por TSS

Seguindo o mesmo procedimento que foi adotado para as peças CS, realizaram-se os ensaios de compressão diametral para as peças obtidas pela *two-steps sintering* e, do mesmo modo, foram obtidos os diagramas de deformação *versus* tempo, para eliminar, assim, o erro experimental. Os diagramas deformação *versus* tempo para as amostras TSS podem ser observados no Apêndice F.

Ainda seguindo o mesmo método utilizado para as peças CS, foram calculadas tensão e deformação, utilizando os dados obtidos de força e deslocamento, aplicando as equações 6 e 7, respectivamente.

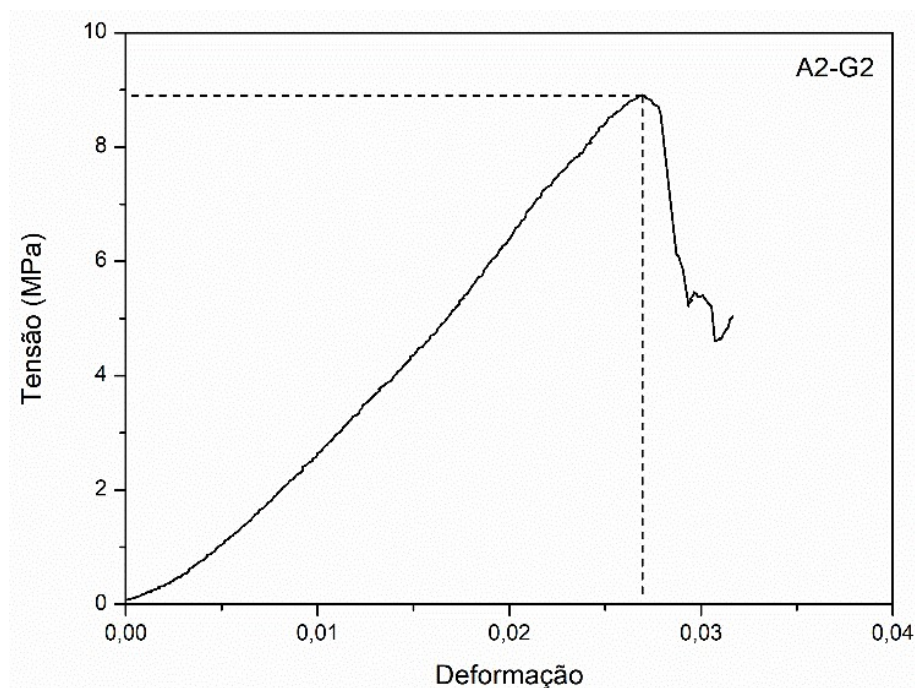
Para as amostras de composição A, sinterizadas por *two-steps sintering*, seguindo os parâmetros G1 e G2, pode se observar os diagramas tensão *versus* deformação nas figuras 57 e 58, respectivamente.

Figura 57 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra A2-G1.



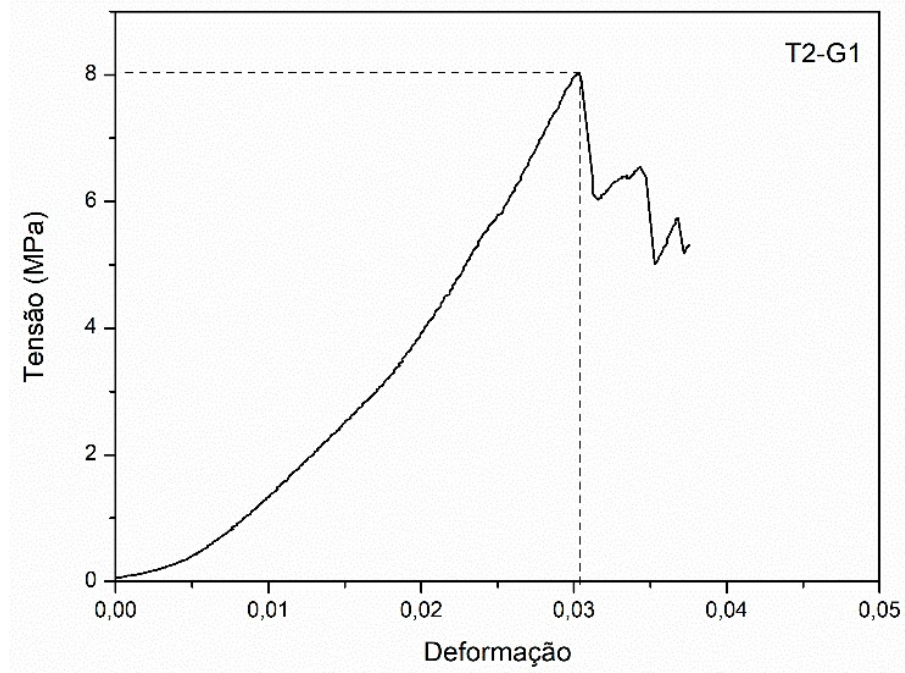
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 58 – Diagrama tensão versus deformação, amostra A2-G2.

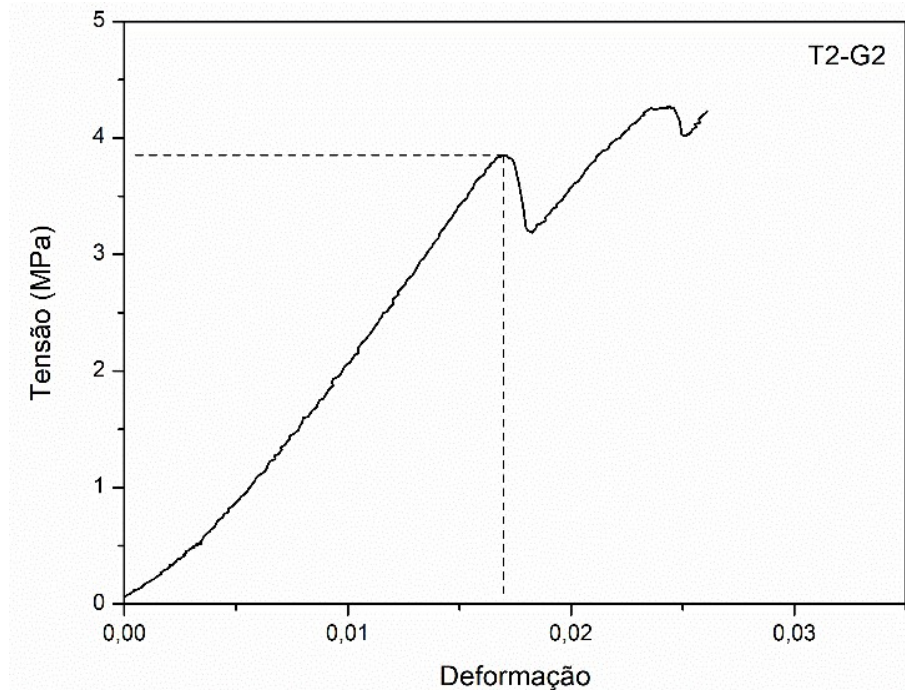


Fonte: Elaboração Própria.

Para as amostras de composição T, sinterizadas por *two-steps sintering*, seguindo os parâmetros G1 e G2, pode se observar os diagramas tensão versus deformação nas figuras 59 e 60, respectivamente.

Figura 59 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T2-G1.

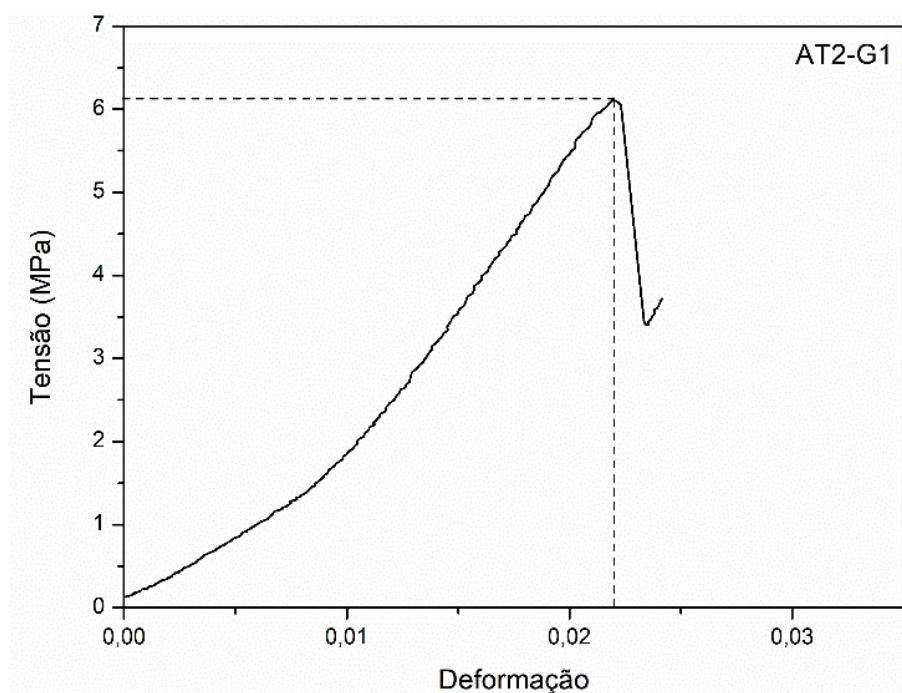
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 60 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra T2-G2.

Fonte: Elaboração Própria.

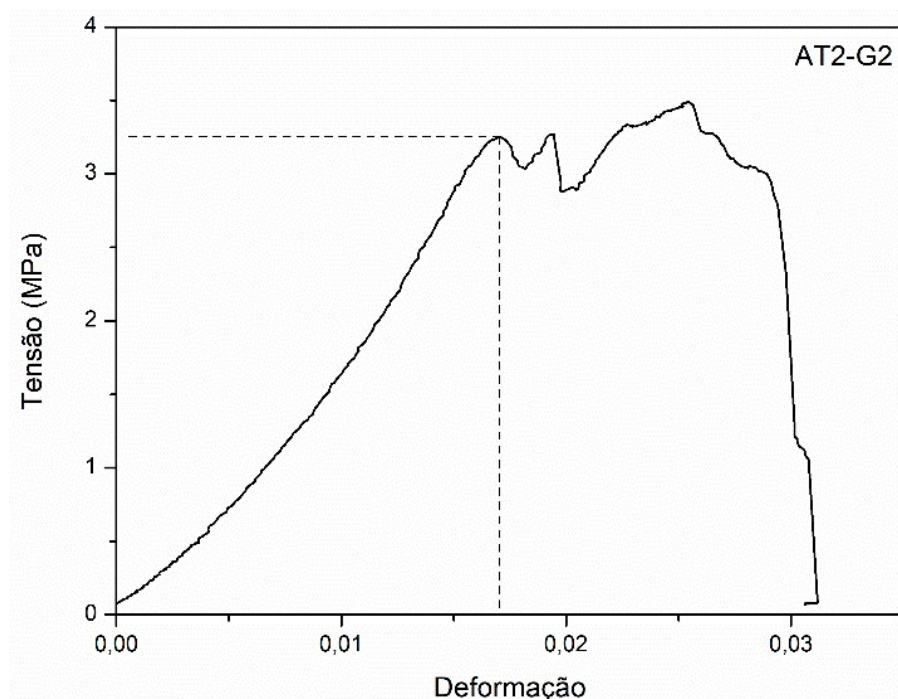
Para as amostras de composição AT, sinterizadas por *two-steps sintering*, seguindo os parâmetros G1 e G2, tem-se os diagramas tensão *versus* deformação nas figuras 61 e 62, respectivamente.

Figura 61 – Diagrama tensão *versus* deformação, amostra AT2-G1.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 62 – Diagrama tensão versus deformação, amostra AT2-G2.



Fonte: Elaboração Própria.

Assim como para os diagramas CS, o ponto representado pela linha tracejada representa a tensão de ruptura, relacionada com a deformação sofrida pela amostra antes de sofrer fratura e, corretamente, representam o comportamento frágil de uma cerâmica.

A partir dos valores de tensão e deformação obtidos pelos diagramas, pode-se calcular o módulo de elasticidade, por meio da Equação 8. Os valores obtidos de tensão em MPa, deformação e módulo de elasticidade em GPa para cada amostra podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tensão, deformação e módulo de elasticidade para as peças sinterizadas por *two-steps sintering*.

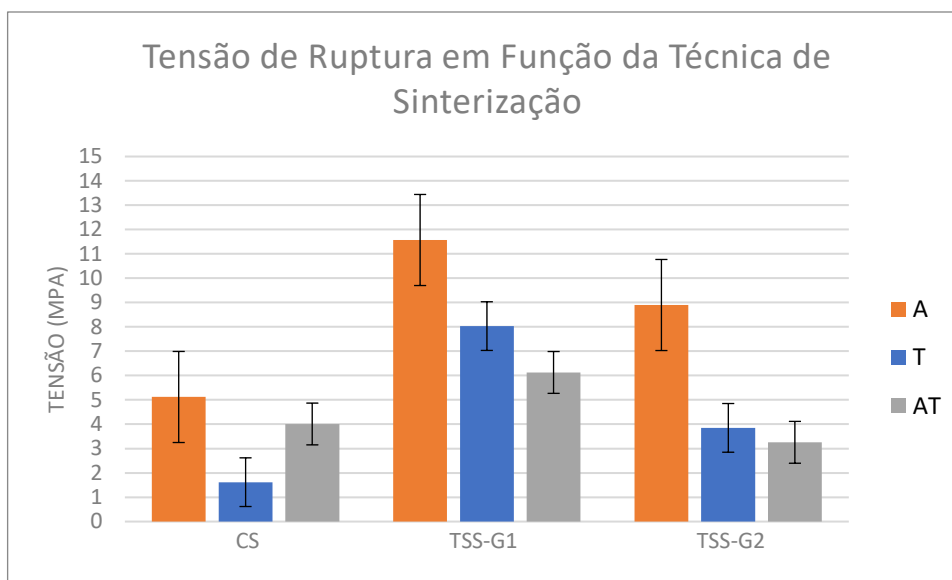
Amostras	Tensão (MPa)	Deformação	Módulo de Elasticidade (GPa)
A2-G1	11,57	0,031	0,370
A2-G2	08,90	0,027	0,330
T2-G1	08,03	0,030	0,264
T2-G2	03,85	0,017	0,227
AT2-G1	06,13	0,022	0,278
AT2-G2	03,26	0,017	0,191

Fonte: Elaboração Própria.

Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados, foram gerados dois gráficos de colunas, levando em consideração a técnica de sinterização, e comparando com a sinterização convencional.

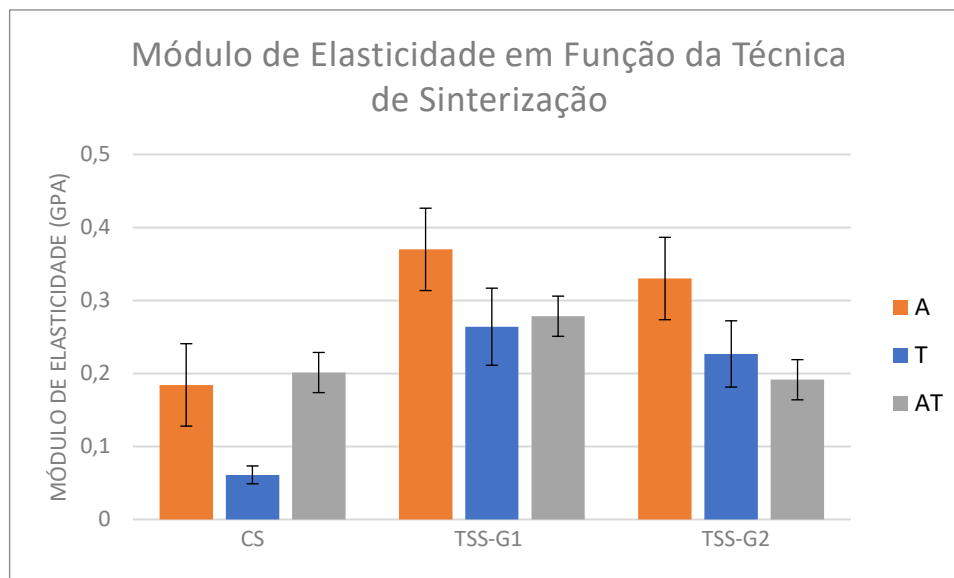
O primeiro gráfico, representado pela Figura 63, apresenta a tensão de ruptura em função da técnica de sinterização, para todas as composições, enquanto o segundo, representado pela Figura 64, apresenta o módulo de elasticidade em função do tempo de moagem, também para todas as composições.

Figura 63 – Gráfico de colunas da tensão de ruptura em função da técnica de sinterização, para todas as composições.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 64 – Gráfico de colunas do módulo de elasticidade em função da técnica de sinterização, para todas as composições.



Fonte: Elaboração Própria.

Por meio dos resultados, pode se confirmar a superioridade da composição A em relação as composições AT e T, em termos de resistência mecânica, em todas as técnicas de sinterização, tanto em tensão de ruptura quanto em módulo de elasticidade. A técnica TSS-G1 se apresentou superior para essa composição, sendo seguida pelas técnicas TSS-G2 e CS, o que se mostrou um resultado interessante, tendo em vista que a TSS-G1 apresentava uma menor densificação em relação as demais técnicas; no entanto, essa maior resistência é explicada a partir das micrografias obtidas

A composição AT se mostrou intermediária, tanto em tensão de ruptura, quanto em módulo de elasticidade, ao se tratar da técnica de sinterização convencional. No entanto, ao se avaliar a TSS, nota-se um aumento na resistência mecânica das amostras de composição T e diminuição da resistência mecânica das amostras com composição AT, tanto em tensão de ruptura quanto em módulo de elasticidade.

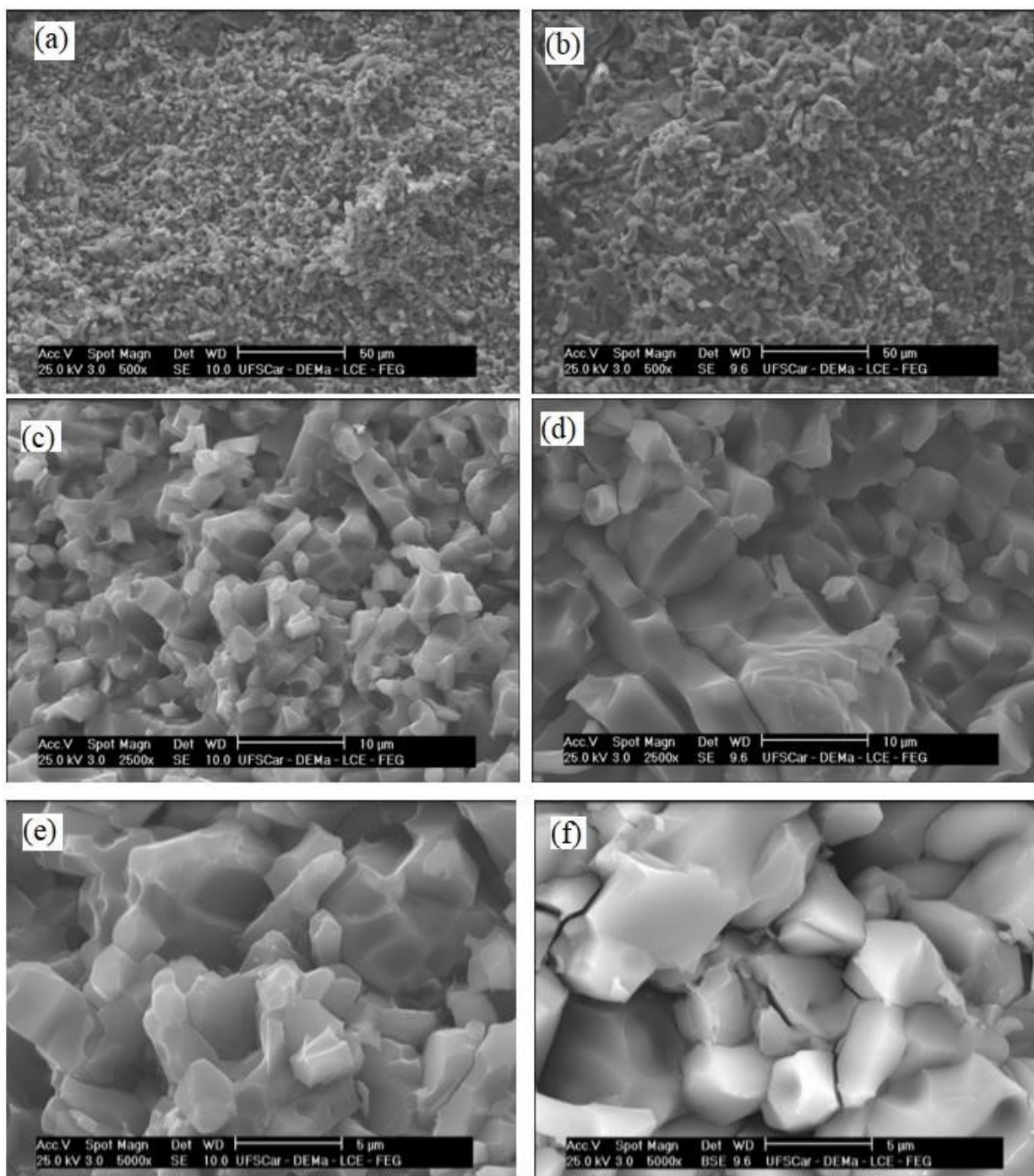
6.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras obtidas por TSS

As Figuras 65(a) a 65(f) referem-se às micrografias obtidas para as amostras de composição A moídas durante 2h e sinterizadas por TSS–G1 e por TSS–G2. Observa-se que ambas amostras estão bem sinterizadas, com grãos e contornos de grãos poligonais irregulares facetados, o que pode estar associado a uma baixa presença de fase vítrea. É notável, também, a diferença entre as microestruturas obtidas pelas diferentes condições de sinterização. A microestrutura da TSS-G1 (1450°C/5min, seguido por 1220°C/4h) indica menor tamanho médio de grãos (média de 2 a 8 microns) quando comparada à microestrutura TSS-G2 (1220°C/2h seguido por 1450°C/2h); com tamanho médio variando entre 10 a 20 microns.

Em ambas microestruturas, as poucas trincas vistas são predominantemente transgranulares. Tais resultados corroboram a teoria relacionada ao microtrincamento da tialita, onde é postulado que, para tamanhos inferiores a 2 microns, há menor trincamento da matriz, com conseqüente aumento da resistência mecânica (ARENAS, 2012; PANDOLFELLI; VARELLA; LONGO, 1986). Comparando-se as amostras da composição A obtidas pelas três condições de sinterização (convencional, TSS–G1 e TSS G2), observa-se que as amostras obtidas por meio de sinterização convencional apresentam maiores heterogeneidade e tamanhos de grãos, além de maior microtrincamento.

As Figuras 66(a) a 66(f) referem-se às micrografias obtidas para as amostras de composição AT moídas durante 2h e sinterizadas por TSS–G1 e por TSS–G2.

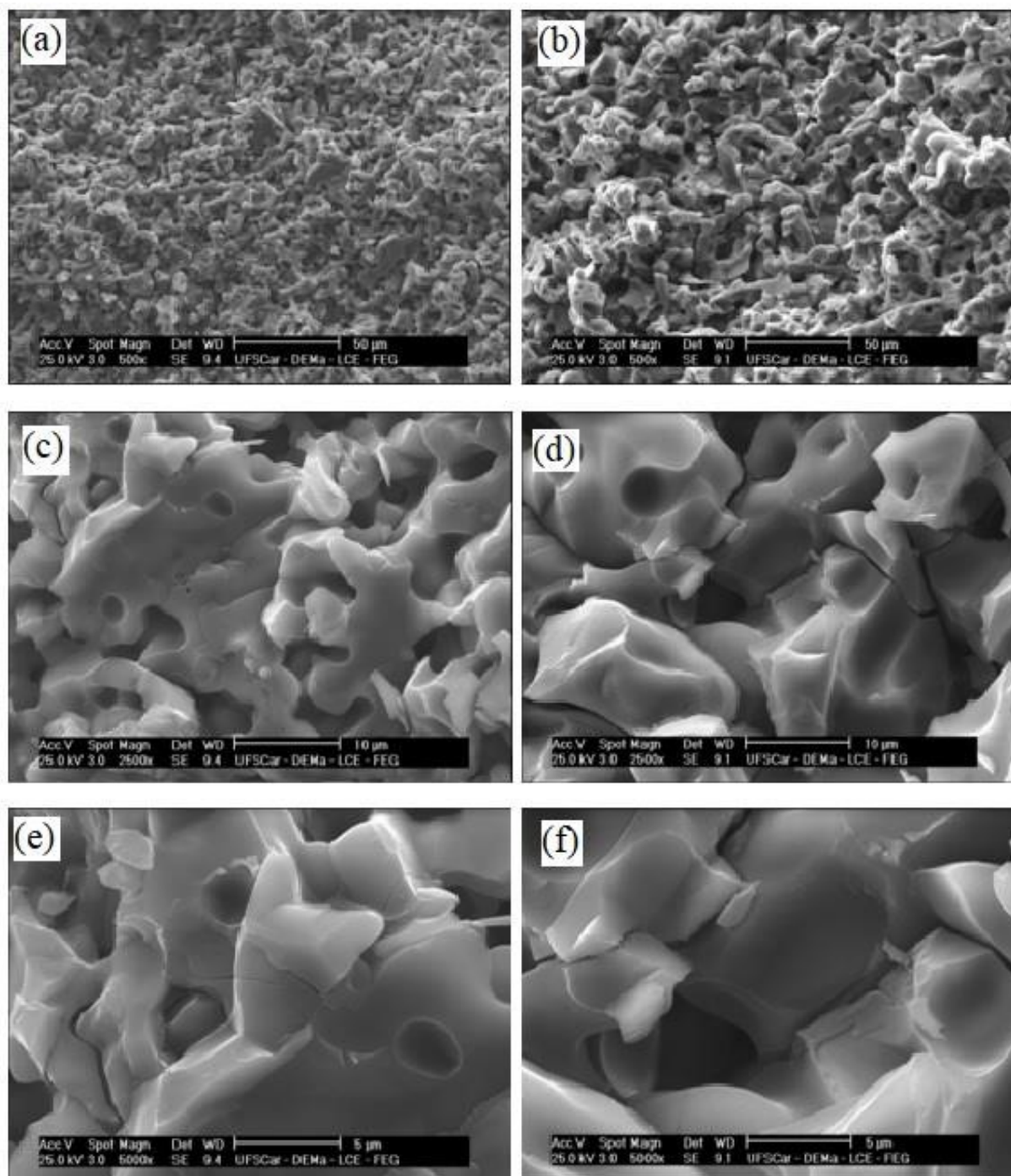
Figura 65 – Micrografias da composição A com diferentes resoluções.



Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra A2-TSS-G2, com ampliação de 500x
 - c) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 2500x
 - d) Amostra A2-TSS-G2, com ampliação de 2500x
 - e) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 5000x
 - f) Amostra A2-TSS-G2, com ampliação de 5000x

Figura 66 – Micrografias da composição AT com diferentes resoluções.



Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra AT2-TSS-G2, com ampliação de 500x
 - c) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 2500x
 - d) Amostra AT2-TSS-G2, com ampliação de 2500x
 - e) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 5000x
 - f) Amostra AT2-TSS-G2, com ampliação de 5000x

A partir das figuras 66(a) e 66(b), pôde-se observar que, assim como ocorreu para a composição A, para a composição AT, a amostra TSS-G1 (1450°C/5min seguida por 1220°C/4h) proporcionou um menor tamanho médio de grãos quando comparada à amostra TSS-G2 (1220°C/2h seguida por 1450°C/2h), indicando que, no caso da tialita, é mais interessante, em termos de propriedades mecânicas, que se faça uma sinterização partindo-se de um tempo curto a elevada temperatura, seguida de um tempo maior em temperatura menor, levando a um menor crescimento de grãos, como predito em literatura.

Observa-se, também, que, apesar de bem sinterizadas, diferentemente da composição A sinterizada via TSS-G1 e TSS-G2, onde os grãos e contornos de grãos eram poligonais irregulares facetados, a composição AT obtida via TSS-G1 e TSS-G2 apresenta um maior arredondamento dos grãos, o que pode estar associado a uma maior presença de fase vítrea, fazendo com que haja um crescimento maior de grãos, mesmo para cerâmicas densas obtidas por TSS, em que se deveria ter a diminuição do crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. É provável que a eficácia da densificação, neste caso, devido à supressão da migração dos contornos de grão, ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão, fique comprometida devido à presença de fase vítrea. Assim, independente da técnica de sinterização adotada (convencional, TSS-G1 ou TSS-G2), a presença de alumina em excesso (composição A) contribui muito para os melhores resultados obtidos em relação às demais composições, AT e T.

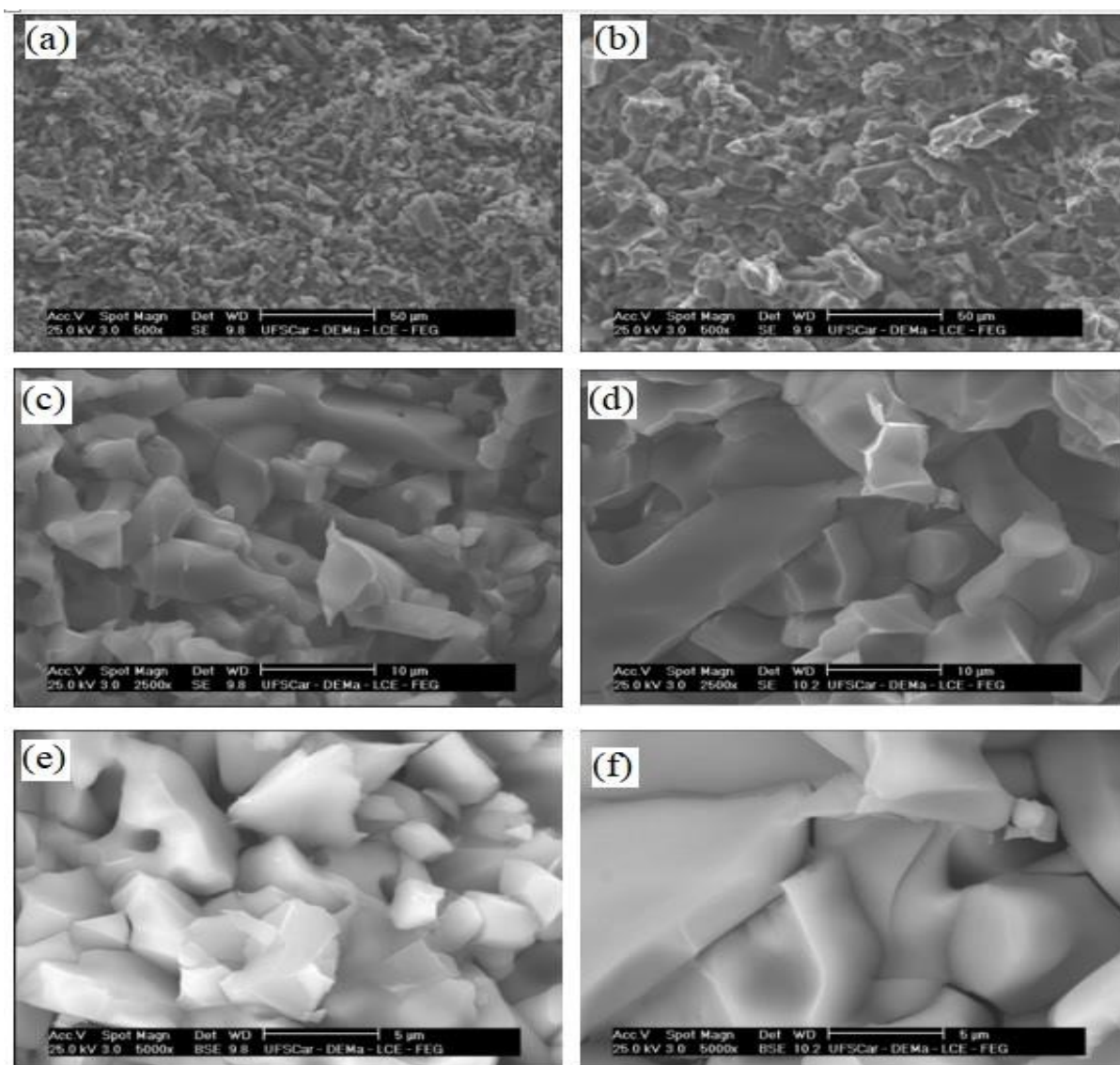
Para a composição AT conclui-se que, embora a amostra TSS-G1 apresente menor densidade do que as demais (apesar dos resultados serem relativamente próximos), em termos de propriedades mecânicas, o efeito do menor crescimento de grãos nas amostras sinterizadas via TSS-G1 parece ser mais relevante do que a variação obtida em termos de densidade nas amostras.

As figuras 67(a) a 67(f) referem-se às micrografias obtidas para as amostras de composição T moídas durante 2h e sinterizadas por TSS-G1 e por TSS-G2.

Comportamento análogo aos observados para as composições A e AT são novamente constatados; ou seja a amostra TSS-G1 (1450°C/5min seguida por 1220°C/4h) proporcionou um menor tamanho médio de grãos quando comparada à amostra TSS-G2 (1220°C/2h seguida por 1450°C/2h), indicando que, no caso da

tialita, é mais interessante, em termos de propriedades mecânicas, que se faça uma sinterização partindo-se de um tempo curto a elevada temperatura seguida de um tempo maior em temperatura menor, levando a um menor crescimento de grãos, como predito em literatura.

Figura 67 – Micrografias da composição T com diferentes resoluções.

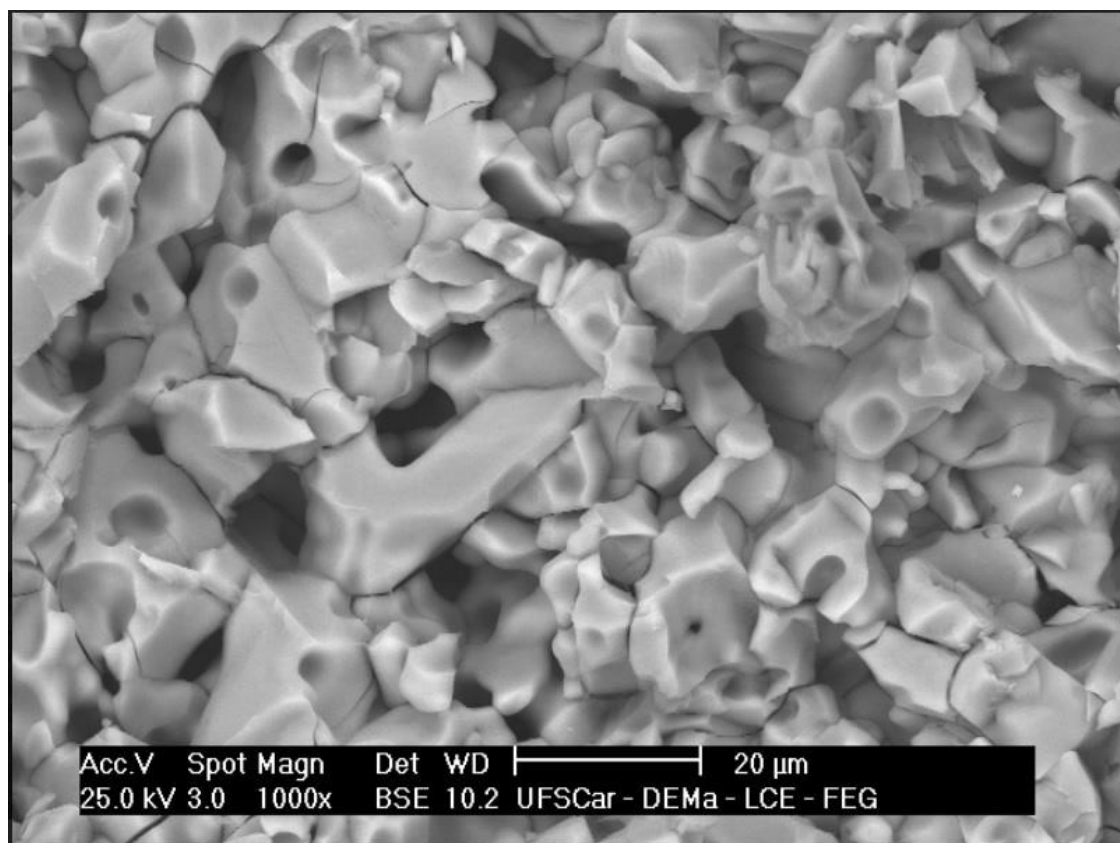


Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra T2-TSS-G2, com ampliação de 500x
 - c) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 2500x
 - d) Amostra T2-TSS-G2, com ampliação de 2500x
 - e) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 5000x
 - f) Amostra T2-TSS-G2, com ampliação de 5000x

Observa-se, ainda, um elevado microtrincamento na composição T, TSS-G2, o qual pode ser nitidamente observado a partir da Figura 68, cuja imagem é análoga à Figura 67(d), mas obtida a partir dos elétrons retro espalhados (BSE).

Figura 68 – Micrografia da composição T, amostras TSS-G2 , evidenciando o microtrincamento da amostra.



Fonte: Elaboração Própria.

Dentre todas as amostras investigadas, aquelas que apresentaram as melhores propriedades foram as composições A sinterizadas pela técnica TSS-G1; os resultados menos significativos foram aqueles relacionados à composição T obtidas pela sinterização convencional, já que as amostras apresentaram elevado trincamento, microestrutura mais heterogênea com grãos grosseiros e consequente queda na resistência mecânica.

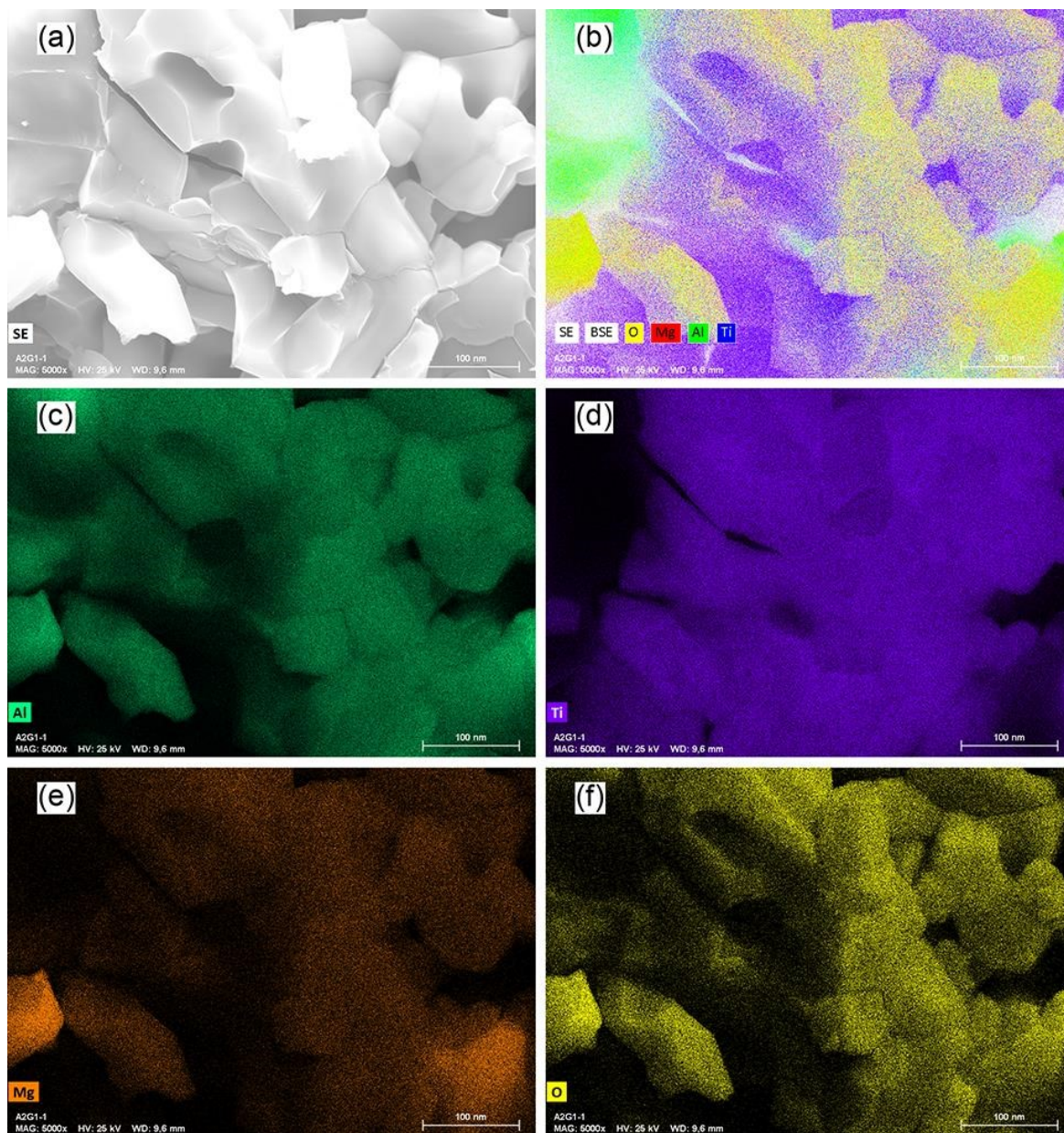
A Tabela 7 mostra os resultados obtidos nos ensaios de EDS e as figuras 69, 70 e 71 ilustram os mapas composicionais referentes à análise por EDS das amostras de composição A, TSS-G1, composição AT, TSS-G1 e composição T, TSS-G1.

Tabela 7 – Análise por elemento das composições A, AT e T obtidas por *two-steps sintering*, Grupo G1.

Elemento	nº atôm.	Netto	Massa (%)	Massa norm. (%)	Atom (%)	Erro abs. (%) (1 sigma)	Erro rel. (%) (1 sigma)
Carbono	6	1453	2,02	2,5	5,98	0,44	21,73
Oxigênio	8	13020	15,87	19,62	35,21	2,17	13,66
Magnésio	12	10658	1,99	2,45	2,90	0,14	7,10
Alumínio	12	178708	23,51	29,06	30,92	1,18	5,01
Titânio	22	342620	32,49	40,16	24,08	0,92	2,82
Ouro	79	12633	5,03	6,22	0,91	0,16	3,24
Som.			80,90	100,00	100,00		

Fonte: Elaboração Própria.

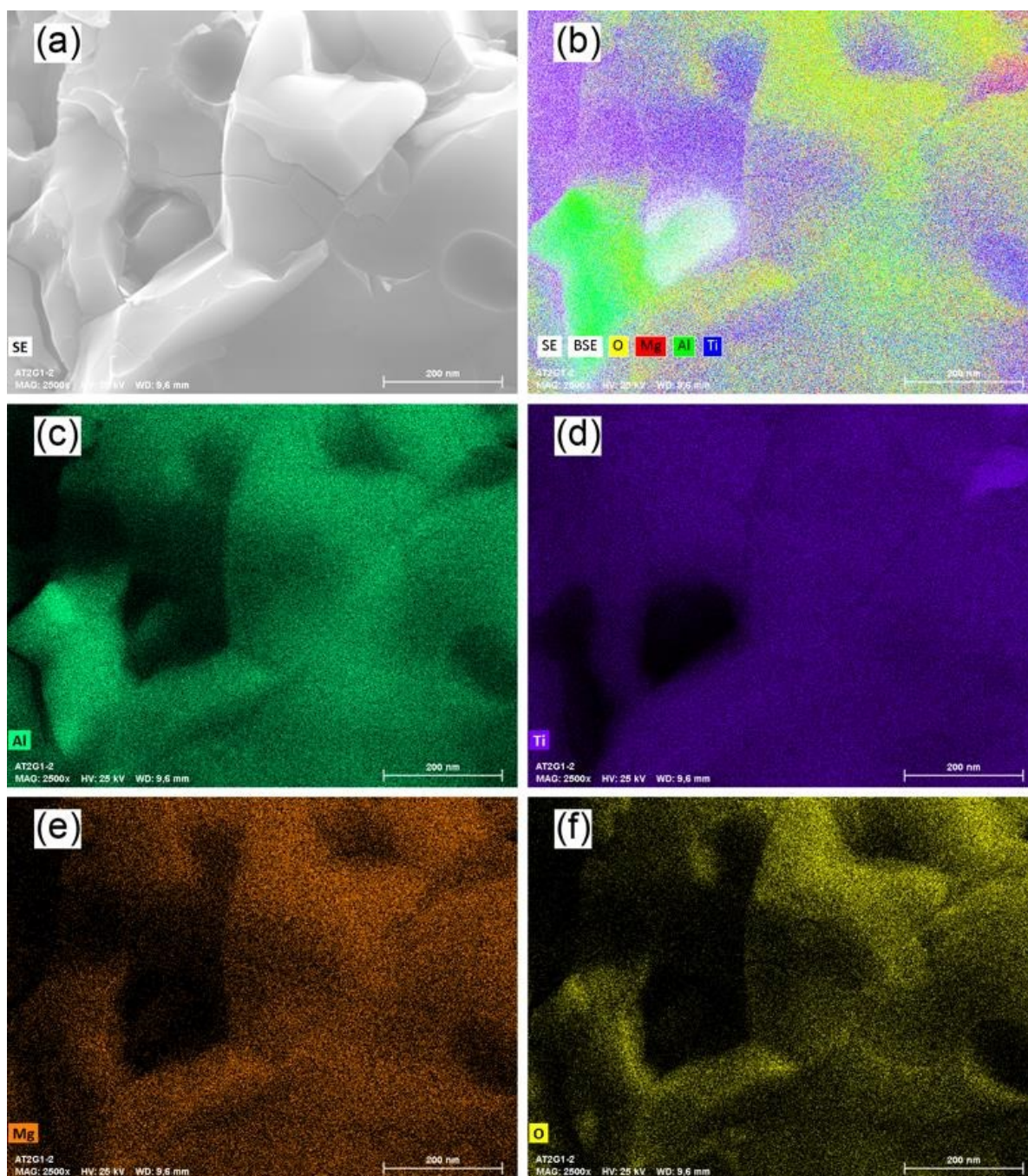
Figura 69 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição A, TSS-G1.



Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando todos os elementos
 - c) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Al
 - d) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Ti
 - e) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Mg
 - f) Amostra A2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento O

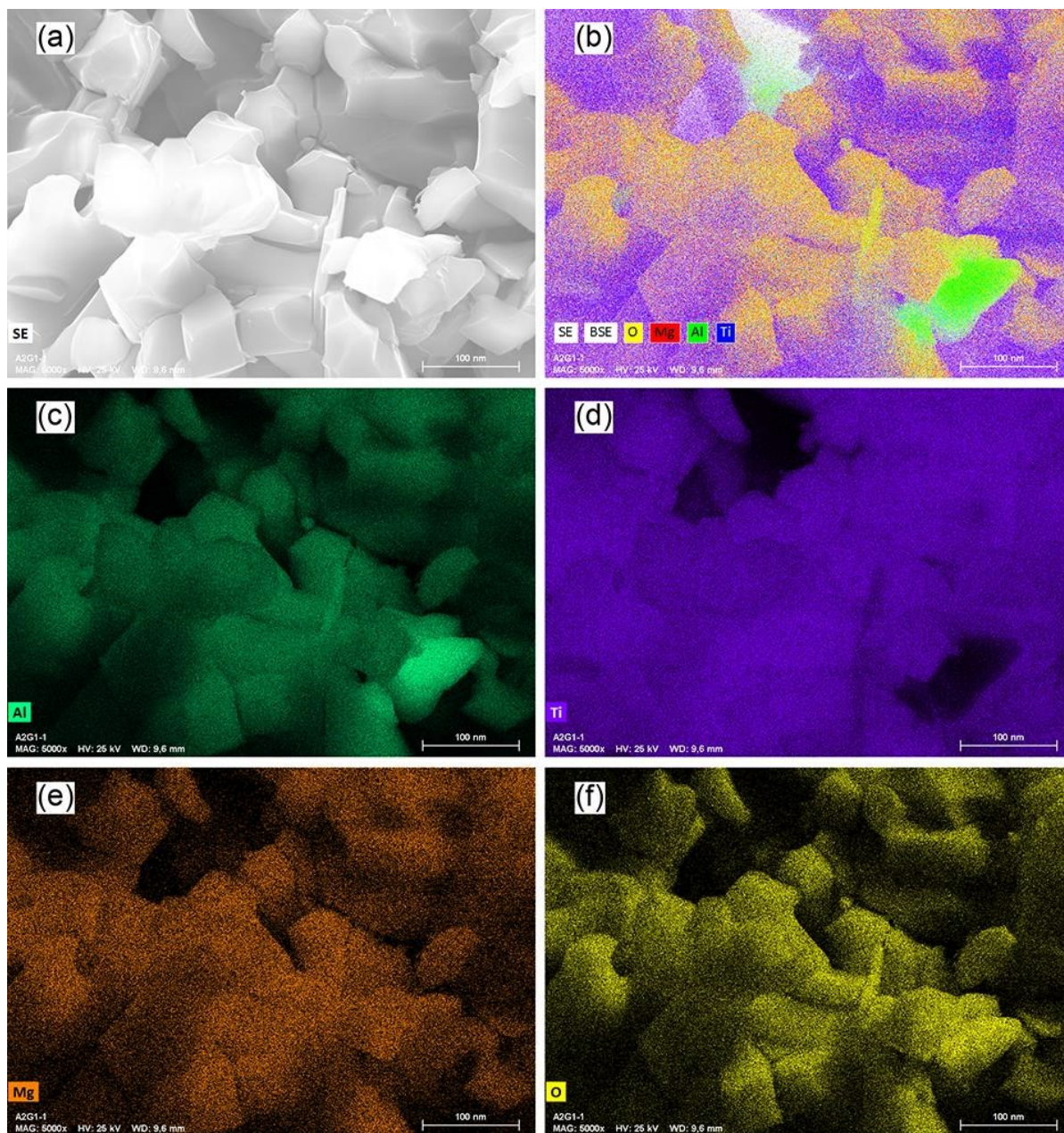
Figura 70 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição AT, TSS-G1.



Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando todos os elementos
 - c) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Al
 - d) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Ti
 - e) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Mg
 - f) Amostra AT2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento O

Figura 71 – Mapa composicional referente à análise por EDS da amostra de composição T, TSS-G1.



Fonte: Elaboração Própria.

- Legenda:
- a) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x
 - b) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando todos os elementos
 - c) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Al
 - d) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Ti
 - e) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento Mg
 - f) Amostra T2-TSS-G1, com ampliação de 500x, identificando o elemento O

Por meio das análises dos resultados (tabela e micrografias), observa-se, para todas as amostras investigadas, uma homogeneidade na distribuição dos elementos pela amostra. As análises corroboram, também, os resultados encontrados por DRX, indicando ausência de contaminação durante as etapas de processamento; as presenças de ouro e carbono são provenientes da etapa de preparação das amostras para o MEV.

7. CONCLUSÕES

A MAE permitiu a obtenção de pós com cristalitos em escala manométrica, sem contaminações, com poucas horas de moagem, o que contribuiu para a obtenção de peças com elevada densidade a verde. Observou-se, ainda, que a tempo de 2 horas de moagem foi suficiente para propiciar uma rápida cominuição do pó, não havendo, desta forma, justificativa para fazer o uso de tempos mais elevados, em termos de custo/benefício. Sob o ponto de vista industrial, o tempo de moagem de 2 horas mostra-se interessante e viável.

Foi possível obter tialita a partir do processamento adotado, utilizando-se tanto a sinterização convencional como a técnica TSS, conforme pôde ser comprovado por meio dos difratogramas de raios X.

A partir da análise de todas as propriedades e das microestruturas obtidas pelas diferentes rotas de processamento para as composições A, AT e T, os melhores resultados foram obtidos para a composição A sinterizada através da técnica TSS, mais especificamente nas condições TSS-G1; ou seja, alta temperatura por um curto intervalo de tempo, seguida de uma temperatura mais baixa por tempo mais longo, o que gerou corpos constituídos majoritariamente por tialita e alumina, com alta densidade, baixa porosidade e elevada resistência mecânica.

Para as composições T, os resultados de PA e DA mostraram-se discrepantes, devido à formação de trincas, comprovadas através das micrografias. A sinterização convencional trouxe os resultados menos satisfatórios em termos de densificação e propriedades mecânicas, além de um microtrincamento da matriz, o que pode estar associado diretamente à decomposição eutetóide, indicando que o MgO não conseguiu evitá-la por completo. Para as amostras T, as microestruturas observadas foram heterogêneas, com elevado crescimento de grãos e porosidade, sendo a pior situação encontrada para as amostras sinterizadas convencionalmente, observando-se uma microestrutura mais compatível ao desejado para as amostras sinterizadas nas condições TSS-G1.

O mesmo ocorreu para os ensaios de compressão diametral, avaliando-se a resistência mecânica das peças obtidas: a composição A se destacou, em todas as rotas de sinterização, sendo que, para o grupo G1, os resultados foram ainda mais promissores. Cabe salientar que os valores de tensão e módulo de elasticidade

encontrados para os ensaios de compressão diametral são menores do que os de compressão axial e de flexão, uma vez que a amostra sofre o impacto de forças de tração no eixo de menor resistência.

As microestruturas com análise por EDS indicaram que os elementos químicos estão bem distribuídos nas diferentes amostras, confirmando a ausência de contaminação durante as etapas de processamento realizadas, ausência esta já anteriormente predita pela técnica de DRX.

As amostras com composição T e AT mostraram-se inferiores as de composição A, nos ensaios realizados; no entanto, ainda assim, foi possível sua obtenção. A composição AT não deve ser descartada, uma vez que, por se tratar de materiais refratários, uma certa porosidade pode ser útil na elevação da capacidade de suportar choque térmico.

Com a técnica mecânica de moagem aliada às rotas de sinterização empregadas, nota-se que não foi possível suprimir o crescimento de grãos abaixo de 2 μm , podendo se observar microtrincamento em todas as amostras.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação de técnicas mais eficientes de conformação, como a prensagem isostática, ou prensagem isostática a quente, onde ocorre a conformação e queima, simultaneamente.
- Aplicação de outras técnicas de sinterização, como a sinterização por micro-ondas, TSS por micro-ondas, e técnicas assistidas por campo.
- Testes com outros aditivos estabilizadores de fase, além do MgO.
- Construção da curva mestre de sinterização para a tialita, para poder compreender melhor como se dá a sinterização deste material.
- Ensaio de corrosão com escórias da fundição de alumínio e caracterização pós banho.
- Ensaio nas amostras com aplicação de elevada temperatura como, por exemplo, Refratariedade sob Carga (RUL), Fluência em Compressão (CIC) e Módulo de Ruptura à Quente (HMOR).

REFERÊNCIAS

ANSELMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J.E.; MUNIR, Z.A. Fundamentals investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III – Current effect on reactivity. **Materials Science and Engineering**, v 407, 24-30, 2006.

ARENAS, I. B.; GASGA, J. R. Estudio de materiales compuestos de Titanato de aluminio Al_2TiO_5 estabilizado con ilmenita $FeTiO_2$ y reforzado con Al_2O_3 y TiO_2 . **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas, v. 30, n. 2, p.210-221, 30 jul. 2010.

ARENAS, I. B.; CHO, S A. Efecto de la adición de ferrosilício $FeSi_2$ em la microestructura y estabilidad del Titanato de aluminio – Al_2TiO_5 . **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas, v. 31, n. 1, p.11-19, 15 nov. 2011.

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

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p.115-143, 2019.

BODIŁOVÁ, Katarína et al. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. **Journal of American Ceramic Society**, [s.l.], v. 90, n. 1, p.330-332, jan. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01408.x>.

BRAULIO, Mariana A. L. et al. Novel Features of Nanoscaled Particles Addition to Alumina-Magnesia Refractory Castables. **Journal of American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 9, p.2606-2610, 15 abr. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03792.x>.

BRITO, de F. I. G; MEDEIROS, K, F; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, Ano 23, Vol. 3, 2007.

BROWN, I H; IDE, B H. A dilatometer for measuring dimensional change in dental amalgam. **Journal of Physics: Scientific Instruments**, [s.l.], v. 19, n. 2, p.123-124, fev. 1986. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3735/19/2/005>.

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

CALIMAN, L.B. et al. A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere. **Methodsx**, v. 2, p.392-398, 2015.

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

CASTRO, R.H.R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2005.

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

CHAIM, R. et al. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, [s.l.], v. 107, n. 3, p.159-169, maio 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/174367508x297812>.

CHARALAMBOUS, H. et al. Flash Sintering using Controlled Current Ramp. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 3689-3693, 2018.

CHARALAMBOUS, H.; SHIKHAR, K.J. et al. Inhomogeneous reduction and its relation to grain growth of titania during flash sintering. **Scripta Materialia**, v. 155, p. 37-40, 2018.

CHEN, W. et al. Fundamentals investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II –Effect of DC pulsing on the reactivity. **Materials Science and Engineering**, v 394, 132-138, 2005.

CHEN, I.W.; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v 404, p 168-171, 2000.

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**, 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of the Two-Step Sintering in the Microstructure of Ultrafine Alumina. **Advances in Science and Technology**, [s.l.], v. 62, p.221-226, out. 2010. Trans Tech Publications.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.14669-14676, nov. 2014. Elsevier BV.

CLAESSON, B. B. Brazilian test: stress field and tensile strength of anisotropic rocks using an analytical solution. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, [S.l.], v. 39, p. 991-1004, 2002.

COELHO, A.C.V. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (Impsol) sobre hidróxidos**

e óxidos de alumínio. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2008.

COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of Nanograin Zirconia in. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 11, p.3556-3559, 28 set. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x>.

CRYSTALLOGRAPHICA Search-Match. Versão 2.1.1.1. [S. l.]: Copyright Oxford Cryosystems, 2004.

CULLITY, B. D. **X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 514 p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

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

DJAMBAZOV, S.; LEPKOVA, D.; IVANOV, I. A study of the stabilization of aluminium titanate. **Journal of Materials Science**, Sofia, v. 29, n. 1, p.2521-2525, out. 1994.

FORMIGA, Felipe Lira et al. Uso da Técnica de Dilatometria no Estudo do Efeito da Adição de Resíduo de Caulim na Massa de Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, [s.i.], v. 6, n. 13, p.1-5, dez. 2008.

GERMAN, R.M. **Sintering: Theory and Practice**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, São Paulo, v. 34, n. 1, p.657-664, 2004.

GUILLON, O. et al. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: mechanisms, materials and technology developments. **Advanced Engineering Materials**. n.7, 1-16, 2014.

GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Policristalline Materials**. United States: Iste Ltd, 2007. 384 p.

HART, L.D. **Alumina Chemicals: Science and Technology handbook**. United States: OH, 1990. 617p

HIBBELER, Russell Charles. **Resistência dos Materiais**. 7. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010. 637p.

KLUG H. P.; ALEXANDER L. E. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.

LEITE, D. W. **Obtenção do Cermet Ni-ZrO₂ por Moagem de Alta Energia**. 2010. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

LIN, F. J. T.; DEJONGHE, L. C. Initial Coarsening and Microstructural Evolution of Fast-Fired and MgO-Doped Alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 44, p. 2891-2896, 1997a.

LIN, F. J. T.; DEJONGHE, L. C. Microstructure Refinement of Sintered Alumina by Two-Step Sintering Technique. **Journal of American Ceramics Society**, v. 80, n. 10, p. 2269-2277, 1997b.

LÓH, N.j. et al. A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 11, p.12556-12572, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.

LOPES, G. L. **Tialita obtida por moagem de alta energia e sinterizada pelas técnicas convencional e assistida por corrente elétrica**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

LOPES JUNIOR, G. S. **Determinação das propriedades físicas e mecânicas de um compósito cerâmico reforçado com produtos da combustão do carvão mineral**. 2011. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

MANSUR, H. S. Técnicas de Caracterização de Materiais. In: ORÉFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, Herman Sander. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. Cap. 7. p. 1-44. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2018.

MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.M.; HAGHIGHATZADEH, M.; SADRNEZHAAD, S.K. Sintering of titânia nanoceramic: Densification and grain growth. **Ceramics International**, v. 35, p.685-691, 2009.

MICROSOFT Excel for Windows 2010. Versão 14. [S. l.]: Microsoft Corporation, 2010.

MONTOYA, C. A. **Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

MORENO, M. M. T.; BARTOLOMEU, D.; LIMA, R. H. C.. Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. **Cerâmica**, [s.l.], v.

55, n. 335, p.286-295, set. 2009. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132009000300008>.

OLIVEIRA, E. E. de M. **Estudo de Sinterização e Análise Microestrutural de Alumina-Carbeto de Boro ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$)**. 1995. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear, Ipen, São Paulo, 1995.

OLIVEIRA, V. G et all. Effect of the addition of refractory clay in obtaining tialite and in its physical and mechanical properties. In: 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu: S I, 2018, p. 694-704.

ORIGINPRO 8.5. Versão 8.5. [S. I.]: OriginLab Corporation, 2011.

PANDOLFELLI, V. C.; VARELLA, J. A.; LONGO, E. Formação de titanato de alumínio por relação de estado sólido de titânia e alumina e seu reforço por zircônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 7., 1986, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: S I, 1986. p. 403 - 407.

PENA, A. L. **Dióxido de titânio para aplicação em células solares**. 2015. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei, 2015.

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

RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C. Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p.1941-1965, jul. 2011.

ROSÁRIO, D. C. C. do. **Estudo da Influência dos Íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SANTOS, H. M. M. **Dureza Vickers do Alumínio AA1050 a Elevadas Velocidades de Deformação**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2015.

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

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

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

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

SOUSA, B.b. de; BIELEFELDT, W.v.; BRAGANÇA, S.r.. Corrosion of refractory alumina plates used in the sliding gate system of steelmaking ladle: Chemical experiment. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 3, p.3298-3305, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.166>.

SOUZA, A. M. **Sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina**. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

SPANHOLI, Al. P. **Projeto de um Moinho de Alta Energia**. 2016. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

STAFFA, L. H. **Produção de Al_2TiO_5 com elevada densidade e resistência mecânica**. Relatório técnico. UFSCar, DEMa, 2011.

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

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Revista Matéria**, Porto Alegre, v. 15, n. 1, p.88-95, 2010.

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

WANG, X. H.; CHEN, P. L.; CHEN, I. W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, $I.Y_2O_3$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 89, p. 431-437, 2006

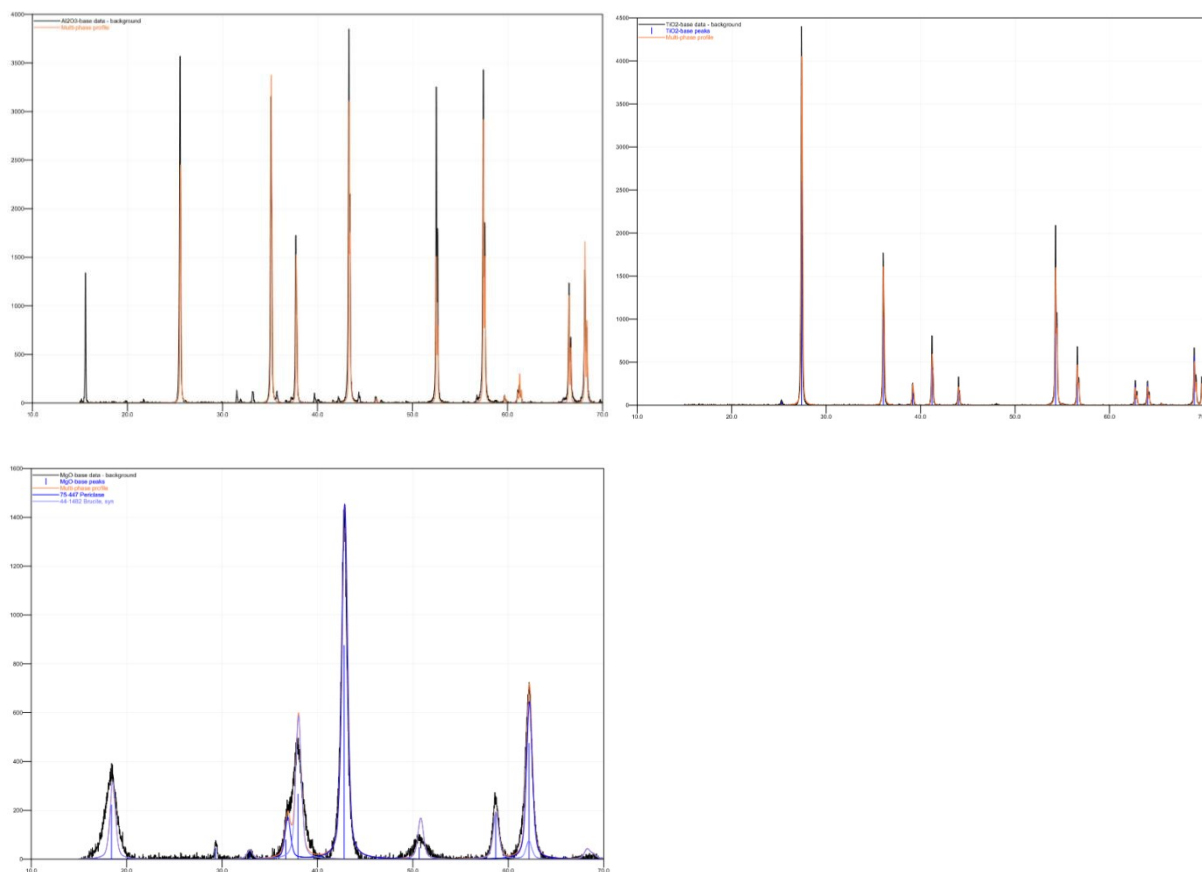
XIAOBO, C.; SAMUEL, S. M.; Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

YU, M. et al. Review of *flash sintering*: materials, mechanisms and modelling. **Advances in Applied Ceramics**, [s.l.], v. 116, n. 1, p.24-60, 9 dez. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051>.

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

APÊNDICE A – Difratomogramas das matérias primas.

Figura 72 – Difrátograma das matérias primas a) Al_2O_3 , b) TiO_2 e c) MgO . Obtidas pelo *software* Search-Match.

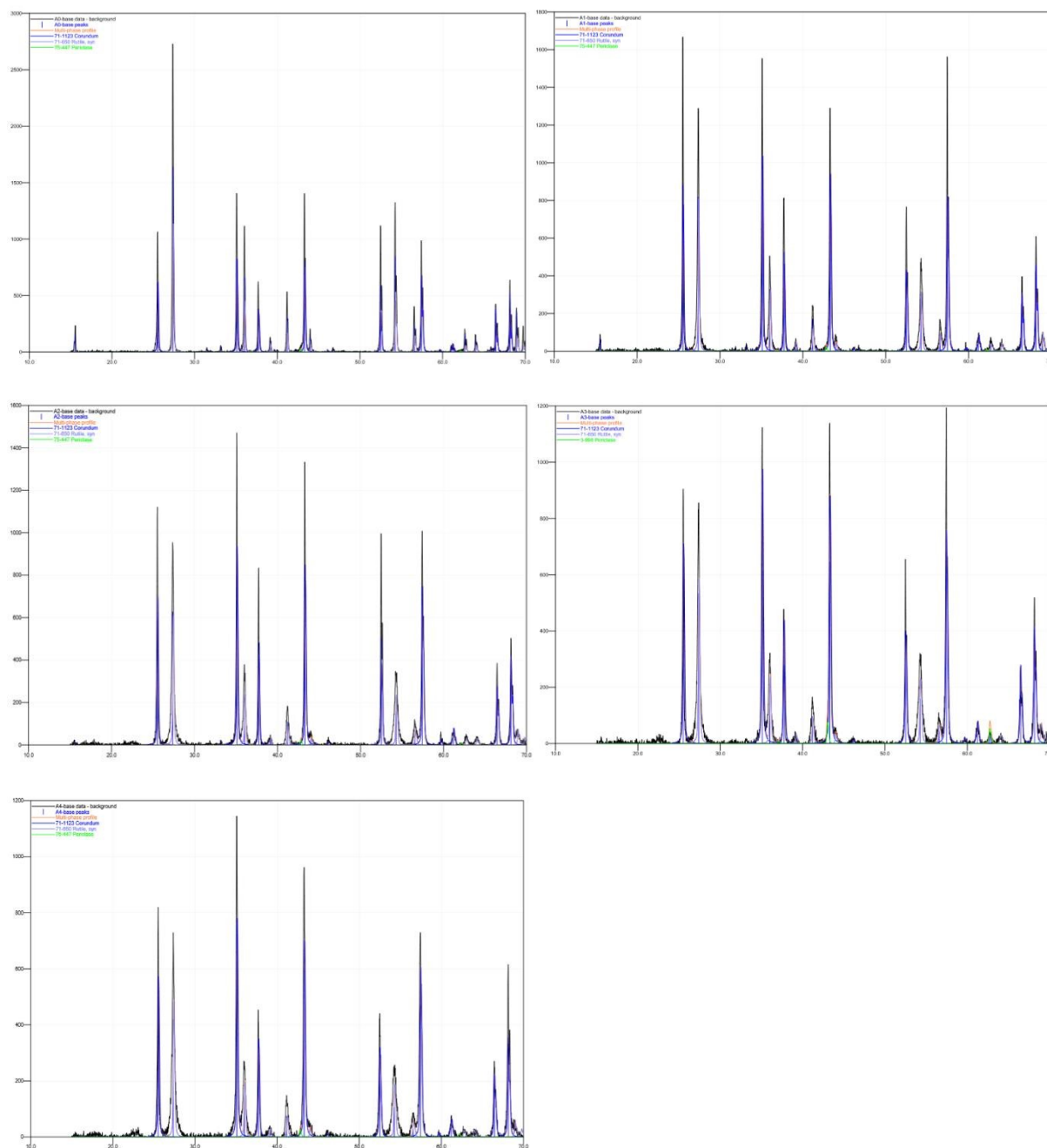


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) Al_2O_3
b) TiO_2
c) MgO .

APÊNDICE B – Difratomogramas dos pós obtidos através de MAE.

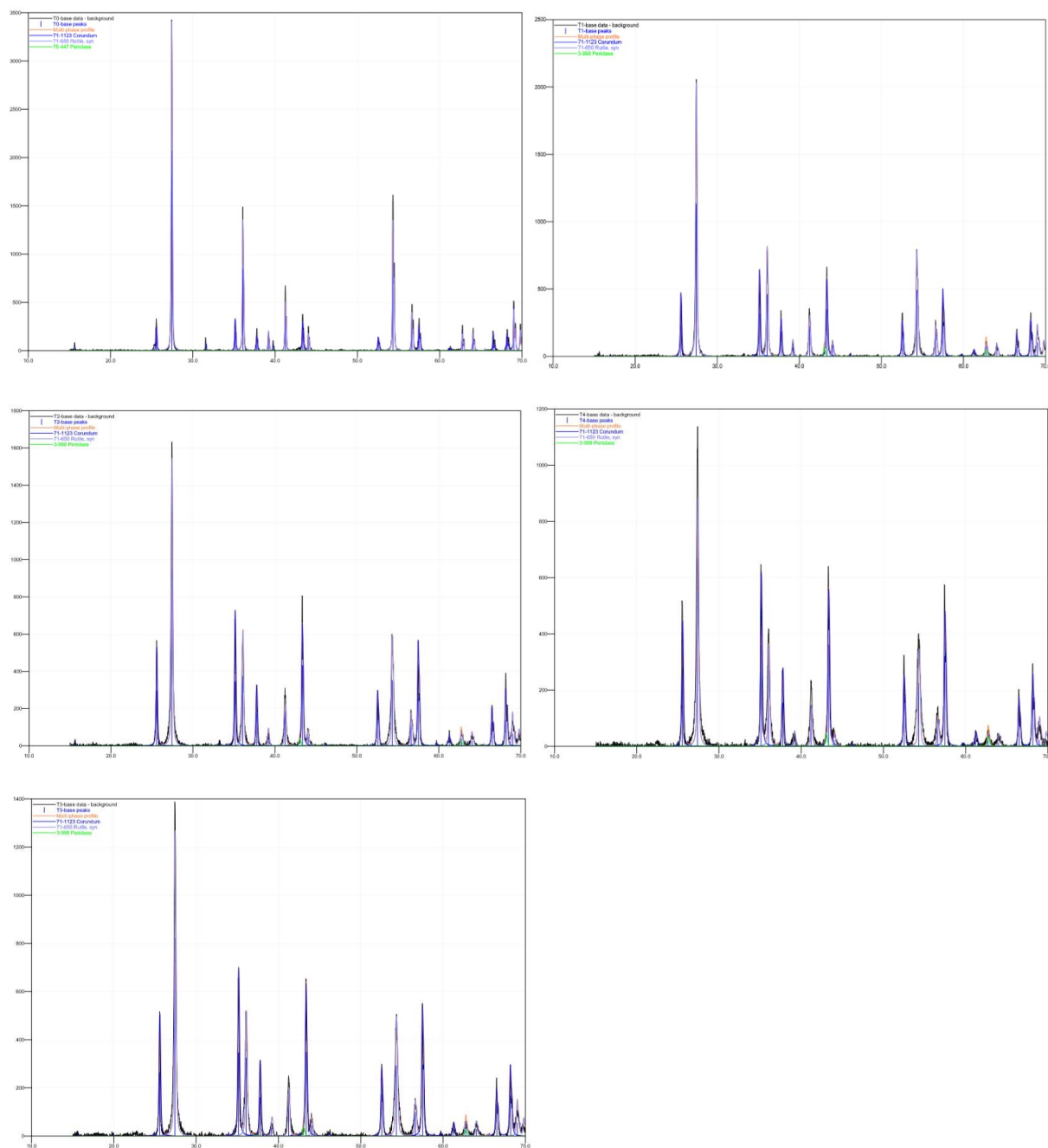
Figura 73 – Difrátograma dos pós. Obtidas pelo *software* Search-Match.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) A0
b) A1
c) A2
d) A3
e) A4

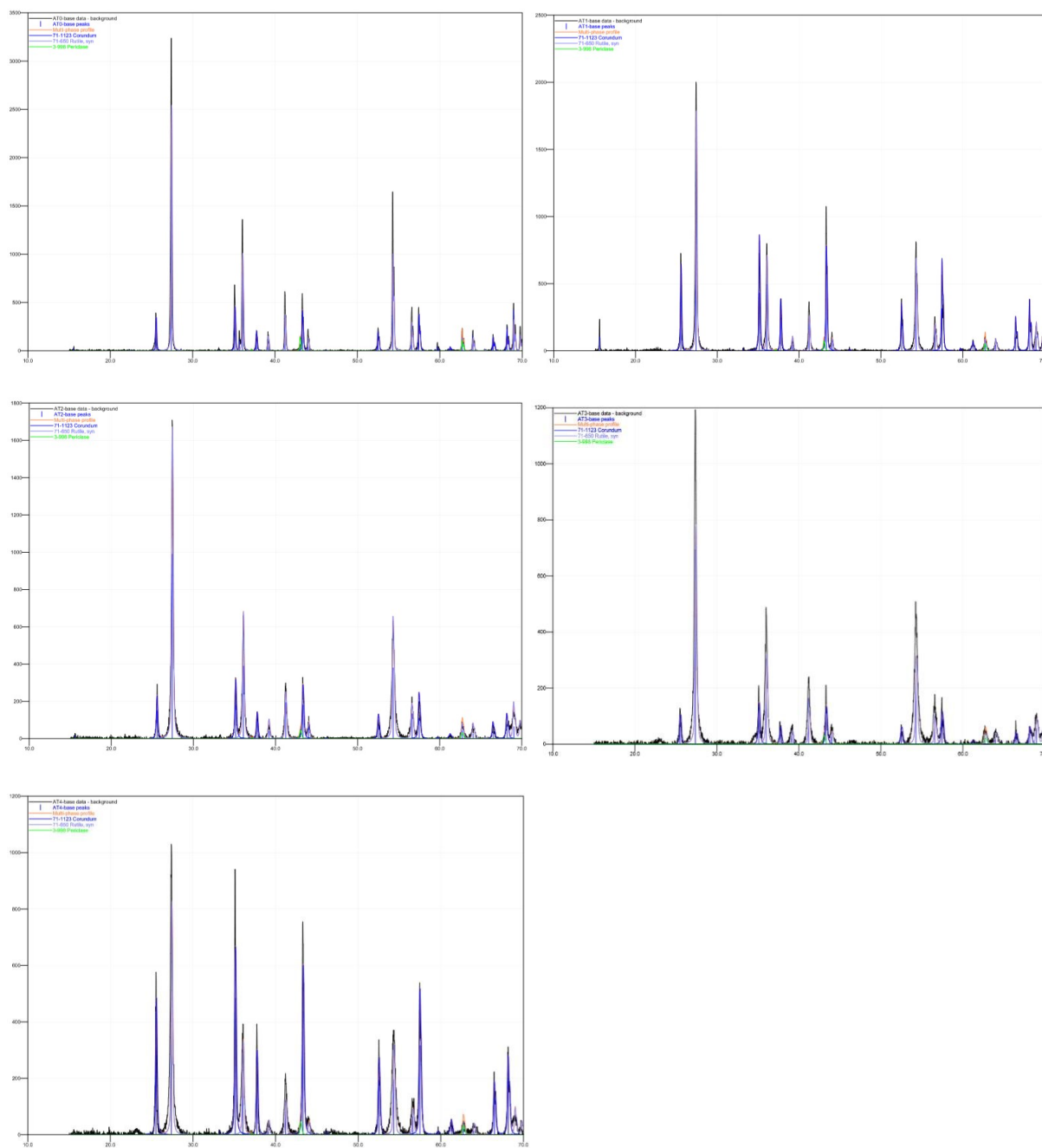
Figura 74 – Difratograma dos pós. Obtidas pelo *software* Search-Match.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) T0
b) T1
c) T2
d) T3
e) T4

Figura 75 – Difratoograma dos pós. Obtidas pelo *software* Search-Match.

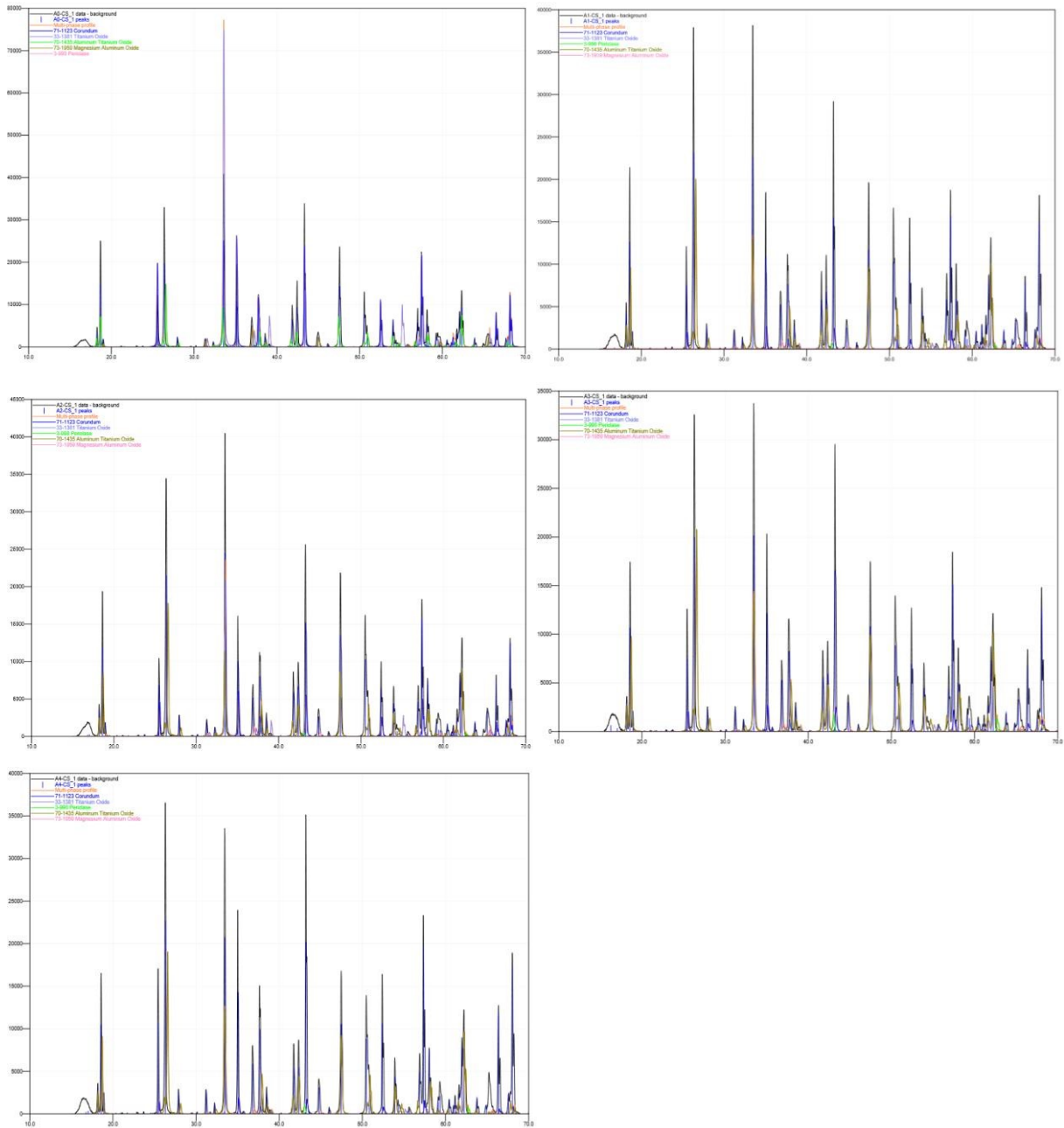


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) AT0
b) AT1
c) AT2
d) AT3
e) AT4

APÊNDICE C – Difratomogramas das peças sinterizadas pela rota convencional.

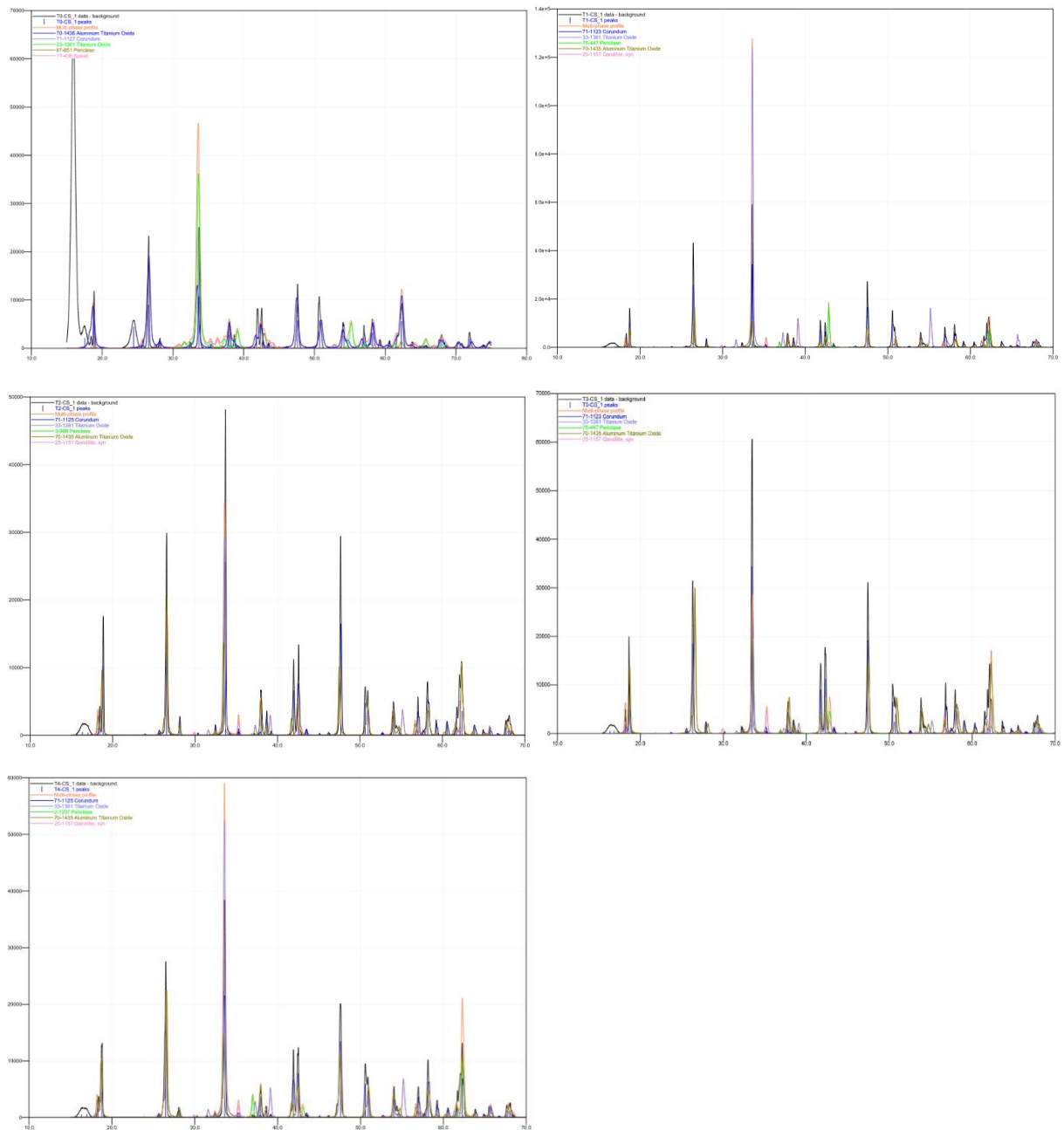
Figura 76 – Difratograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo *software* Search-Match.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) A0-CS
b) A1-CS
c) A2-CS
d) A3-CS
e) A4-CS

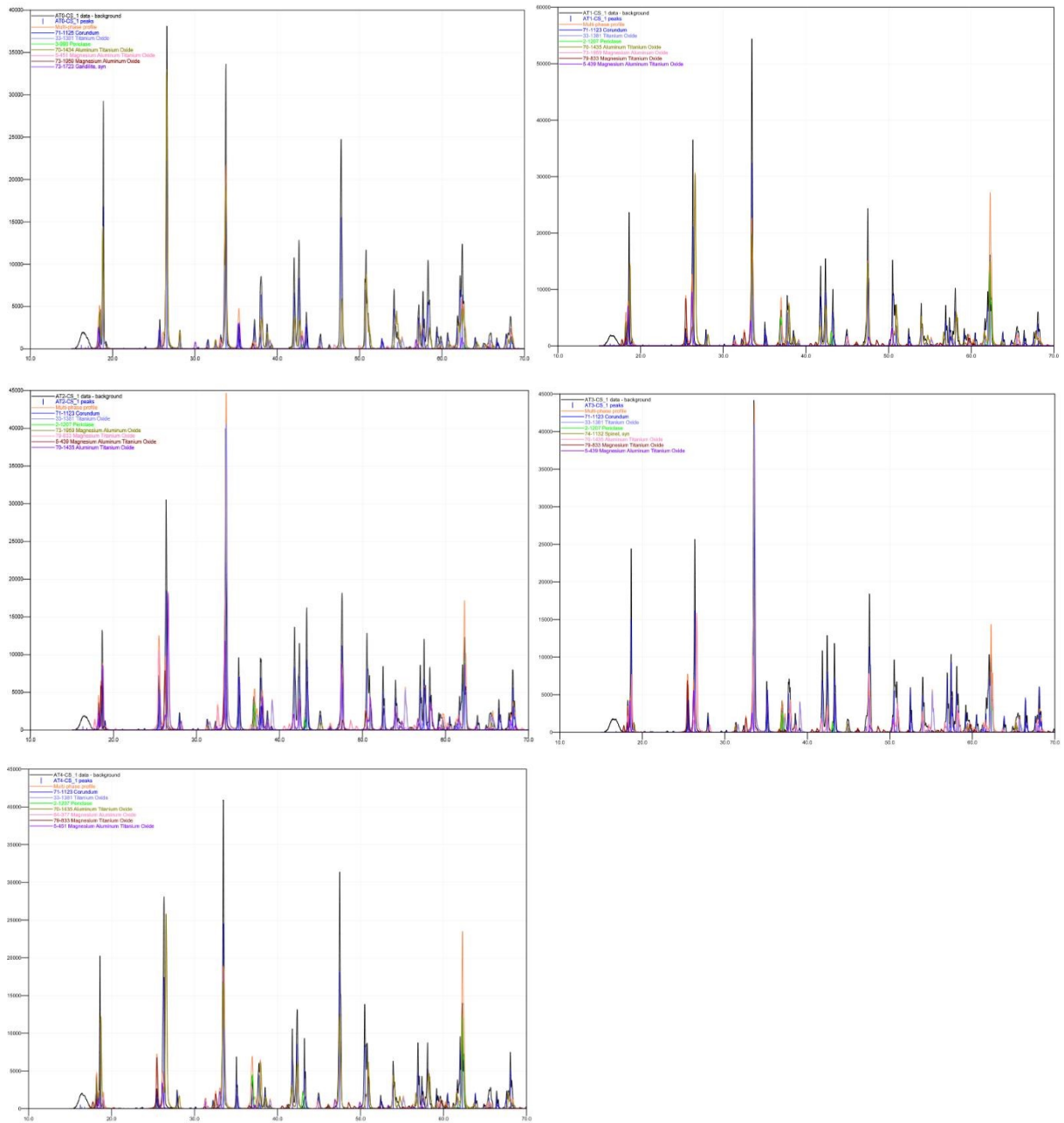
Figura 77 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo *software* Search-Match.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) T0-CS
b) T1-CS
c) T2-CS
d) T3-CS
e) T4-CS

Figura 78 – Difratoograma das peças sinterizadas pela rota convencional. Obtidas pelo *software* Search-Match.

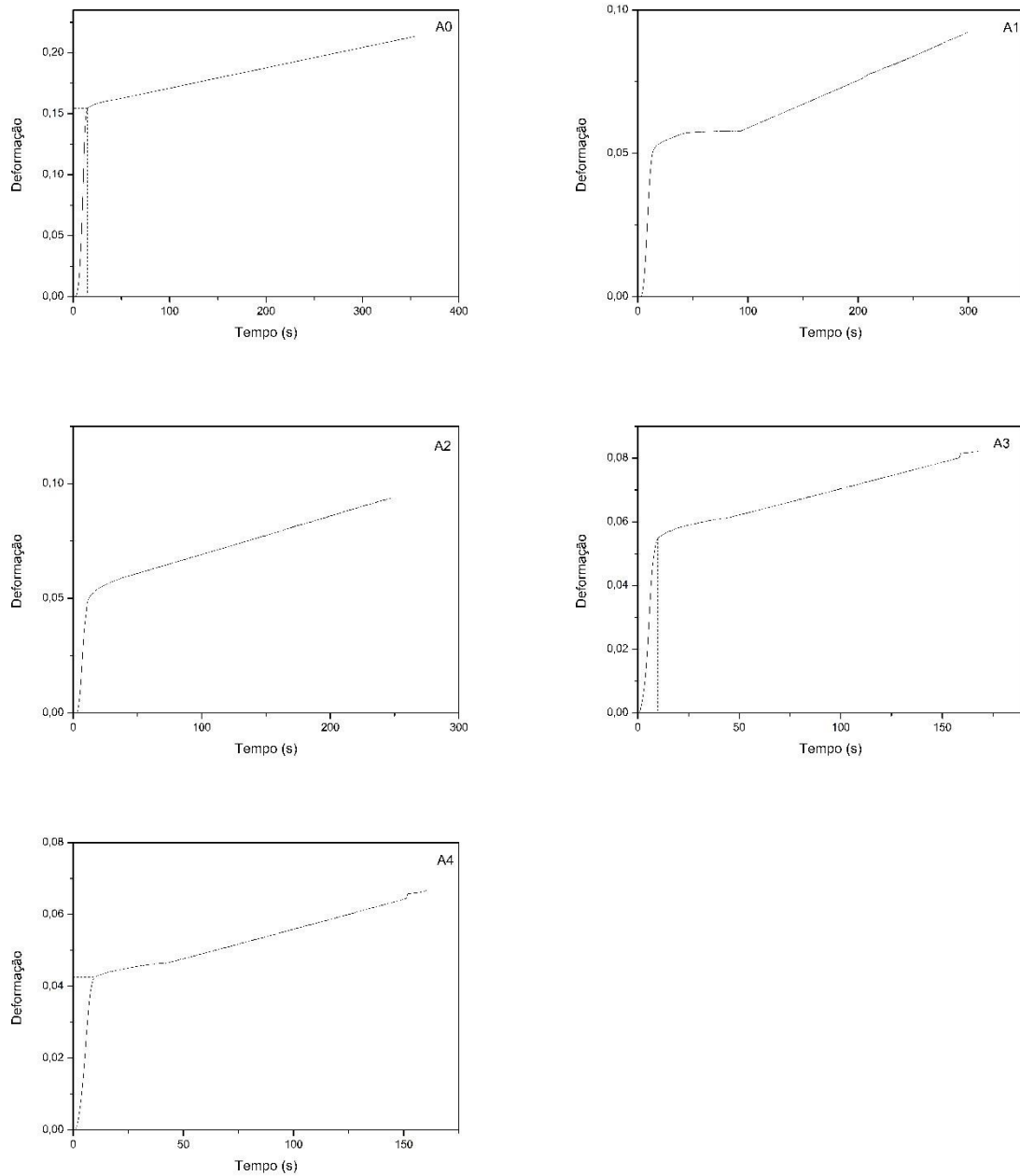


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) AT0-CS
b) AT1-CS
c) AT2-CS
d) AT3-CS
e) AT4-CS

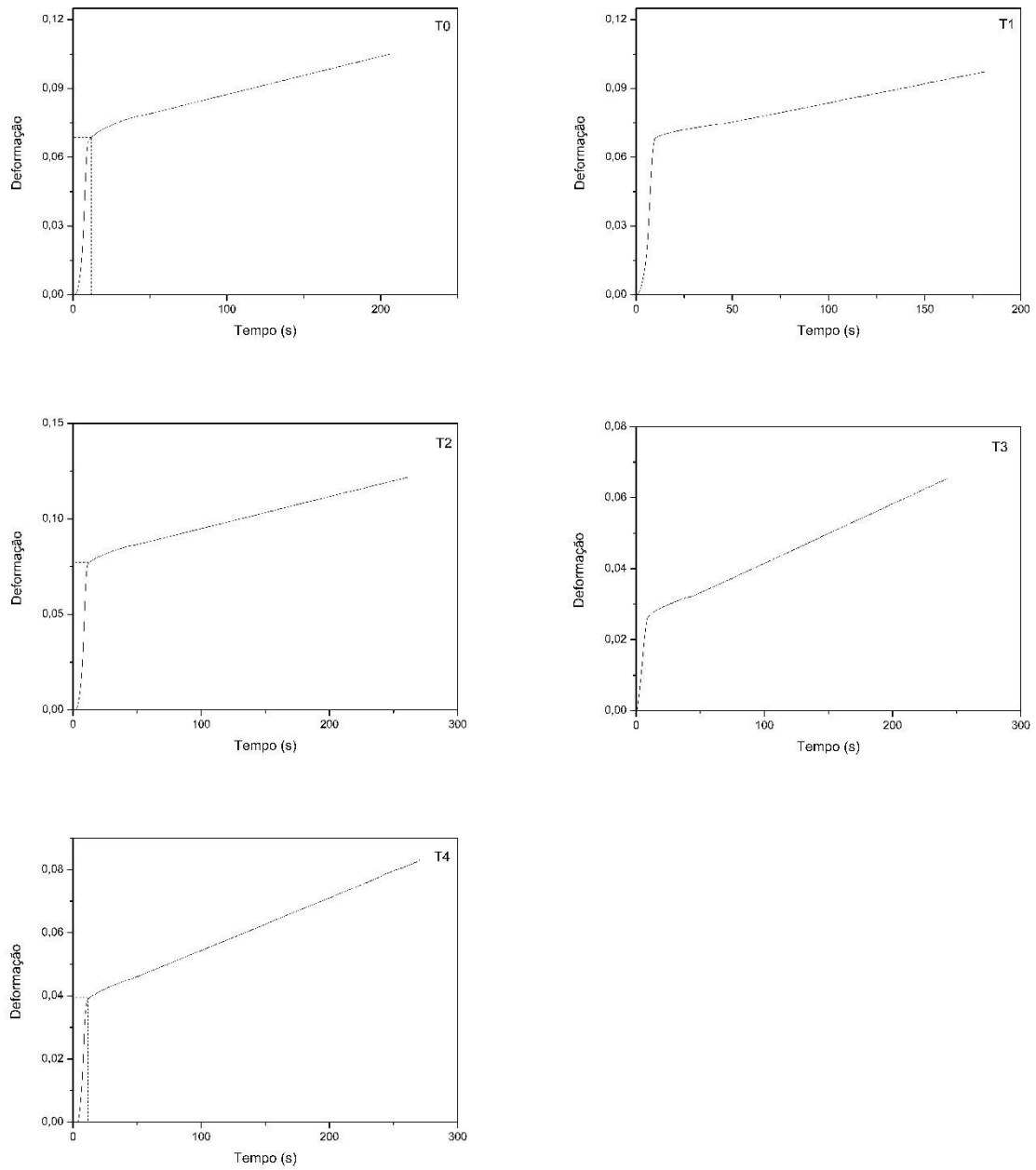
APÊNDICE D – Diagramas deformação *versus* tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.

Figura 79 – Diagrama deformação *versus* tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.



Fonte: Elaboração Própria.

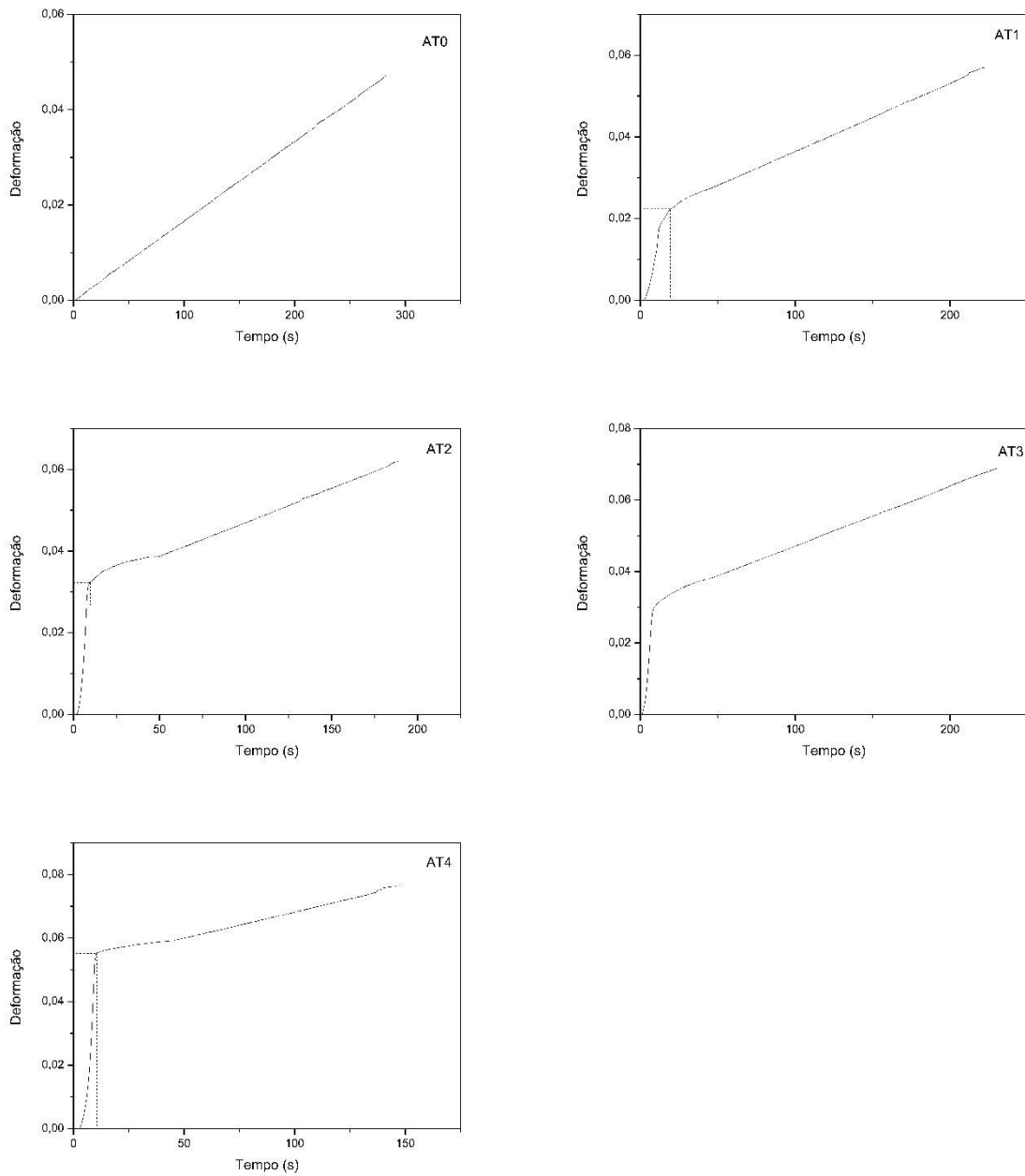
Legenda: a) A0-CS
b) A1-CS
c) A2-CS
d) A3-CS
e) A4-CS.

Figura 80 – Diagrama deformação *versus* tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.

Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) T0-CS
b) T1-CS
c) T2-CS
d) T3-CS
e) T4-CS.

Figura 81 – Diagrama deformação *versus* tempo das peças sinterizadas pela rota convencional.

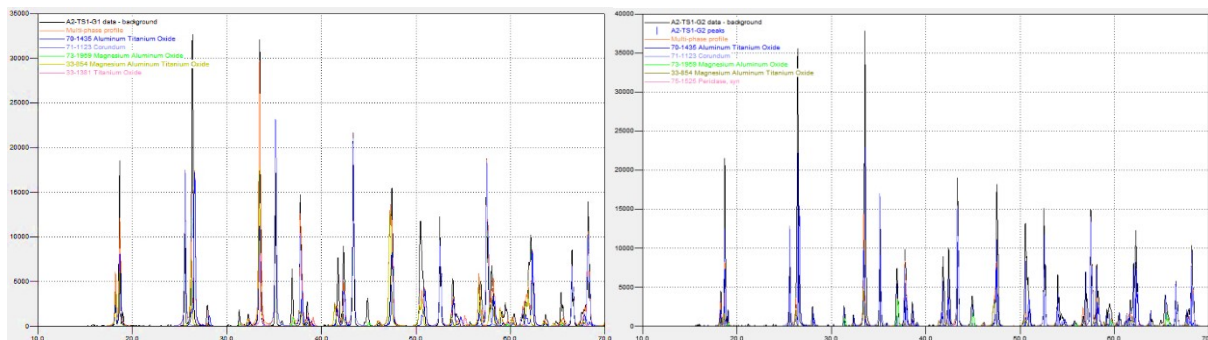


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) AT0-CS
 b) AT1-CS
 c) AT2-CS
 d) AT3-CS
 e) AT4-CS.

APÊNDICE E – Difratomogramas das peças sinterizadas por *two-steps sintering*.

Figura 82 – Difratomograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering*. Obtidas pelo software Search-Match.

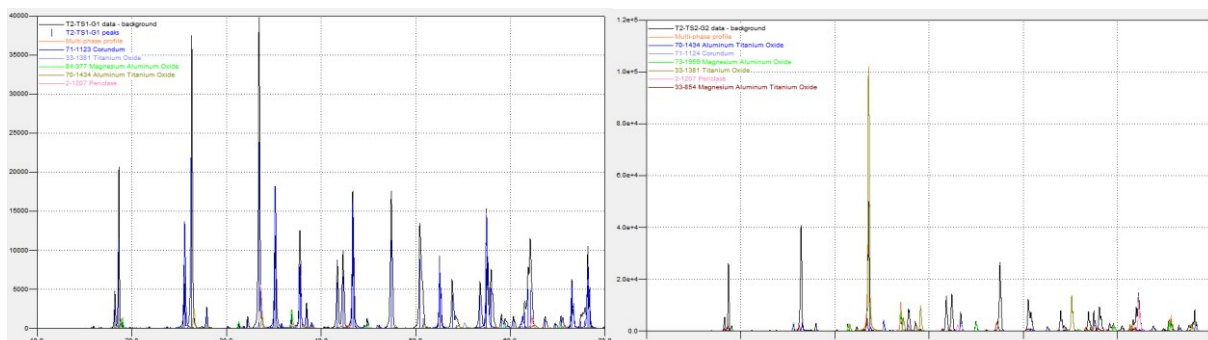


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) A2-G1

b) A2-G2

Figura 83 – Difratomograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering*. Obtidas pelo software Search-Match.

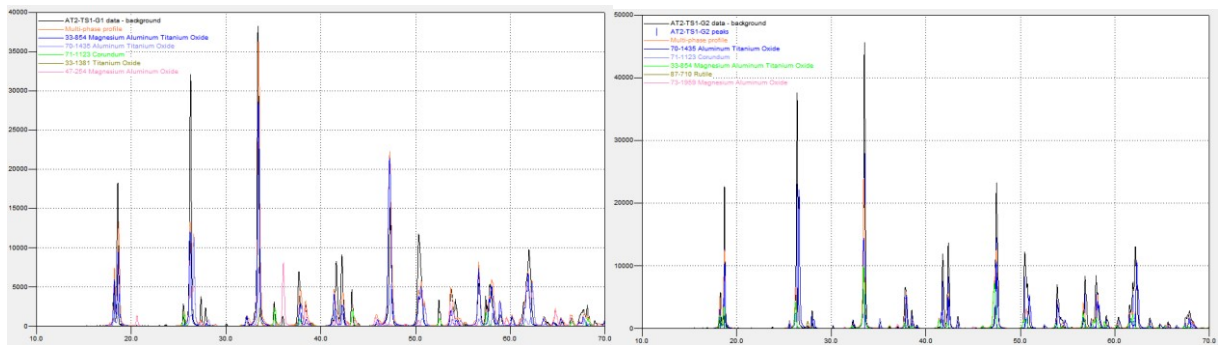


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) T2-G1

b) T2-G2

Figura 84 – Difratoograma das peças sinterizadas por *two-steps sintering*. Obtidas pelo software Search-Match.

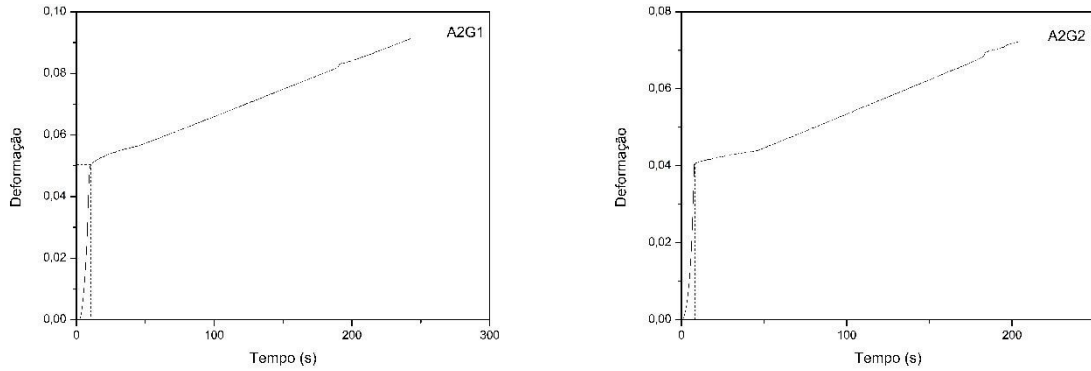


Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) AT2-G1
b) AT2-G2

APÊNDICE F – Diagramas deformação *versus* tempo das peças sinterizadas por *two-steps sintering*.

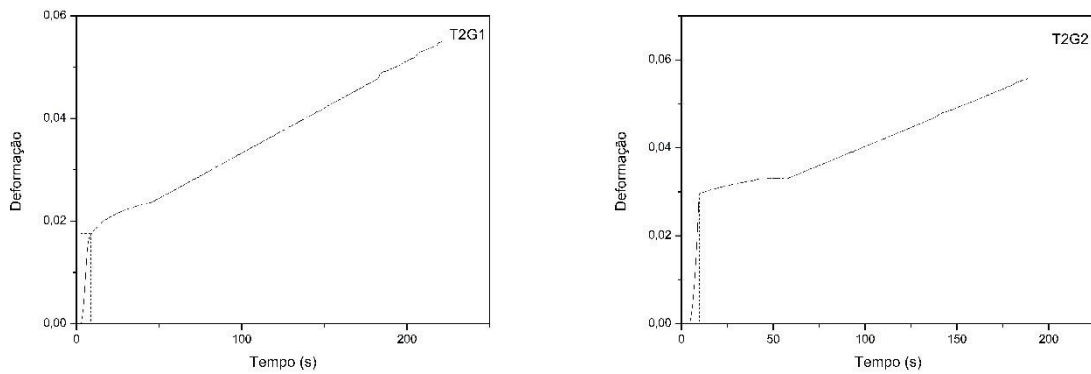
Figura 85 – Diagrama deformação *versus* tempo das peças sinterizadas por *two-steps sintering*.



Fonte: Elaboração Própria.

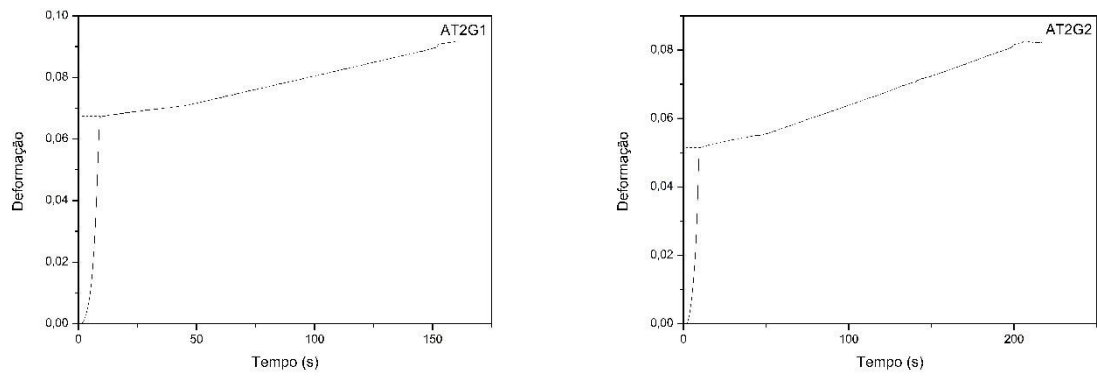
Legenda: a) A2-G1
b) A2-G2.

Figura 86 – Diagrama deformação *versus* tempo das peças sinterizadas por *two-steps sintering*.



Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) T2-G1
b) T2-G2.

Figura 87 – Diagrama deformação versus tempo das peças sinterizadas por *two-steps sintering*.

Fonte: Elaboração Própria.

Legenda: a) AT2-G1
b) AT2-G2.