

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**OBTENÇÃO DE TIALITA ATRAVÉS DA PREPARAÇÃO DE PÓS POR SOL-GEL
COM O AUXÍLIO DA ASPERSÃO POR PLASMA**

Por

Rubens Camaratta

Engenheiro de Materiais

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**OBTENÇÃO DE TIALITA ATRAVÉS DA PREPARAÇÃO DE PÓS POR SOL-GEL
COM O AUXÍLIO DA ASPERSÃO POR PLASMA**

Rubens Camaratta

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para exame de qualificação de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Eleani Maria da Costa – PUC-RS

Prof. Dr. Wilson Acchar - UFRN

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger - UniPampa

Coordenador do PPGEM:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre

2007

*Dedico a
minha avó Elma Camaratta
pelo apoio em toda minha vida e por
ensinar-me que somente pondo amor no que se faz,
se consegue os melhores resultados*

"Nunca andes pelo caminho traçado, pois ele conduz somente
onde outros já foram." (Alexander Graham Bell)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha sincera homenagem:

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS – LACER, na pessoa do Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela excelente orientação, oportunidade, apoio total, amizade e dedicação demonstradas durante o período de desenvolvimento deste trabalho, assim como pelos seis anos de convivência e aprendizado contínuo.

Ao Professor Dr. Saulo Roca Bragança pela co-orientação, amizade e ao aprendizado.

Ao professor João Marcos Hohemberger pelos ensinamentos e pela grande ajuda na discussão dos resultados.

Em especial aos excelentes bolsistas de iniciação científica, Luciana Stein, Cibele Halmenschlager, Bruna Gruber, Cynthia Thompson, Andrei Locatelli, Ramaugusto Vieira, Mário Ballvé Prates, Felipe Oliveira Horle e Gabriel Guedes.

Aos amigos e colegas de trabalho, André Zimmer, Andrea Pokorny, Álvaro Nievesberg, Antônio Takimi, Caio Marques, Daniela Villanova, Felipe Sánchez, Felipe Nobre, Hélio Lengler, Hugo Alves, José Luís Iserhard, Juliane Vicenze, Leonardo Ladeira, Márcio Lima, Margarete Golçalves, Maria Ercília, Mônica Jung, Rafael Trommer, Renato Bonadiman, Ricardo Thomé, Tania Basegio, e a todos os demais colegas, amigos e parceiros não citados, que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, expresso a minha profunda gratidão.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública, gratuita e de qualidade, assim como todos os professores do PPGEM pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas;

À CAPES, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho;

E principalmente aos meus pais José Carlos Camaratta e Varna Regina Cortezia Camaratta, meu irmão Douglas Camaratta e minha namorada Karine Vanessa Pérez por toda compreensão, apoio e motivação transmitidos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral:.....	5
2.2 Objetivos específicos:.....	5
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	6
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 Titanato de Alumínio.....	7
4.1.1 Aplicações.....	8
4.1.2 Decomposição.....	8
4.1.3 Microtrincamento.....	9
4.2 Síntese de óxidos mistos.....	11
4.2.1 Precipitação em emulsão.....	12
4.2.2 Síntese hidrotérmica.....	12
4.2.3 Métodos sol-gel.....	12
4.2.4 Método aerosol.....	13
4.2.5 Géis de citratos (método Pechini).....	13
4.2.6 Síntese por combustão em baixas temperaturas.....	13
4.3 Sol-gel.....	13
4.3.1 Vantagens e desvantagens do método sol-gel.....	14
4.3.2 Etapas do processo sol-gel.....	15
4.3.3 Hidrólise de íons metálicos.....	17
4.3.4 Síntese de titanato de alumínio pelo processo sol-gel.....	17
4.4 Aspersão por chama plásmica.....	19
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
5.1 Materiais.....	22
5.2 Métodos.....	23
5.2.1 Obtenção dos pós.....	23
5.2.2 Tratamento térmico.....	23
5.2.2.1 Calcinação.....	23

5.2.2.2	Aspersão térmica	24
5.2.3	Caracterização.....	25
5.2.3.1	Análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).....	25
5.2.3.2	Análise da Composição cristalográfica.....	25
5.2.3.3	Análise granulométrica.....	25
5.2.3.4	Análise por microscópio de varredura (MEV).....	25
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1	Obtenção dos pós	26
6.2	Tratamento Térmico.....	31
6.2.1	Calcinação.....	31
6.2.2	Aspersão a plasma	39
6.2.3	Granulometria.....	42
6.2.4	Morfologia e homogeneidade.....	44
7	CONCLUSÕES.....	47
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
9	BIBLIOGRAFIA.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Relação dos fatores que afetam as propriedades dos revestimentos (SCHWIER e BECZKOWIAK, 1991).....	3
Figura 4.1: Estrutura cristalina do titanato de alumínio. Página: (http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?PSEUDOBROOKITE+3789), acessado em 14/05/2007.....	7
Figura 4.2: Aplicações do titanato de alumínio. a) ferramentas para a fundição de metais não ferrosos. b) Tubos dosadores e hastes alimentadoras. c) tubo de distribuição. Páginas: (http://www.agcc.jp/2005/en/material/06_07.html), (http://www.designinsite.dk/htmsider/k1030.htm) (http://www.morganmms.com/default.aspx?p=foual) acessadas em 14/05/2007.....	8
Figura 4.3: Diagrama de fases $TiO_2 - Al_2O_3$, proposto por Goldberg em 1968 (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2005).....	9
Figura 4.4: Micrografia típica de titanato de alumínio sem a presença de aditivos mostrando: (a) as regiões claras de titânia não reagida; (b) regiões escuras de alumina não reagida e (c) matriz de titanato de alumínio com microtrincas (ARENAS e GIL, 2003).	10
Figura 4.5: Formação de densidades variáveis no processo sol-gel (BERNT, 2004).	16
Figura 4.6: Diagrama esquemático do processo de aspersão por plasma. Página: http://www.faculty.rsu.edu/~clayton/kalivas/paper.htm , acessada em 04/07/2007.	19
Figura 4.7: Diagrama esquemático da formação das lamelas pelos <i>splats</i> . Página: (http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm) acessado em 14/05/2007.	21
Figura 5.1: Fluxograma detalhado das etapas da metodologia adotada neste trabalho. Solventes AE= álcool etílico, EG= etilenoglicol e HO= água.	22
Figura 5.2: Esquema do aparelho de plasma <i>spray</i> utilizado para a obtenção dos revestimentos cerâmicos. (1) Tubo de gás hélio (formação do plasma); (2) Tubos de gás argônio (carregador); (3) Bomba d'água (refrigeração da pistola); (4) Pistola; (5) painel de controle; (6) Retificador de corrente; (7) Transformador; (8) Alimentador do pó de aspersão; (9) Injeção do pó na pistola.	24
Figura 5.3: Aspersão térmica de pós obtidos por sol-gel: a) sobre um substrato metálico; b) sobre uma superfície de água.	24
Figura 6.1: Perda de massa do gel, obtido a partir de diferentes solventes, na etapa de secagem em câmara de infravermelho.	27
Figura 6.2: Difratogramas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após secagem, apresentando as fases cristalinas salomoniaco e nitramita.	28
Figura 6.3: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando álcool etílico como solvente.	28
Figura 6.4: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando etilenoglicol como solvente.	29
Figura 6.5: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando água destilada como solvente.	29

Figura 6.6: Comparação das análises de ATD dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.	30
Figura 6.7: Pós obtidos no processo sol-gel, após calcinação em 400°C por 6 horas. AE= solvente álcool etílico; HO= solvente água destilada e EG= solvente etilenoglicol.....	31
Figura 6.8: Difratoogramas após calcinação a 400°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	32
Figura 6.9: Difratoogramas após calcinação a 600°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	33
Figura 6.10: Difratoogramas após calcinação a 800°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	34
Figura 6.11: Difratoogramas após calcinação a 900°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	34
Figura 6.12: Difratoogramas após calcinação a 1000°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	35
Figura 6.13: Difratoogramas após calcinação a 1100°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	36
Figura 6.14: Difração de raios X após calcinação a 1200°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	37
Figura 6.15: Difração de raios X após calcinação a 1300°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	38
Figura 6.16: Difração de raios X após calcinação a 1400°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	38
Figura 6.17: <i>splat</i> individual formado pela aspensão do pó AE.	40
Figura 6.18: Difração de raios X após calcinação a 600°C por 6 horas e aspensão térmica via plasma em substrato metálico dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	40
Figura 6.19: Difração de raios X após calcinação a 600°C por 6 horas e aspensão térmica via plasma em água dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.	41
Figura 6.20: Distribuição granulométrica dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C.....	42

Figura 6.21: Distribuição granulométrica dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C, desagregadas parcialmente em almofariz, preparados para aspersão térmica.	43
Figura 6.22: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando etilenoglicol (EG) como solvente, após calcinação a 600°C.....	44
Figura 6.23: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO) como solvente, após calcinação a 600°C.....	44
Figura 6.24: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C.....	45
Figura 6.25: Proporção atômica de Al/Ti obtida por EDS para todas as amostras calcinadas a 600°C, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Classificação dos métodos de preparo de pós cerâmicos (ZHANG, 2004).	11
Tabela 6.1: Rendimentos dos pós em relação à massa calcinada e a quantidade teórica.....	31
Tabela 6.3: Fases cristalográficas presentes após calcinação a diferentes temperaturas por 6 horas de patamar dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.	39
Tabela 6.4: Distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 600°C. T_m = tamanho médio das partículas; D_{10} = 10% das partículas possuem até este diâmetro; D_{50} = 50% das partículas possuem até este valor. D_{90} = 90% das partículas possuem até este valor. Valores em μm	43
Tabela 6.5: Distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 600°C e parcialmente desagregadas em almofariz. T_m = tamanho médio das partículas; D_{10} = 10% das partículas possuem até este diâmetro; D_{50} = 50% das partículas possuem até este valor. D_{90} = 90% das partículas possuem até este valor. Valores em μm	43

LISTA DE ABREVIACOES

ATD – Análise termodiferencial;

ATG – Análise termogravimétrica;

DRX – Difro de raios X;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

HO - P preparado por sol-gel utilizando água destilada como solvente;

AE - P preparado por sol-gel utilizando álcool etílico como solvente;

EG - P preparado por sol-gel utilizando etilenoglicol como solvente;

EDS – Sonda de dispersão de energia.

GLOSSÁRIO E SÍMBOLOS

1. *Splat* – Lamela formada pela partícula aspergida quando colide com o substrato.
2. *Intrasplats* – Região entre *splats*.
3. *Spray roasting* – Atomização de partículas através da aspensão de soluções com sais diluídos em uma câmara aquecida
4. *Sol* – Termo usado para a dispersão coloidal que contém partículas menores que cerca de 150 nm (0,15 μ m), antes de ocorrer a geleificação.
5. *Gel* – Termo usado para designar a rede tridimensional formada após a geleificação do sol através das reações de condensação.
6. *Freezedrying* – Processo de desidratação que permite a retirada do solvente sem ser necessária altas temperaturas

RESUMO

O objetivo desta dissertação foi estudar a produção de pós de titanato de alumínio – tialita – pelo processo sol-gel associado à aspersão térmica por plasma. Foram investigados 3 tipos de solventes (etilenoglicol, álcool etílico e água) para a obtenção de um pó com características adequadas para a aplicação por aspersão térmica a plasma.

Os pós foram preparados por co-precipitação de sais inorgânicos de titânio e alumínio através da desestabilização das soluções com uma base forte. Os produtos obtidos foram então secos, calcinados em diferentes temperaturas, observando a evolução das fases. Alternativamente, pós pré-calcinados foram submetidos à aspersão térmica a plasma contra um recipiente com água, e contra um substrato de aço baixo carbono, proporcionando um resfriamento rápido.

Os pós obtidos foram caracterizados por análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG), análise granulométrica por difração de *laser*, análise da evolução de fases em função da temperatura de calcinação (e após aspersão térmica) por difração de raios X, análise da homogeneidade química e morfologia das partículas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio de espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

Os resultados mostraram que é possível obter, via sol-gel, matérias-primas adequadas para a formação da fase tialita após calcinação a temperaturas acima de 1300°C ou calcinando-se a cerca de 600°C e aspergindo em chama plásmica. Os diferentes solventes utilizados proporcionaram a produção de pós com diferentes morfologias e graus de homogeneidade química. Os pós apresentaram uma distribuição de titânio e alumínio na mesma partícula, sendo que a utilização de etilenoglicol como solvente levou à maior homogeneidade. Com menores taxas de aquecimento nas calcinações (150K/h), em temperaturas entre 800 e 1200°C, ocorre a segregação desses elementos com formação e crescimento de grãos de rutila e coríndon. Já com o rápido aquecimento e resfriamento, característicos da aspersão térmica por chama plásmica, a fase final preponderante é a tialita, tanto com resfriamento em água quanto no resfriamento sobre um substrato.

Palavras-chave: Titanato de alumínio, sol-gel, precursores, solvente, tialita, aspersão térmica, plasma.

ABSTRACT

This work has the purpose of studying the production of a ceramic powder of aluminum titanate – tialita – by sol-gel process associated with plasma spraying. Three kinds of solvents (ethyleneglicol, ethyl alcohol, and distilled water) were investigated in order to obtain a powder with adequate characteristics to be used as feedstock in plasma spray technique.

The powders were made by co-precipitation of inorganic salts of titanium and aluminum through destabilization of the solutions using a strong base. The products obtained were dried, calcinated at different temperatures with attention to the phase evolution. Alternately, powders pré-calcinated were submitted to plasma thermal spraying in water and in a low-carbon steel substrate, providing an intense cooling rate.

The powders obtained were characterized by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA), particle size analysis by laser diffraction, phase evaluation in function of calcinations temperature by X ray diffraction, chemical homogeneity and particle morphology using scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS).

The results showed that is possible obtain, by sol-gel, adequate feedstock to formation of tialita phase after calcinations at temperatures above 1300°C , or calcining at temperatures near 600°C followed by thermal spraying with plasma flame. The different kinds of solvents used, propitiated the production of powders with different morphologies and degrees of chemical homogeneity. With low heating rates in calcinations (150K/h), at temperatures between 800°C and 1200°C, occurs the segregation of aluminum and titanium with formation and growing of corundum and rutile phases. Since with fast heating and cooling propitiate by plasma spraying, the preponderant final phase is tialite in the substrate (water or metallic) aspersion.

Key words: Aluminum titanate, sol-gel, precursors, solvent, tialite, thermal spray, plasma

1 INTRODUÇÃO

Os desenvolvimentos recentes no campo de materiais para aplicações industriais têm exigido um controle bastante acurado da composição química e cristalográfica na microestrutura dos materiais o quê, por sua vez, tem requerido esforços contínuos para a melhoria nos métodos de preparação de precursores na obtenção de sistemas cerâmicos específicos. Assim, na definição de um método de preparação de pós, fatores como pureza, reatividade, composição, tamanho de partícula, além de aspectos econômicos, são de importância crescente (THOMAS e STEVENS, 1989).

O processamento sol-gel é uma técnica da Engenharia Química usada para a fabricação de pós cerâmicos, especialmente óxidos. O termo sol faz referência à solução inicial dos componentes químicos dos quais o pó final é eventualmente derivado. Gel é o termo usado para descrever o produto final de material cerâmico. Os métodos são baseados na mistura de soluções que permitem reações para a formação de partículas distintas. Algumas características do processo sol-gel são:

- A técnica é realizada em baixas temperaturas, via soluções químicas, com maior eficiência energética do que processos a altas temperaturas que dependem da cinética de difusão no estado sólido;
- A composição química dos pós pode ser controlada. Por exemplo, pós de múltiplos componentes podem ser produzidos. Além disso, o grau de agregação das partículas pode ser controlado.
- O processo sol-gel permite a produção de pós com uma determinada fração de tamanho de partículas e morfologia. Isso é particularmente interessante para técnicas como a de aspersão térmica, onde pós necessitam fluir em dutos nos equipamentos de aspersão, sendo esta uma característica muito desejada.

O titanato de alumínio (Al_2TiO_5 , tialita) é um composto estequiométrico de Al_2O_3 e TiO_2 , possuindo um amplo campo de aplicações devido à combinação de suas propriedades, notadamente por três dessas: dilatação térmica muito baixa ($\sim 1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), condutividade térmica igualmente baixa ($\sim 1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e um módulo de elasticidade extremamente baixo ($\sim 20 \text{ GPa}$) para os materiais cerâmicos. Na Engenharia de Superfícies, como revestimento, é

de especial interesse pela compatibilidade mecânica com alguns materiais metálicos, sendo a aspersão térmica por chama plásmica uma de suas vias de processamento.

Na aspersão térmica à plasma são obtidas temperaturas extremamente elevadas (10.000 a 30.000 K), possibilitando o depósito de materiais que em outros processos encontram uma limitação de processamento por seu elevado ponto de fusão. Devido à sua versatilidade, essa técnica de recobrimento superficial encontra as mais variadas formas de aplicações, desde na indústria aeroespacial, solucionando inúmeros problemas de Engenharia de Materiais, e até, no desenvolvimento de materiais biocompatíveis, aumentando a compatibilidade entre implantes sintéticos e o tecido humano (BERGMANN, 1992).

A Figura 1.1 apresenta um diagrama esquemático com os principais fatores que afetam as propriedades dos revestimentos obtidos pela técnica de aspersão térmica.

Revestimentos cerâmicos aspergidos por plasma têm microestrutura lamelar, consistindo-se de lamelas alongadas e achatadas com diâmetros na ordem de 100 – 200 μm e de 2 – 10 μm de espessura, formadas pela rápida solidificação. O espaço poroso compreende microporos e microtrincas de diversas formas e orientações. Normalmente, têm uma estrutura altamente anisotrópica que resulta na anisotropia de algumas propriedades do material.

O tamanho de partícula deve variar em torno de 15 a 90 μm . As partículas na forma de agulhas dificultam a fluidez, e com alta porosidade, podem aprisionar fases provocando também porosidade no revestimento (LIMA, 1995). Todo o revestimento obtido por processos convencionais de aspersão térmica contém uma porosidade na faixa de 0,025% a 50%.

Quanto mais homogêneas as partículas em suas propriedades, mais sob controle serão obtidas as propriedades finais do revestimento produzido por aspersão térmica. A distribuição granulométrica das partículas desempenha um papel importante nesse contexto. Durante sua trajetória na chama, as partículas pequenas são lançadas na periferia da chama, na zona de menor temperatura; enquanto partículas grandes não conseguem atingir um estado de alta plasticidade. Dessa forma, estas partículas não se espalham convenientemente sobre o substrato, o que favorece ao aumento de porosidade. Portanto, é de grande importância na aspersão por plasma assegurar, tanto quanto possível, que todas as partículas injetadas na corrente do plasma sejam completamente fundidas, formando um revestimento denso, homogêneo e bem aderido. No entanto, é bastante difícil obter isto na prática devido às

características intrínsecas do pó de alimentação, como granulometria, morfologia e homogeneidade química.

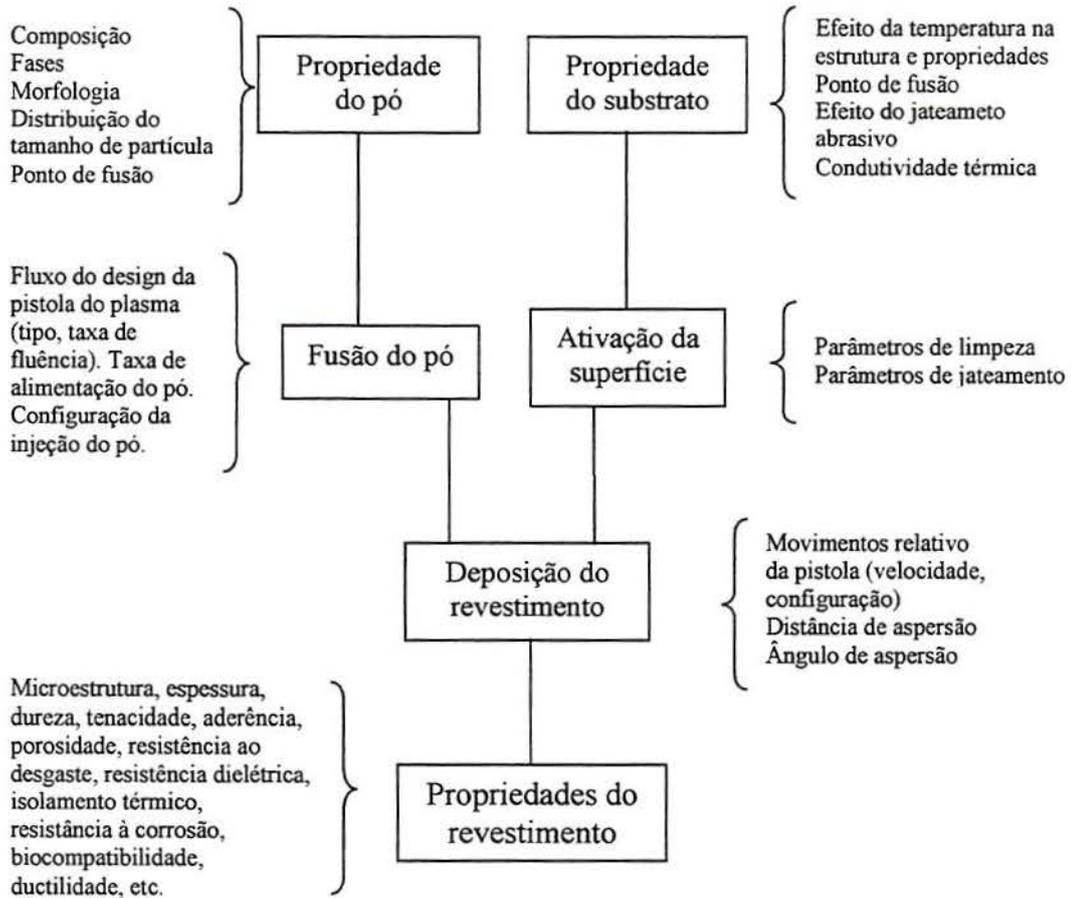


Figura 1.1: Relação dos fatores que afetam as propriedades dos revestimentos (SCHWIER e BECZKOWIAK, 1991).

Portanto, além de fatores operacionais, as propriedades dos revestimentos por aspersão térmica são funções da sua composição química, cristalográfica e de características microestruturais (como morfologia e porosidade), as quais são também determinadas pelas propriedades do pó a ser aspergido.

O método de fabricação dos pós para aspersão térmica determina o tamanho, morfologia e uniformidade química das partículas do pó. Esses fatores são diretamente correlacionados com o fluxo do pó na pistola, a injeção junto à chama e o espalhamento do pó fundido ou altamente plástico sobre a superfície do substrato. Sinterização, aglomeração e fusão são métodos de preparação desses pós (HAWTHORNE *et al.*, 1997).

Como, via de regra, os pós precursores da fase tialita possuem diferentes pontos de fusão (2050°C para a alumina e 1857°C para a titânia), a aspersão a plasma dessa mistura não proporciona um aquecimento suficiente da totalidade das partículas de alumina. Assim, partículas não fundidas colidem elasticamente com a superfície do substrato e não se prendem ao mesmo. Isto resulta em uma composição do revestimento diferente daquela do pó de alimentação (SHANMUGAVELAYUTHAN *et al.*, 2006), não formando a fase desejada que é a tialita.

A produção de pós com boa dispersão dos elementos titânio e alumínio formando tialita, aliada ao resfriamento rápido característico do processo de aspersão térmica via plasma, podem propiciar um revestimento homogêneo, com pequeno tamanho de cristalito, o que é desejável para aplicações típicas desse sistema como, por exemplo, barreiras térmicas.

A dificuldade de formação da fase tialita na aspersão de pós de misturas alumina/titânia e a possibilidade de obtenção de pós de alimentação de características adequadas para aspersão térmica via método sol-gel, constituem dois balizadores da investigação aqui proposta. Não há na literatura técnica um número de publicações significativo sobre a utilização da rota química como forma de obter a homogeneidade adequada para a formação da fase tialita no processo de aspersão por plasma.

O desenvolvimento de pós de tialita pelo processo sol-gel para aplicação na aspersão térmica a partir da definição dos precursores adequados exige uma boa compreensão dos mecanismos de reação, para o controle da relação entre parâmetros processuais e características dos pós obtidos, como grau de homogeneidade e morfologia, necessários à aspersão térmica a plasma. Nesse escopo, insere-se o presente trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral:*

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção e caracterização da fase tialita (Al_2TiO_5), obtida via sol-gel, com tratamento térmico por calcinação e aspersão por chama plásmica.

2.2 *Objetivos específicos:*

- Verificar a influência do tipo de solvente no método sol-gel, assim como o tratamento térmico utilizado para a obtenção de pós de titânia e alumina;
- Caracterizar os pós investigados quanto à formação de fases, morfologia e granulometria após processo sol-gel e após tratamento térmico (calcinação e aspersão a chama plásmica).

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

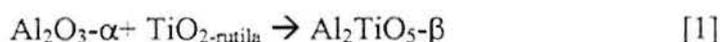
A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, pode-se destacar:

- I. Os pós são obtidos na escala laboratorial, sob condições específicas. A fabricação em outra escala que não a de laboratório estaria sujeita a diversas alterações, podendo haver divergências em relação às propriedades dos pós obtidos em laboratório;
- II. O pó obtido após a aspersão a plasma corresponde a todo o pó que passa pela chama plásmica, sendo que esta possui um gradiente de temperaturas e uma fluidodinâmica que não necessariamente impõem ao fluxo de partículas uma trajetória na região de maior temperatura da chama. Isto leva partículas que passam em regiões mais frias da chama não fundirem completamente.
- III. O rápido aquecimento e resfriamento inerentes à aspersão a plasma são condições que permitem a obtenção de tamanhos de cristalitos pequenos, porém devido às deformações de rede presente em revestimentos aspergidos e a presença de outras fases no pó aspergido em água, a medida de tamanho de cristalito por difração de raios X torna-se um método impreciso.
- IV. A formação da fase tialita em temperaturas abaixo de 1280°C ocorre devido a uma situação metaestável, sendo bastante susceptível às condições de aquecimento e resfriamento das amostras. Como as amostras são calcinadas em forno tipo mufla, o resfriamento das mesmas ocorre de maneira não controlada na atmosfera do forno. Isto pode levar à decomposição da fase metaestável tialita diretamente no resfriamento das amostras.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Titanato de Alumínio

O interesse em cerâmicas de titanato de alumínio provém primeiramente do seu baixo coeficiente volumétrico de expansão térmica ($\sim 1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) semelhante ao da sílica fundida ($\sim 0,55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Esta propriedade macroscópica é devido à expansão anisotrópica dos cristais ortorrômbicos individuais de Al_2TiO_5 (BAYER, 1971) levando a uma estrutura estável com microtrincas (CLEVELAND e BRADT, 1978) em policristais sinterizados. Abaixo de 1280°C (KATO *et al.*, 1980) o titanato de alumínio pode se decompor em Al_2O_3 e TiO_2 . Acima desta temperatura, a reação de adição [1] é possível em uma atmosfera oxidante:



A estrutura do cristal de $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ (Figura 4.1) é do tipo pseudobroquita (MOROSIN e LYNCH, 1972) com densidade teórica de $3,70 \text{ g/cm}^3$ (HOLCOMB e COFFEY, 1973). As densidades iniciais dos pós precursores são de $3,99 \text{ g/cm}^3$ para a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e $4,25 \text{ g/cm}^3$ para a $\text{TiO}_2\text{-rutila}$. Portanto, a reação [1] é acompanhada de um aumento volumétrico molar de 11%.

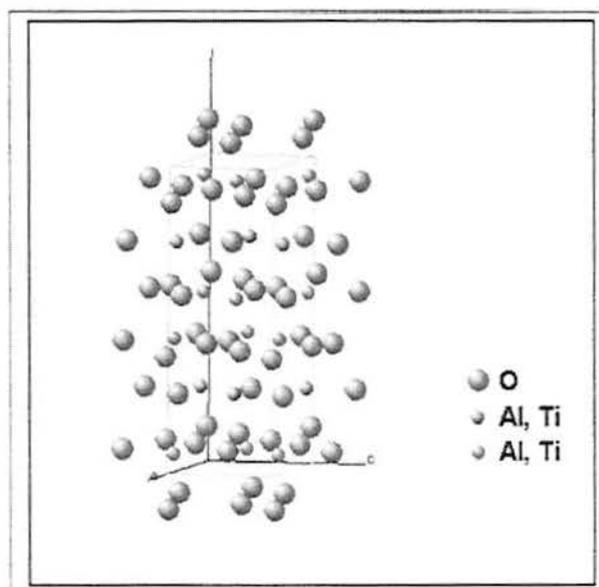


Figura 4.1: Estrutura cristalina do titanato de alumínio. Página: (http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?PSEUDOBROOKITE+3789), acessado em 14/05/2007.

Além disso, o titanato de alumínio possui um coeficiente de condutividade térmica bastante baixo (na ordem de $1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e alto ponto de fusão (1857°C) (THOMAS e STEVENS, 1989; NAGANO *et al.*, 1999; POPOVSKAYA e BOBKOVA, 2002).

4.1.1 Aplicações

As propriedades do titanato de alumínio definem aplicações como material refratário em indústrias metalúrgicas de não-ferrosos, em indústrias automotivas para aplicação em dutos de exaustão em motores ou como componentes isolantes para diminuir a perda de calor, como tubos de distribuição ou de exaustão, coroa de pistões e dutos para turbo onde ambos, isolamento térmico e resistência ao choque térmico são requeridos (PERERA e CASSIDY, 1997; THOMAS e STEVENS, 1989; HUANG *et al.*, 1998; HUANG *et al.*, 2000), ou como barreiras térmicas (BUSCAGLIA *et al.*, 1997). Além disso, sua alta resistência ao choque térmico, alta refratariedade, e boa resistência à corrosão são potencialmente vantajosos para aplicação em filtros de fuligem em motores a diesel e filtros de limpeza de gases quentes (YANO *et al.*, 1992; JUNG *et al.*, 1993; BJÖRKERT *et al.*, 1999). A Figura 4.3 apresenta alguns componentes, exemplos de aplicações industriais do titanato de alumínio.

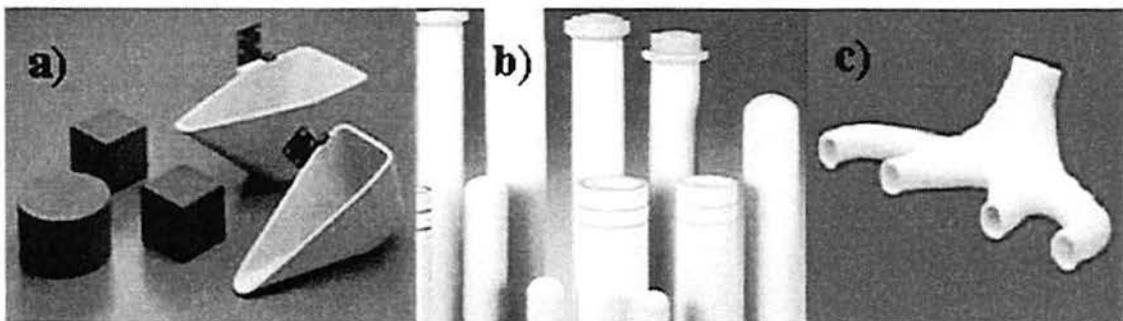


Figura 4.2: Aplicações do titanato de alumínio. a) ferramentas para a fundição de metais não ferrosos. b) Tubos dosadores e hastes alimentadoras. c) tubo de distribuição. Páginas: (http://www.agcc.jp/2005/en/material/06_07.html), (<http://www.designinsite.dk/htmsider/k1030.htm>) (<http://www.morganmms.com/default.aspx?p=foual>) acessadas em 14/05/2007.

4.1.2 Decomposição

A fase tialita é estável da temperatura ambiente até acima de 750°C (THOMAS e STEVENS, 1989; NAGANO *et al.*, 1999; POPOVSKAYA e BOBKOVA, 2002; PERERA e CASSIDY, 1997) e de 1280°C até a sua temperatura de fusão. No entanto, ocorre sua decomposição na faixa de temperatura de 800°C a 1280°C (THOMAS e STEVENS, 1989; PERERA e CASSIDY, 1997; HUANG *et al.*, 1998; TAKAHASHI *et al.*, 2002; LIU e PERERA, 1998; GIORDANO *et al.*, 2002), o que dá origem a uma tensão de ruptura muito

baixa. A decomposição da fase tialita, entre 800°C e 1280°C, ocorre através da reação eutetóide, onde a fase tialita decompõe-se em seus óxidos formadores (alumina e rutila) (THOMAS e STEVENS, 1989).

O fenômeno de decomposição tem sido estudado com a adição de vários óxidos que formam solução sólida com o titanato de alumínio. Os óxidos que são considerados com bom efeito estabilizador são Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , La_2O_3 (NAGANO *et al.*, 1999; PERERA e CASSIDY, 1997; BUSCAGLIA *et al.*, 1997; BJÖRKERT *et al.*, 1999; TAKAHASHI *et al.*, 2002; LIU e PERERA, 1998; GIORDANO *et al.*, 2002; TILLOCA, 1991; JAMBAZOV *et al.*, 1994; THOMAS *et al.*, 1991; BUSCAGLIA *et al.*, 1996; BUSCAGLIA e NANNI, 1998; BUSCAGLIA *et al.*, 1994a; BUSCAGLIA *et al.*, 1994b). O diagrama de fases TiO_2 - Al_2O_3 é mostrado na Figura 4.3.

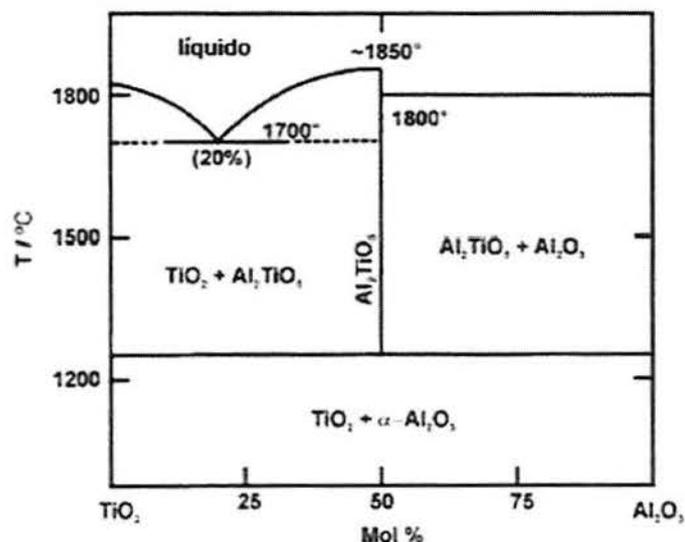


Figura 4.3: Diagrama de fases TiO_2 - Al_2O_3 , proposto por Goldberg em 1968 (HOFFMANN *et al.*, 2005).

4.1.3 Microtrincamento

A baixa resistência mecânica normalmente apresentada pelo titanato de alumínio ocorre durante o resfriamento no processo de sinterização do material (THOMAS e STEVENS, 1989). A Figura 4.4 apresenta uma micrografia típica de titanato de alumínio sem a presença de aditivos mostrando regiões de titânia não reagida e regiões de alumina não reagida em uma matriz de titanato de alumínio com microtrincas (ARENAS e GIL, 2003).

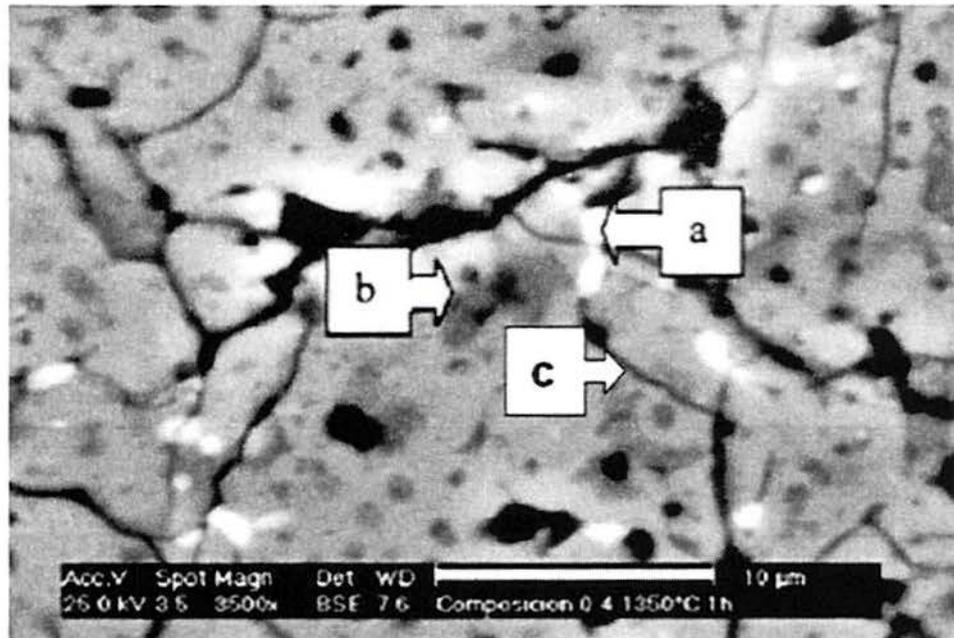


Figura 4.4: Micrografia típica de titanato de alumínio sem a presença de aditivos mostrando: (a) as regiões claras de titânia não reagida; (b) regiões escuras de alumina não reagida e (c) matriz de titanato de alumínio com microtrincas (ARENAS e GIL, 2003).

A razão do microtrincamento apresentado durante o resfriamento, que por sua vez leva propriedades mecânicas inferiores, é a pronunciada anisotropia na expansão térmica dos cristais tipo pseudobroquita da fase tialita (GIORDANO *et al.*, 2002; HAMANO *et al.*, 1985; OHYA *et al.*, 1988, OHYA e NAKAGAWA, 1987). O fenômeno de microtrincamento é muito relacionado com a microestrutura do corpo sinterizado (JUNG *et al.*, 1993, HAMANO *et al.*, 1985; OHYA *et al.*, 1988, OHYA e NAKAGAWA, 1987). Abaixo de um tamanho de grão crítico, a energia elástica do sistema é insuficiente para a formação das microtrincas durante o resfriamento, e por consequência, as propriedades mecânicas são consideravelmente melhoradas.

O tamanho de grão crítico depende da história térmica da amostra (HAMANO *et al.*, 1985; OHYA *et al.*, 1988; HASSELMAN *et al.*, 1993) e fica no intervalo de tamanho de 1 a 2 µm (GIORDANO *et al.*, 2002; HAMANO *et al.*, 1985; OHYA e NAKAGAWA, 1987; HASSELMAN *et al.*, 1993; PARKER e RICE, 1989; KUSZIK e BRADT, 1973; CLEVELAND e BRADT, 1978; HENNICKE e LINGENBERG, 1986). A densidade de microtrincas aumenta drasticamente com o tamanho de grão acima do tamanho crítico (THOMAS e STEVENS, 1989, GIORDANO *et al.*, 2002; HAMANO *et al.*, 1985; OHYA *et al.*, 1988; OHYA e NAKAGAWA, 1987; HASSELMAN *et al.*, 1993; PARKER e RICE, 1989; KUSZIK e BRADT, 1973).

O fenômeno de microtrincamento determina o comportamento de expansão térmica do material, assim como a difusão térmica, a resistência mecânica e o módulo de elasticidade (THOMAS e STEVENS, 1989; NAGANO *et al.*, 1999; BUSCAGLIA *et al.*, 1997; YANO *et al.*, 1992; TAKAHASHI *et al.*, 2002; GIORDANO *et al.*, 2002; HAMANO *et al.*, 1985; OHYA *et al.*, 1988; OHYA e NAKAGAWA, 1987; HASSELMAN *et al.*, 1993; PARKER e RICE, 1989; KUSZIK e BRADT, 1973; CLEVELAND e BRADT, 1978; HENNICKE e LINGENBERG, 1986; HWANG *et al.*, 1994).

4.2 Síntese de óxidos mistos

De acordo com a revisão de Zhang (2004), partículas cerâmicas, quando preparadas por diferentes rotas, podem apresentar diferentes propriedades, até mesmo tendo a mesma composição inicial. Muitos métodos de síntese de nanopartículas cerâmicas homogêneas, formadas por multicomponentes, são reportados. Normalmente, as técnicas começam com a preparação de uma solução precursora, na qual os íons são misturados em uma escala atômica. Composições do precursor sólido são então formadas por co-precipitação, tratamento hidrotérmico, sol-gel e *spray roasting*. Os precursores sólidos podem ser amorfos ou cristalinos, com composição homogênea ou não homogênea, ou uma mistura das fases de cada componente. Os precursores são aquecidos para que ocorram a decomposição e as reações químicas para a formação da fase multicomponente desejável. A natureza do óxido multicomponente, e em particular, sua morfologia, irá depender criticamente do desenvolvimento de sua morfologia durante toda a sua síntese.

Os principais métodos de preparação de óxidos de multicomponentes são mencionados na Tabela 4.1 e descritos a seguir neste capítulo.

Tabela 4.1: Classificação dos métodos de preparo de pós cerâmicos (ZHANG, 2004).

Método físico tradicional:	Estado sólido	
Método químico	Métodos de precipitação	Solução e co-precipitação
		Precipitação com tratamento hidrotérmico
		Métodos sol-gel
		Métodos aerogel
	Métodos de imobilização	Método de citratos (Pechini)
		Método de combustão a baixa temperatura

4.2.1 Precipitação em emulsão

Este é essencialmente um método de precipitação normal, porém ocorrido no espaço confinado de pequenas bolhas de solução aquosa dispersas em um óleo. Este método tem como vantagem o impedimento da aglomeração das partículas formadas nas bolhas individuais. Isto, em troca, torna possível subseqüentes rotas de tratamentos em baixas temperaturas. Para a otimização das vantagens deste método de produção de óxidos multicomponentes, as rotas de precipitação necessitam serem elaboradas de maneira que propiciem uma mistura íntima dos átomos durante a precipitação, e que a homogeneidade química seja mantida durante o processamento seguinte. Esta técnica oferece desafios especiais visto que a co-precipitação em emulsão tende a ser feita com precursores que não afetam a estabilidade da emulsão, porém geralmente precipitam em diferentes taxas, levando no mínimo à segregação parcial das fases.

4.2.2 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é um processo que utiliza reações de fases únicas ou heterogêneas em meio aquoso em pressões e temperaturas elevadas para cristalizar materiais cerâmicos diretamente das soluções. Técnicas hidrotérmicas são amplamente utilizadas industrialmente para a dissolução de bauxita e preparação de zeólitos de aluminossilicatos. Esta técnica oferece uma rota direta de baixa temperatura para pós de óxidos com uma determinada granulometria sem ser necessária calcinações. Méritos adicionais desta técnica são atribuídos ao baixo custo de instrumentação, energia e precursores.

4.2.3 Métodos sol-gel

O processo sol-gel pode ser o mais amplamente usado e desenvolvido dentro dos vários métodos de preparação. O método sol-gel oferece vantagens específicas na preparação de óxidos cerâmicos de multicomponentes. A formação do gel proporciona um alto grau de homogeneidade e reduz a necessidade de difusão atômica durante as calcinações em estado sólido. O processamento geralmente começa com alcóxidos metálicos, muitos dos quais são líquidos ou sólidos voláteis que podem ser facilmente purificados proporcionando precursores para óxidos extremamente puros. Este fator é importante para a síntese de cerâmicas eletrônicas. No entanto, o custo relativamente caro dos alcóxidos metálicos podem ser proibitivos para certas aplicações, e a liberação de grandes quantidades de álcool durante a etapa de calcinação requer condições especiais de segurança. Este método é descrito mais detalhadamente no item 4.3.

4.2.4 Método aerosol

Este método é freqüentemente definido como um método de fase gasosa. É tido como conveniente e com relação custo/benefício para a produção industrial de multicomponentes em larga escala. Aerosols são suspensões de pequenas partículas sólidas ou líquidas em uma fase gasosa. Existem duas rotas de preparação de partículas por processo aerosol. O primeiro envolve a formação de um vapor supersaturado de um reagente seguido por uma nucleação homogênea (conversão gás-partícula). O segundo envolve a geração de gotas líquidas que passam, através de tratamento térmico, para partículas sólidas (conversão líquido-partícula). O último é usado na preparação de materiais de multicomponentes.

4.2.5 Géis de citratos (método Pechini)

Nos géis de citratos, íons metálicos são estabilizados por uma rede orgânica nas soluções precursoras levando à formação de pós finos de óxidos depois de aquecidas. Esta família de processos tem a capacidade de preparar composições de multicomponentes com boa homogeneidade e controle de estequiometria. O método Pechini é praticamente o mesmo dos géis de citratos, exceto que pelo método Pechini, os sais metálicos são dissolvidos em álcoois no lugar de água.

4.2.6 Síntese por combustão em baixas temperaturas

A técnica de síntese por combustão em baixas temperaturas tem provado ser uma nova, extremamente fácil, rápida e uma rota eficiente energeticamente para a síntese de pós ultra-finos. A técnica é baseada na geleificação e subsequente combustão de uma solução aquosa contendo sais dos metais de interesse e algum combustível orgânico levando a um produto volumoso e poroso de grande área superficial.

4.3 Sol-gel

Uma das mais antigas aplicações da tecnologia sol-gel, já usada na década de 30 (EWELL e INSLEY, 1935), era a preparação de pós homogêneos para o estudo de relação de fases. Posteriormente, Roy *et al.* (1956 e 1969) levaram este assunto para a comunidade cerâmica com a mistura de ingredientes como sais, alcóxidos e sílica coloidal. A solução era, ou seca, ou atomizada, ou geleificada e seca, para obter pós que poderiam ser sinterizados ou

fundidos. A mistura íntima dos componentes facilitou a investigação sobre a formação de fases para a proposição de diagramas de fases de diversos sistemas.

Soluções têm sido usadas agora para o preparo de pós com uma ampla variedade de métodos. Uma das maneiras de obter pós é aspergindo diretamente a solução com o sal em uma base para a precipitação do hidróxido (SCHWARTZ *et al.*, 1986). No entanto, como explicado por Dell (1972), se a base é um hidróxido alcalino, pode ser difícil lavar os álcalis do precipitado, e se é usado hidróxido de amônio, podem se formar complexos solúveis e resultar na perda de óxidos cerâmicos.

A homogeneidade é aumentada pela transformação da solução em gel (ROY, 1969), pela indução de uma copolimerização dos óxidos componentes (LEVENE e THOMAS, 1972), ou pelo aprisionamento dos óxidos hidratados em um gel orgânico (PECHINI, 1967 e DELL, 1972). Esses métodos podem produzir óxidos puros, homogêneos, com partículas muito pequenas, cristalinas ou mesmo amorfas.

Conforme a revisão feita por Shoup (1991), dois tipos de formulações de géis são possíveis: géis produzidos pela desestabilização de sóis coloidais e géis poliméricos, produzidos pela hidrólise de compostos organo-metálicos. A diferença entre os géis poliméricos (alcóxidos hidrolisados) e géis produzidos a partir de uma solução coloidal é baseada na clássica definição de solução coloidal. São considerados sóis, soluções que contenham partículas coloidais na ordem de 1 a 1000nm, nas quais geleificam pela agregação e condensação em uma rede tridimensional transpassante na fase líquida. Por outro lado, os géis poliméricos são considerados suspensões de macromoléculas altamente ramificadas nas quais não existem partículas detectáveis. Ambos os géis formam estruturas com alta energia superficial.

4.3.1 Vantagens e desvantagens do método sol-gel

Segundo Shoup (1991), o método sol-gel apresenta vantagens como:

i) Aglomerados de partículas coloidais têm valores muito elevados de energia superficial, permitindo boa sinterização abaixo de seu ponto de fusão. A sinterização a baixas temperaturas de um composto com uma dispersão perto do nível atômico pode levar a novos compostos nanocristalinos;

ii) Na teoria, o aumento da homogeneidade de espécies com mais de um componente pode ser obtida através da ligação entre uma variedade de alcóxidos metálicos, dispersões

coloidais, ou mistura de sais solúveis. Tanto quanto a reatividade de várias espécies, que pode ser controlada através do desejado grau de homogeneidade, como a distribuição das espécies, que pode ser controlada através dos passos do processo.

iii) A geleificação permite a modelagem de formas complexas onde o acabamento é difícil. No entanto, fatores como contração devem ser considerados. A forma e a configuração superficial serão mantidas mesmo com variações dimensionais.

iv) Geometrias complexas, pós esféricos, formas bidimensionais (filmes) ou unidimensionais (fibras), com dimensões menores de 1 μm , têm sido obtidos com o controle de etapas do processo.

Ainda, segundo Shoup (1991), o processo sol-gel apresenta desvantagens como:

i) Os monólitos de gel coloidal têm estrutura de poros muito pequenos e densidades relativamente baixas. A remoção dos solventes dessas redes abertas e a contração resultante requerem técnicas especiais para prevenir o trincamento. Além disso, no processamento térmico, deve ser levado em consideração que água superficial e resíduos carbonáceos podem levar ao inchamento, inclusões e formação de cristais, se não forem apropriadamente removidos. Estas barreiras tendem a limitar o tamanho dos monólitos vítreos que podem ser produzidos pelas técnicas diretas de modelagem.

ii) Alcóxidos de alta pureza são matérias-primas relativamente caras.

iii) O processo em múltiplas etapas adiciona tempo e custo. É improvável que produtos de grande volume, como *containers*, vidros planos, e mesmo fibras sejam produzidos economicamente pela tecnologia sol-gel.

4.3.2 Etapas do processo sol-gel

As etapas usuais para a produção de um pó pelo método sol-gel são discutidas a seguir (BERNT, 2004):

Etapa 1: Os componentes são colocados em solução. O componente líquido é normalmente água ou algum álcool. O soluto pode ser tanto nitratos, cloretos, ou compostos organometálicos. Estes compostos permitem a mistura das espécies numa escala atômica.

Etapa 2: A solução inicial, se ainda não é um sol, é convertida em um sol. Um sol é uma dispersão coloidal (ou uma fase sólida dispersa) que contém partículas menores que cerca de 150 nm (0,15 μm). O sol pode se tornar estável pelo apropriado ajuste de pH. De

outra forma, aglomerados irão crescer e, por sua vez, podem precipitar, comprometendo a homogeneidade dos produtos do processo.

Etapa 3: Quando ocorre a geleificação que remove a maioria do solvente (água ou álcool), formando um corpo sólido. O gel é muito viscoso e plástico. As variáveis do processo são pH, temperatura e tempo.

Etapa 4: O gel adquire a morfologia desejada: esférica, fibrosa ou como revestimentos, pelo controle do processo de geleificação.

Etapa 5: O solvente restante é removido e o gel é calcinado para formar o pó final. Esta temperatura final é significativamente menor do que as temperaturas convencionais de calcinação e sinterização. Por exemplo, sílica pode ser calcinada em temperaturas de 580°C a 990°C.

A estrutura do sol pode ser tanto na forma de um agregado, como uma estrutura dispersa na qual variados graus de alinhamento das partículas são obtidos quando a conversão a gel começa. A Figura 4.5 apresenta um modelo simplificado de como as estruturas podem ser estabilizadas. A densidade do produto pode ser alterada de baixa (isto é, um sol agregado) à alta (isto é, um não agregado, ou disperso, sol).

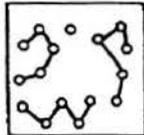
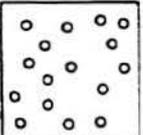
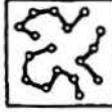
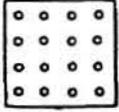
Atributos do pó	Pó poroso	Pó denso
Sol original		
Depois da secagem, o sol é concentrado		
Depois do solvente ser removido, o gel é formado		
Mudança nos volumes relativos	Menos denso	Mais denso

Figura 4.5: Formação de densidades variáveis no processo sol-gel (BERNT, 2004).

4.3.3 Hidrólise de íons metálicos

Segundo Gregory e Duan (2001), todos os íons em água são hidratados em alguma extensão. Íons de Al^{+3} , por exemplo, têm uma primeira célula de hidratação com seis moléculas de água coordenadas octaedralmente, isto é, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. A hidrólise de tais íons é freqüentemente representada como uma troca seqüencial das moléculas de água por íons hidroxila, e pode ser igualmente através de uma progressiva deprotonação das moléculas de água da célula inicial. A representação mais simples para o Al^{+3} , omitindo a célula de hidratação por conveniência, é:



Como cada passo envolve a perda de um próton, o aumento no pH faz com que o equilíbrio seja deslocado para a direita. O hidróxido de alumínio é pouco solúvel em água e a precipitação ocorre em valores intermediários. Mais além, o aumento do pH faz com que o íon aluminato, que é solúvel, seja formado.

Assim como um produto monomérico simples pode ser obtido através das reações de hidrólise, como a considerado acima, sabe-se que íons metálicos altamente carregados podem formar espécies polinucleares como, por exemplo, o Al que forma $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$ e $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$. Várias espécies poliméricas como $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{+6}$ foram propostas, mas sua existência ainda não foi convincentemente demonstrada. Esses íons podem ser considerados como formas intermediárias na conversão de sais solúveis de metais para precipitados sólidos. Os processos de precipitação por hidrólise em temperaturas ordinárias são bastante lentos e o verdadeiro equilíbrio pode levar meses ou anos para ser atingido.

4.3.4 Síntese de titanato de alumínio pelo processo sol-gel

As reações de estado sólido para a formação de tialita são lentas e dependem do método de preparo dos precursores. Por essas razões, métodos químicos tornam-se rotas atraentes para a obtenção de precursores adequados à formação da fase tialita.

Em estudos anteriores, Kato *et al.* (1980) prepararam misturas homogêneas não cristalinas de titânia e alumina por precipitação química. Através do tratamento térmico, esses pesquisadores constataram por difração de raios X a formação primeira da fase anatásio. Posteriormente, anatásio transforma-se em rutila e surge alumina- α . Com baixas taxas de aquecimento, a formação de tialita- β é dificultada devido à formação de rutila e alumina que

precede a formação de tialita. Com altas taxas de aquecimento no tratamento térmico, a formação de tialita foi constatada por volta de 1250°C.

Jambazov e Lepkova (1993) prepararam tialita pelo método sol-gel. Através de tratamento térmico, observaram que o anatásio primeiro cristaliza por volta de 650-750°C, após o que rutila é formada. Entre 800-900°C, é observada a presença de alumina- α . Em trabalhos anteriores, utilizando boemita como fonte de alumínio e isopropóxido de titânio como fonte de titânio, verificou-se que o comportamento na densificação é dependente da temperatura de calcinação. Isto é devido à reatividade associada às fases constituintes do pó, assim como aos sítios de coordenação de alumínio (HAREESH *et al.*, 2000).

Segundo os estudos de Zaharescu *et al.* (1998), que produziram pós de alumina e titânia por sol-gel com rota polimérica, a reatividade dos pós de uma mistura multicomponente de Ti e Al é maior do que a reatividade dos pós individuais de titânia e alumina. Ainda, segundo os estudos de Zaharescu *et al.* (1998), a mistura binária de alcóxidos de titânio e alumínio leva a pós amorfos, que indicam a formação de ligações Al-O-Ti.

Também utilizando boemita como fonte de alumínio, e isopropóxido de titânio como fonte de titânio, Hareesh *et al.* (2000) verificaram que o comportamento na densificação é dependente da temperatura de calcinação e atribuiu isto à reatividade associada às fases constituintes do pó, assim como aos sítios de coordenação de alumínio.

Stancia *et al.* (2004) associaram a síntese de pós pelo método sol-gel com a técnica de sinterização com campo elétrico ativado que permite taxas de aquecimento de 100 K/min. Comparando pós obtidos por co-precipitação de sais inorgânicos com os obtidos pela polimerização de alcóxidos e com os obtidos a partir da mistura de pós individuais de titânia e alumina, concluíram que os produtos da co-geleificação de alcóxidos continham nanopartículas, apresentaram a menor temperatura de formação da fase tialita, com menor crescimento de grão e maior densidade na sinterização com campo ativado.

Huang e Senos (2001) compararam a síntese de titanato de alumínio pela hidrólise de alcóxidos com a síntese por co-precipitação de sais inorgânicos. Através de análises dilatométricas e por difração de raios X, verificaram caminhos diferentes de transformação para o TiO_2 e Al_2O_3 . A formação de titanato de alumínio começou em 1220°C para ambos os pós, porém nos pós obtidos através de hidrólise de alcóxidos, os grãos de tialita cresceram mais rápido, levando a uma reação incompleta com a presença de pequenas inclusões residuais.

Riella *et al.* (2003), obteve titanato de alumínio calcinando géis formados a partir de alcóxidos metálicos de alumínio e titânio. As reações de hidrólise e condensação foram controladas com o uso de ácido hidrocloreídrico, diminuindo a precipitação e formando um gel translúcido e homogêneo. Na calcinação a 900°C, a amostra mais homogênea formou a fase do titanato junto com alumínio metaestável e anatásio. Outras amostras apresentaram a formação de rutila e corundum com o mesmo tratamento térmico.

4.4 *Aspersão por chama plásmica*

Plasma é um gás ionizado, consistindo de elétrons, íons e nêutrons que estão no estado fundamental e em estados excitados. É considerado o quarto estado da matéria. De um ponto de vista macroscópico, o plasma é eletricamente neutro. No entanto, contém carregadores de carga e é condutor elétrico.

Um plasma é criado aplicando-se uma energia a um gás com o objetivo de reorganizar a estrutura das espécies (átomos, moléculas) e produzir estados excitados destes e íons. Esta energia pode ser térmica, ou fornecida tanto por corrente elétrica como radiações eletromagnéticas (CONRADS e SCHIMIDT, 2000).

Há a liberação de grande quantidade de energia através de radiações ultravioleta e infravermelho. As partículas podem atingir nesse processo velocidades de até 300 m/s, conforme sua trajetória na chama, e temperaturas extremamente elevadas, 13.000 a 30.000 K, dependendo da potência do equipamento. A Figura 4.6 apresenta, esquematicamente, o processo de aspersão a plasma.

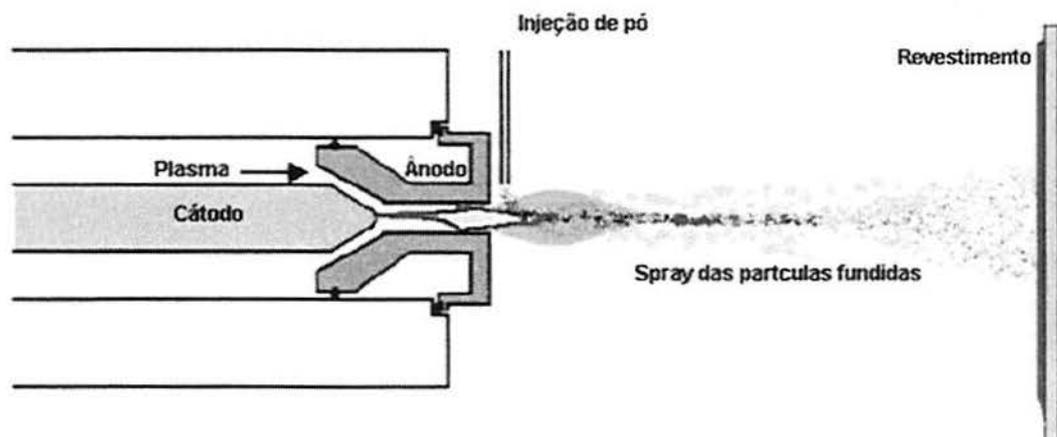


Figura 4.6: Diagrama esquemático do processo de aspersão por plasma. Página: <http://www.faculty.rsu.edu/~clayton/kalivas/paper.htm>, acessada em 04/07/2007.

Na tecnologia de aspersão térmica por plasma, pós fundidos ou semi-fundidos são depositados em um substrato para a produção de um revestimento bi-dimensional, ou em alguns casos tri-dimensional. A microestrutura e propriedades do material dependem das características cinéticas e térmicas do particulado que irá colidir com o substrato. (PAWLOWSKI, 1995).

As condições de aspersão são escolhidas de maneira que as partículas aspergidas estejam completamente fundidas. Se as partículas não estão completamente fundidas, tendem a ricochetear no substrato. No impacto, a gota líquida se espalha formando um disco. A forma detalhada deste disco é determinada pela tensão superficial, densidade, viscosidade e velocidade da partícula líquida (SHAW *et al.*, 2000).

Uma característica importante dos processos de aspersão térmica é a rápida solidificação. Como as partículas individuais relativamente pequenas colidem com um substrato de maior massa, o calor delas é liberado rapidamente. O resfriamento rápido produz um amplo espectro de fases para os materiais, desde amorfo até fases metaestáveis. Para a verificação dos parâmetros de aspersão, uma maneira eficaz é analisar os *splats* formados pelo material aspergido.

Duas estruturas estão geralmente presentes em um revestimento: estruturas dos *splats* e estruturas *intrasplats*. Nos *splats*, o resfriamento rápido produz tamanhos de grãos menores do que 5 μm e previne muitos materiais de alcançarem suas fases de equilíbrio, resultando em propriedades anisotrópicas para o revestimento. Na maioria dos revestimentos aspergidos termicamente, as propriedades nos planos x e y , ou seja, nos planos paralelos à superfície do substrato, são as mesmas. No entanto no plano z , perpendicular à superfície do substrato, as propriedades variam significativamente daquelas nos planos x e y .

A estrutura do *splat* na microestrutura do revestimento é um indicativo do grau de fusão adquirido pela partícula durante o voo. Muitos *splats* sobrepostos solidificam e aderem um no outro para formar uma camada contínua de revestimento. As gotas que chegam são geralmente esféricas e no contato com a superfície do substrato se espalham e preenchem as ranhuras do substrato. A Figura 4.7 é um esquema de como se dá a formação dos *splats*.

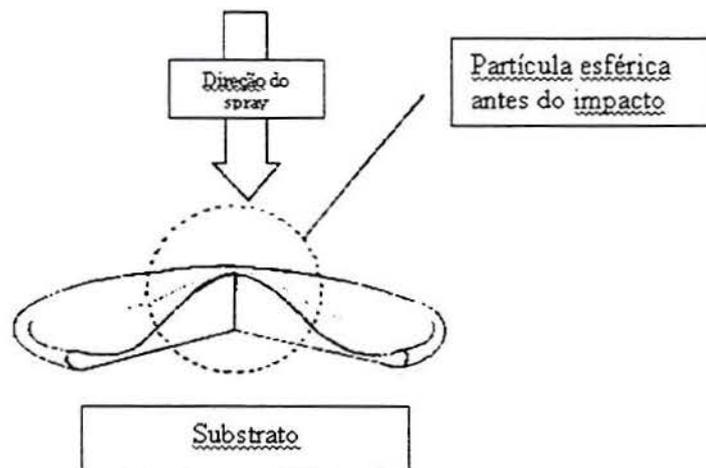


Figura 4.7: Diagrama esquemático da formação das lamelas pelos *splats*. Página: (<http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>) acessado em 14/05/2007.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a seqüência da metodologia adotada na parte experimental deste trabalho.

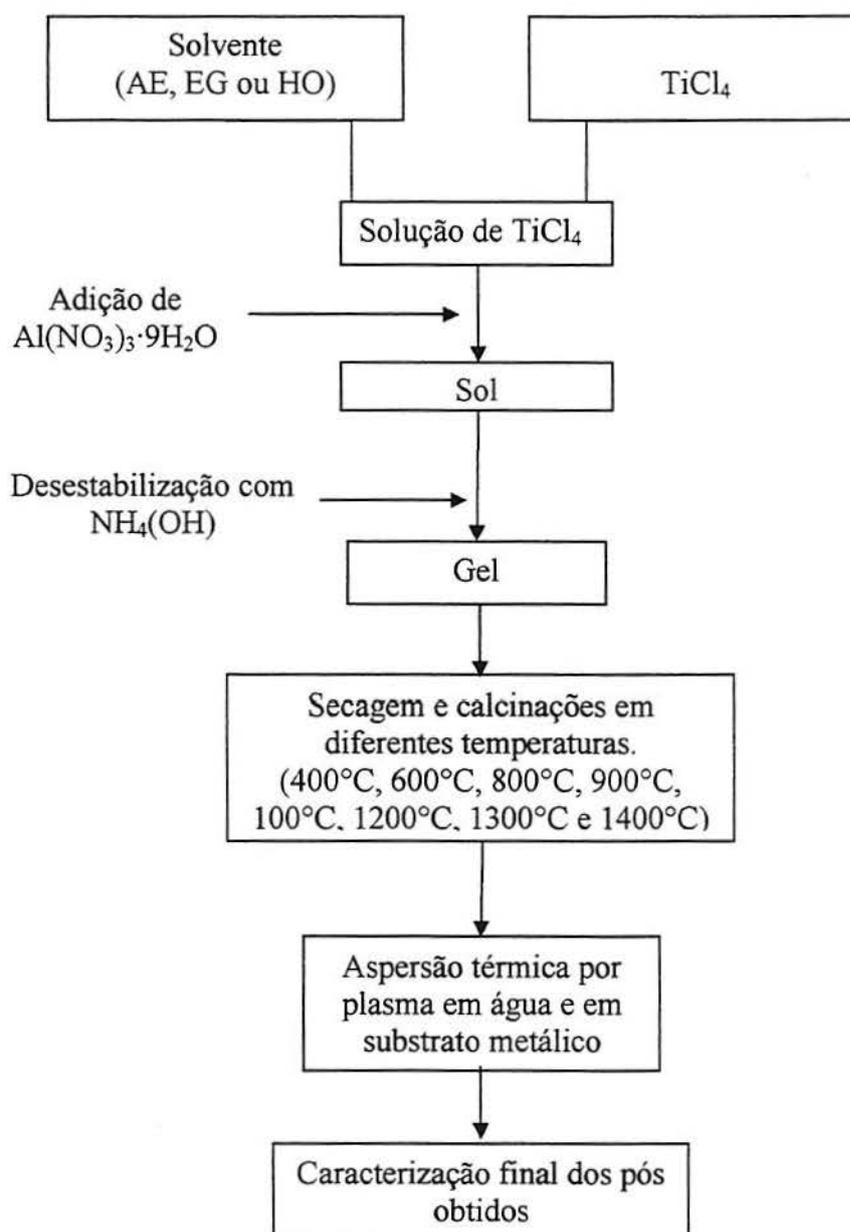


Figura 5.1: Fluxograma detalhado das etapas da metodologia adotada neste trabalho. Solventes AE= álcool etílico, EG= etilenoglicol e HO= água.

5.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados como precursores para fornecer os cátions dos elementos de interesse (Ti e Al) no processo sol-gel foram escolhidos com base no seu custo e

a compatibilidade com o seu processamento no laboratório. O tetracloreto de titânio (TiCl_4) foi fabricado pela AKZO e o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela Vetec química Ltda.

Dos solventes, a água destilada foi produzida no próprio laboratório; o álcool etílico absoluto 99% foi fabricado pela Próton Química e o etilenoglicol p.a., pela Nuclear. Para a desestabilização do sol e geleificação, foi utilizado como base o hidróxido de amônio p.a. da A.C.S. marca Synth.

5.2 Métodos

5.2.1 Obtenção dos pós (parâmetros fixos)

No processamento sol-gel, foram preparadas soluções com 3 solventes diferentes, denominadas, segundo o solvente utilizado, de HO (água), EG (etilenoglicol) e AE (álcool etílico). Para todas as formulações, foram utilizados como parâmetros fixos, 3ml de TiCl_4 (tetracloreto de titânio) e 20,469g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de alumínio nonahidratado), obedecendo a estequiometria de 2 Al para 1 Ti, que foram diluídos em 100ml de solvente, resultando em soluções de concentração 0,82M. Chegou-se a este valor de concentração através de um ensaio inicial, onde em 100 ml de álcool etílico foi sendo acrescentado nitrato de alumínio sólido até começar a haver dificuldades na dissolução deste.

A precipitação foi feita através do aumento do pH da solução pela adição da base $\text{NH}_4(\text{OH})$ p.a. Os precipitados de cada solução foram secos em câmara de infra-vermelho sob temperatura máxima controlada até 40°C, para que houvesse uma expulsão gradativa dos voláteis sem danificar muito a estrutura do pós.

5.2.2 Tratamento térmico

Com o objetivo de, primeiramente, eliminar os subprodutos da calcinação, e posteriormente analisar a evolução das fases para os pós preparados com os diferentes solventes, os pós foram tratados termicamente por calcinações e aspensão térmica.

5.2.2.1 Calcinação

Os pós foram calcinados em forno elétrico tipo mufla, aquecidos a uma taxa de 150K/h, com patamar de 6 horas, nas temperaturas de 400°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C e 1400°C.

5.2.2.2 Aspersão térmica dos pós de alumina/titânia

Os pós foram aspergidos termicamente pela técnica de plasma *spray* empregando o equipamento esquematizado na Figura 5.2, que consiste de uma pistola de plasma atmosférico Tafa® SG-100, fabricada pela Miller (EUA), com um bocal de 80 mm. Argônio foi utilizado como gás primário numa pressão de 414KPa e hélio foi utilizado como gás secundário a 276KPa. O gás carregador foi o argônio a 172 KPa. O plasma foi operado em 650 A e 40 V.

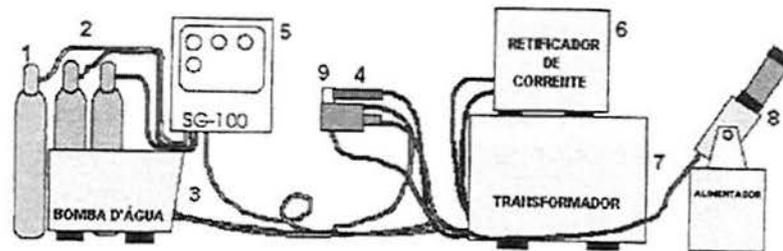


Figura 5.2: Esquema do aparelho de plasma *spray* utilizado para a obtenção dos revestimentos cerâmicos. (1) Tubo de gás hélio (formação do plasma); (2) Tubos de gás argônio (carregador); (3) Bomba d'água (refrigeração da pistola); (4) Pistola; (5) painel de controle; (6) Retificador de corrente; (7) Transformador; (8) Alimentador do pó de aspersão; (9) Injeção do pó na pistola.

Os pós foram aspergidos de duas formas diferentes: i) contra um anteparo (substrato - placa de aço de 1x50x200mm), para proporcionar um resfriamento rápido e com isso levar à formação de um revestimento da fase tialita. ii) diretamente contra uma superfície de água, mantida à temperatura ambiente, para a obtenção de pó de tialita. Neste caso, utilizou-se um recipiente com aproximadamente 1 litro de água mantida à temperatura ambiente. A Figura 5.3 apresenta esquematicamente a aspersão térmica de pós sobre substrato metálico e sobre água. Após aspersão térmica, os pós foram separados (destacados mecanicamente do substrato ou por filtragem no caso da água) e, então, caracterizados.

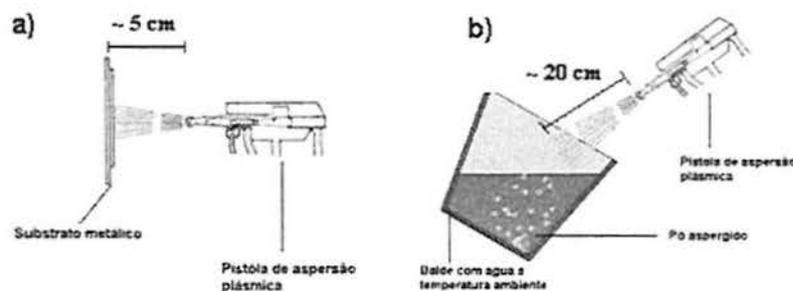


Figura 5.3: Aspersão térmica de pós obtidos por sol-gel: a) sobre um substrato metálico; b) sobre uma superfície de água.

5.2.3 Caracterização

A caracterização dos pós seguiu-se por meio das seguintes análises:

5.2.3.1 Análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

As análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) foram empregadas no controle das temperaturas de eliminação das fases voláteis que são subprodutos das reações do processo de precipitação. As análises dos pós (após secagem) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de 20 K/min ao ar a uma vazão de 10 L/min, usando alumina- α de alta pureza como material de referência.

5.2.3.2 Análise da Composição cristalográfica

Em todas as etapas do processo, as fases cristalinas presentes foram verificadas através de difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X marca Phillips modelo X'pert MPD. O difratômetro utiliza um tubo de raios X com alvo de Cu e, em todas as análises realizadas neste trabalho, o tubo de raios X operou com uma tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40mA.

5.2.3.3 Análise granulométrica

A granulometria do pó calcinado foi determinada com um analisador de distribuição de tamanho de partículas por difração de laser, fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água.

5.2.3.4 Análise por microscópio de varredura (MEV)

Os pós antes da aspersão térmica foram analisados quanto a sua morfologia e homogeneidade química em microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol modelo JSM-5800 equipado com sonda de dispersão de energia (EDS) com detector Pioneer.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Obtenção dos pós

A primeira observação na síntese dos pós foi a presença de coloração amarela clara para as soluções preparadas com álcool etílico e com etilenoglicol e não para com a solução preparada com água, revelando a formação de compostos diferentes para os diferentes solventes. Segundo o trabalho de Zhu *et al.* (2000), a coloração amarela fraca na dissolução de TiCl_4 em álcool etílico ocorre devido à formação de compostos do tipo $\text{TiCl}_x(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}$. O composto torna-se incolor à medida que as reações de hidrólise vão preponderando no processo, levando à formação de $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

O pH afeta diretamente o grau de hidrólise dos compostos sendo que em pHs baixos, predomina reações de hidrólise, e para pHs elevados predominam reações de condensação (ZHU *et al.*, 2000). *A priori*, são formados íons de alumínio e titânio hidratados que, com o incremento do pH pela adição da base $\text{NH}_4(\text{OH})$, levam à condensação das espécies *M-OH* e à formação de espécies *-M-O-M-* (sendo *M* um átomo de Ti ou Al). Essas espécies formam após várias etapas de condensação uma rede tridimensional transpassante na fase líquida, ou seja, um gel altamente viscoso. As quantidades de NH_4OH necessárias para a formação do gel foram praticamente idênticas, em torno de 20 ml para todos os solventes, revelando que a quantidade de $\text{NH}_4(\text{OH})$ para formação do gel não depende do solvente utilizado.

A natureza química do solvente influenciou nos tempos de secagem dos géis. A Figura 6.1 apresenta a variação da perda de massa em função do tempo de secagem a que foram submetidos os géis em uma estufa à radiação infravermelha. Pode-se constatar uma significativa diferença no comportamento do gel preparado com etilenoglicol em relação aos géis preparados com água e com álcool etílico. Com etilenoglicol, houve uma lenta e gradual perda de massa durante a secagem, enquanto que os géis preparados com água e com álcool etílico, após 150 horas na temperatura de 40°C sob radiação infravermelha, estabilizam a sua massa.

A perda lenta do material volátil na amostra preparada com etilenoglicol é indesejável por prolongar excessivamente o processo de secagem e/ou acarreta em uma maior quantidade de material orgânico remanescente na amostra. Isso baixa o rendimento da calcinação por aumentar a perda de massa no processo conforme constatado na tabela 6.1. Além disso, aumenta a liberação de gases (voláteis) na atmosfera.

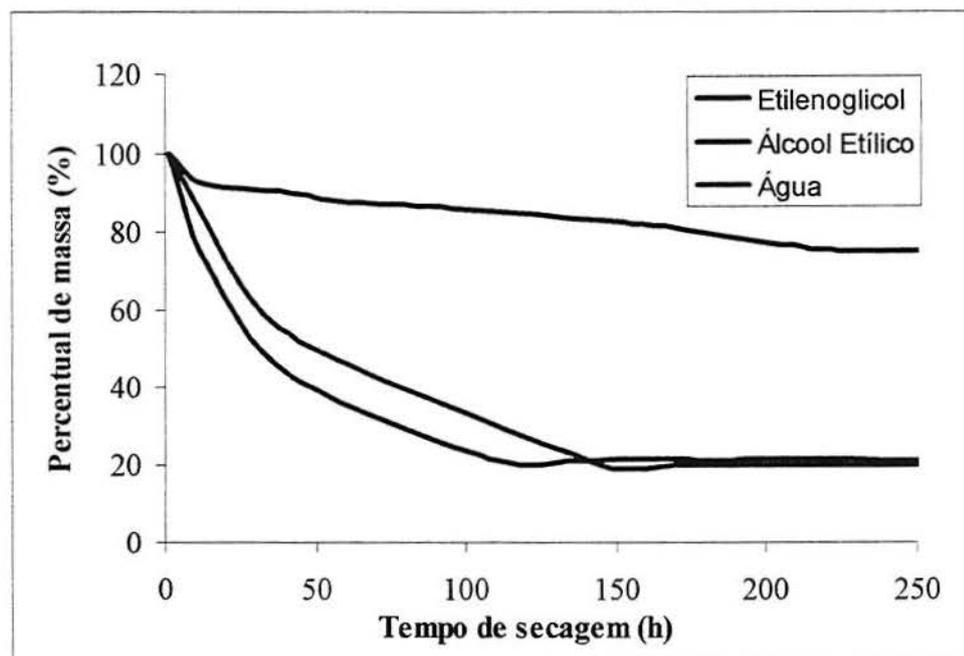


Figura 6.1: Perda de massa do gel, obtido a partir de diferentes solventes, na etapa de secagem em câmara de infravermelho.

A análise de difração de raios X dos pós, formados após a secagem dos géis em estufa, indica a formação de salamoniaco (NH_4Cl) e nitramita (NH_4NO_3) em todas as amostras investigadas (Figura 6.2). Essas fases são subprodutos das reações de geleificação; são indesejadas e são volatilizadas na etapa de calcinação.

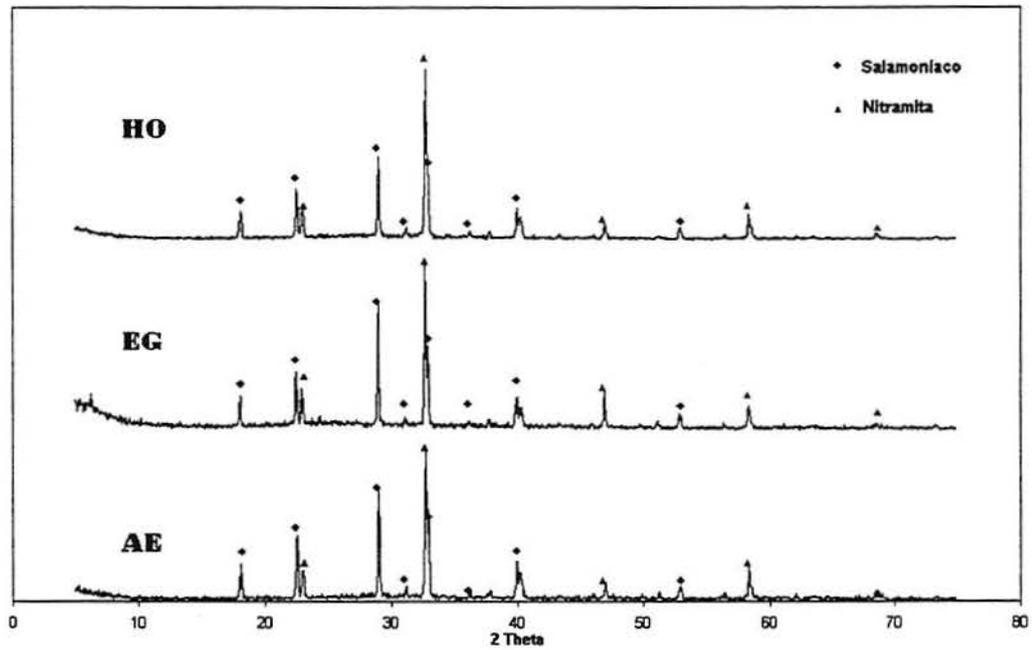


Figura 6.2: Difratomogramas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após secagem, apresentando as fases cristalinas salamoniaco e nitramita.

As Figuras 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os resultados obtidos nas análises diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para as amostras AE, EG e HO antes da calcinação, mostrando as temperaturas de perda dos subprodutos do processo e resultando apenas nos óxidos de interesse.

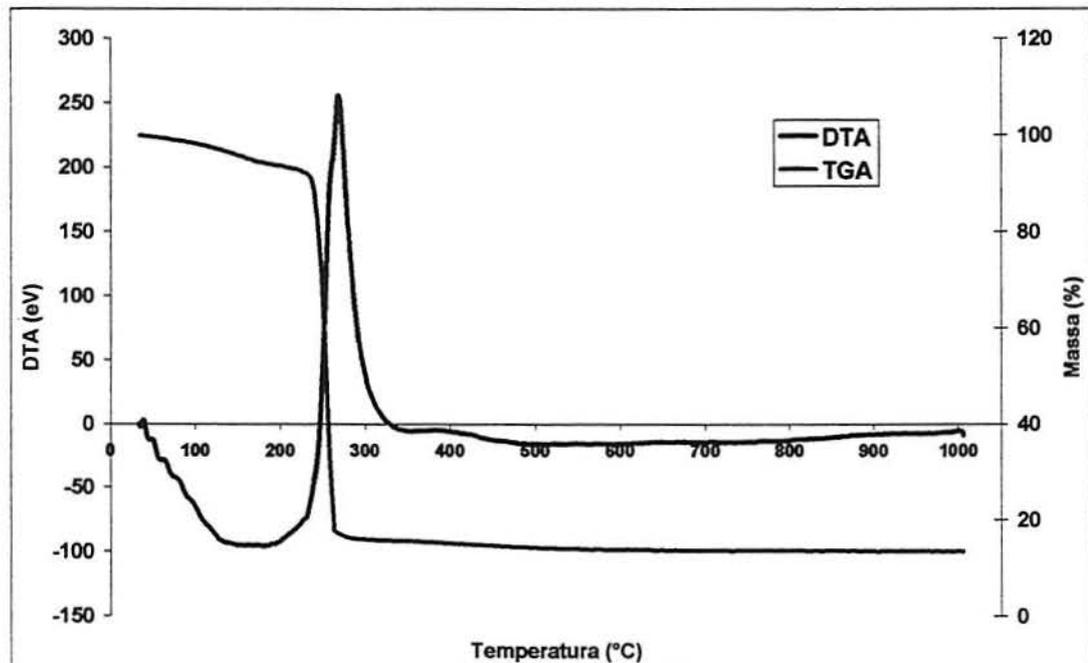


Figura 6.3: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando álcool etílico como solvente.

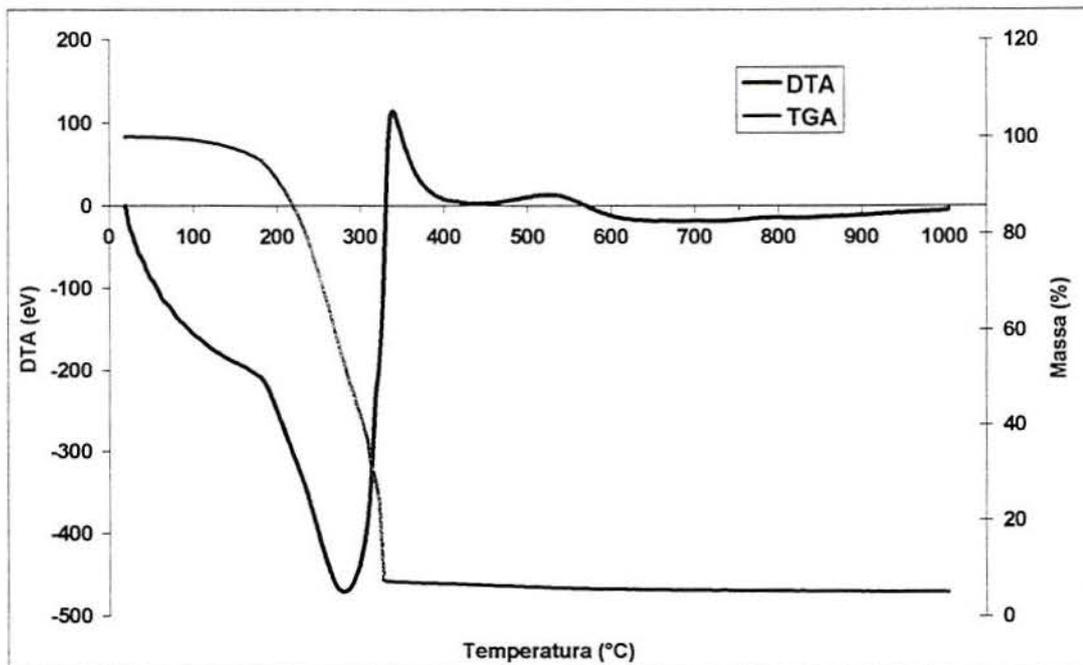


Figura 6.4: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando etilenoglicol como solvente.

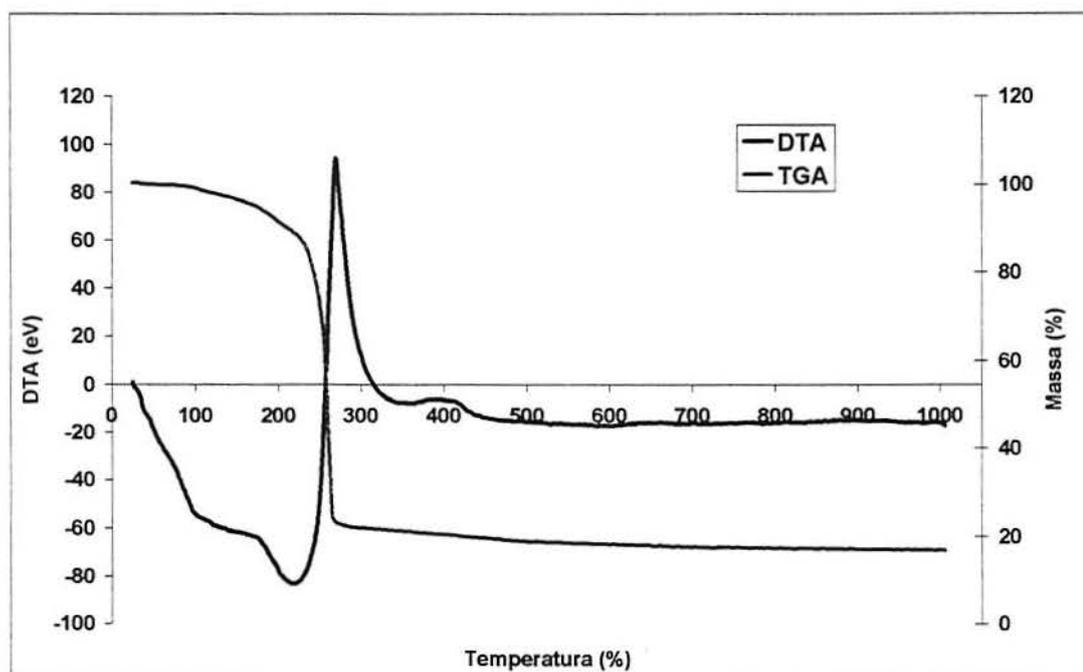


Figura 6.5: Espectros das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) para o produto obtido no processo sol-gel, utilizando água destilada como solvente.

As análises de ATG e ATD evidenciam uma significativa perda de massa associada a um pico exotérmico para todas as amostras. Na Figura 6.6, pode-se observar que esta reação de decomposição, nas amostras AE e HO, ocorre em torno de 270°C, enquanto para a amostra

EG ocorre somente a cerca de 350°C. Estas reações de decomposição também foram observadas nos trabalhos de Huang e Senos (2001) e estão associadas à reação explosiva de decomposição de NH_4NO_3 e NH_4Cl . A região endotérmica encontrada em temperaturas inferiores a 300°C está associada à perda de água adsorvida e volatilização do que restou do solvente utilizado.

A decomposição do NH_4NO_3 puro começa quando este é aquecido acima do seu ponto de fusão (169°C). A primeira reação usualmente observada é a reação endotérmica de dissociação em amônia e ácido nítrico. Esta reação é reversível. No entanto em um sistema aberto, amônia na forma gasosa tende a deixar a solução. O seguinte decréscimo no pH assim como as maiores temperaturas, irão pronunciar as próximas reações de decomposição serem tanto exotérmicas como irreversíveis (EBEN e KAUPAS, 1995). Genericamente, a característica principal da reação é a decomposição altamente exotérmica do nitrato de amônio em N_2 , H_2O e O_2 , no entanto está claro que esta decomposição é sempre uma combinação de muitas reações simultâneas.

Sabe-se também que a presença de Cl^- aumenta significativamente a taxa de decomposição do nitrato de amônio, porém a concentração deste não tem um papel definido. (EBEN e KAUPAS, 1995; ROUHI, 1998.)

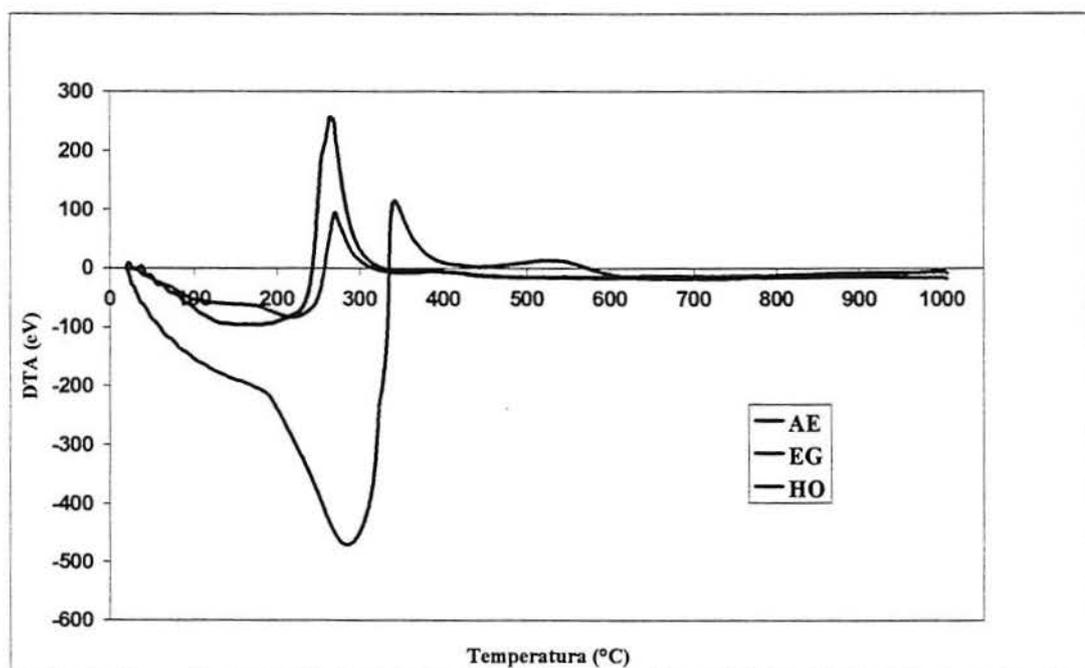


Figura 6.6: Comparação das análises de ATD dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

6.2 Tratamento Térmico

6.2.1 Calcinação

Segundo a análise termodiferencial e termogravimétrica dos pós obtidos, para temperaturas acima de 400°C, a perda de massa seria irrelevante, para qualquer solvente utilizado. Após a calcinação em 400°C por 6 horas, apenas a amostra EG apresentava coloração amarelada devido provavelmente à presença remanescente de subprodutos do processo sol-gel. A Figura 6.7 apresenta um testemunho fotográfico dos pós após calcinação a 400°C.

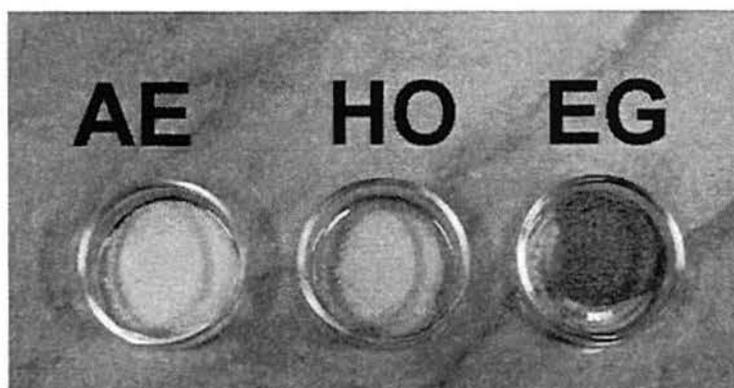


Figura 6.7: Pós obtidos no processo sol-gel, após calcinação em 400°C por 6 horas. AE= solvente álcool etílico; HO= solvente água destilada e EG= solvente etilenoglicol.

Pelo cálculo estequiométrico das quantidades de precursores, considerando um processo sem perdas, preparado a partir de 3ml de $TiCl_4$ (1,307g de Ti) e 20,469g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1,472g de Al), levaria à formação de 4,962g de óxidos de alumínio e titânio. A pesagem dos pós após a calcinação em 1300°C por 6h permitiu o cálculo do rendimento para cada solvente empregado. Os rendimentos calculados estão apresentados na Tabela 6.1:

Tabela 6.1: Rendimentos dos pós em relação à massa calcinada e a quantidade teórica.

	Calculado teórico (g)	Obtido (g)	Rendimento em relação ao teórico (%)	Perda de massa na calcinação TGA (%)
AE	4,962	4,502	90,73	86,57
EG	4,962	4,461	89,90	95,04
HO	4,962	4,585	92,40	83,10

As diferenças apresentadas entre as massas de pó obtidas e as massas de pó esperadas podem estar relacionadas principalmente à perdas na transferência do material entre recipientes. A alta perda de massa durante a calcinação mostra a grande quantidade de material orgânico e de NH_4Cl e NH_4NO_3 ainda remanescentes na etapa de calcinação.

A evolução de fases com o tratamento térmico pôde ser acompanhada através da análise por difração de raio X após calcinações nas temperaturas de 400°C , 600°C , 800°C , 900°C , 1000°C , 1200°C , 1300°C e 1400° com taxa de aquecimento de $150^\circ/\text{h}$ e patamar de 6h, sendo resfriadas dentro do forno.

Para as amostras preparadas em álcool etílico e água (AE e HO), foram encontrados nos difratogramas, depois da calcinação a 400°C , picos extremamente largos da fase anatásio, o que indicaria uma cristalização incipiente dessa fase. Já para a amostra preparada em etilenoglicol (EG), esses traços de anatásio não aparecem como mostra os difratogramas das amostras calcinadas a 400°C (Figura 6.8).

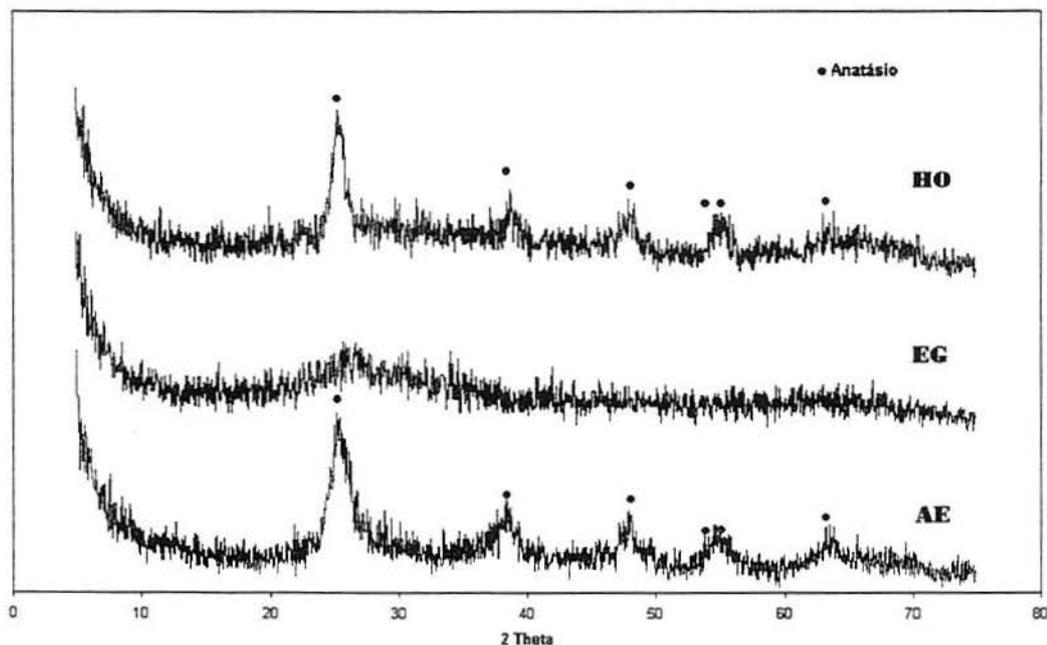


Figura 6.8: Difratogramas após calcinação a 400°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Segundo Huang e Senos (2001), a formação de anatásio está relacionada com o grau de homogeneidade nos produtos obtidos, pois a presença de átomos de alumínio muito próximos dos de titânia inibiria a formação da fase anatásio.

Após a calcinação a 600°C, os pós investigados apresentaram as mesmas fases presentes, porém apenas com uma diminuição no alargamento dos picos de anatásio nos pós produzidos com AE e HO, indicando um pequeno crescimento do tamanho dos cristalitos de anatásio. A Figura 6.9 apresenta o difratograma correspondente.

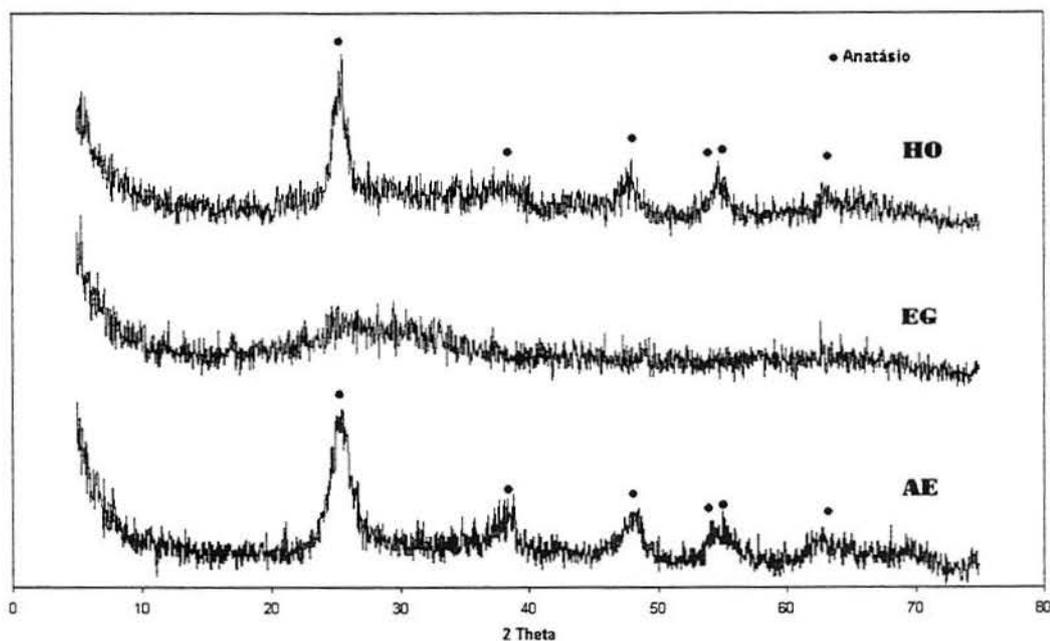


Figura 6.9: Difratogramas após calcinação a 600°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Após a calcinação a 800°C (Figura 6.10), nota-se uma grande diferença apenas nos pós produzidos com o solvente EG, que agora possui picos bem definidos de anatásio e picos indicativos da presença de tialita. Isto pode ser explicado pela alta homogeneidade proporcionada por esse solvente. Segundo Huang e Senos (2001), com o aquecimento a essa temperatura, as ligações Al-O-Ti são quebradas e ocorre a formação de fases de TiO_2 e Al_2O_3 .

Com a calcinação a 900° C, pode-se deduzir, baseado no estreitamento dos picos de difração, que o tamanho do cristalito de anatásio nos pós produzidos com os solventes AE e HO aumenta expressivamente. O pó produzido com o solvente EG apresenta agora diversas fases do sistema Al_2O_3 - TiO_2 , inclusive a fase tialita. O pó produzido com HO como solvente apresenta traços da alumina de transição (alumina- θ) conforme mostra o difratograma da Figura 6.11. O surgimento das diversas fases no pó produzido com o solvente EG e a permanência praticamente totalitária de anatásio nos pós produzidos com os solventes AE e

HO revelam que este anatásio de tamanho de cristalito muito pequeno acaba dificultando o surgimento de novas fases.

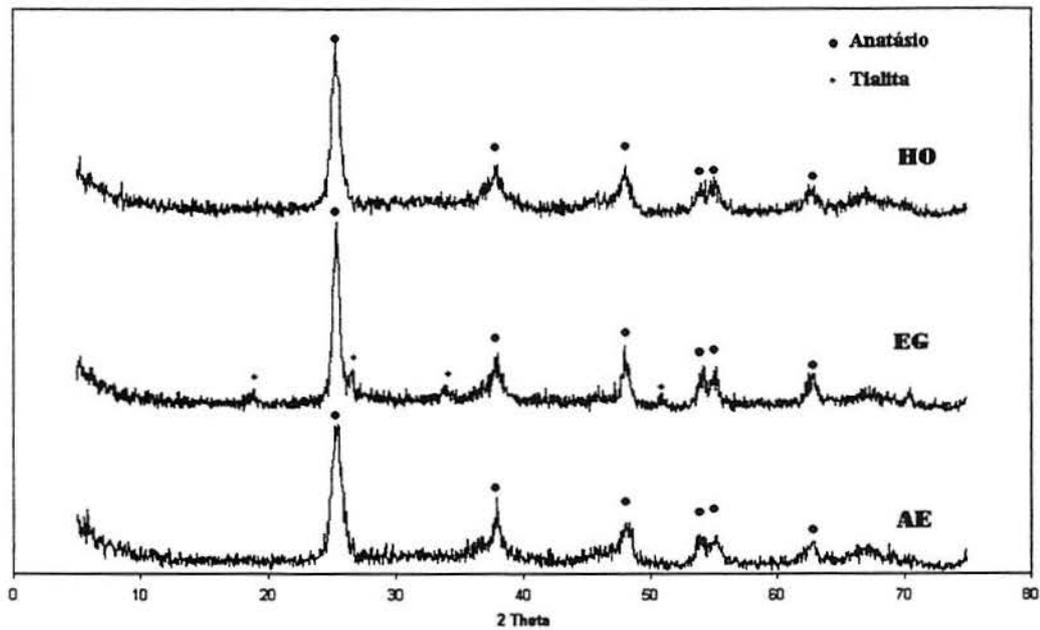


Figura 6.10: Difratoogramas após calcinação a 800°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

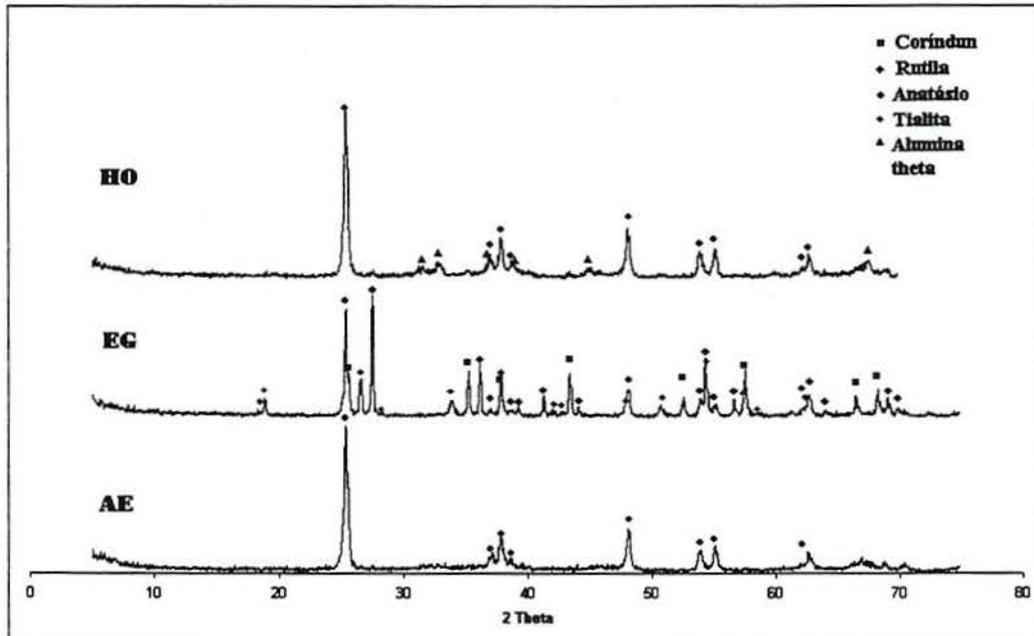


Figura 6.11: Difratoogramas após calcinação a 900°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Calcinando a 1000°C (Figura 6.12), já ocorre a cristalização do óxido de alumínio na fase coríndon. O titânio anatásio transforma-se em rutila, sendo que para as amostras AE e HO, nota-se ainda claramente a presença da fase anatásio. Para o pó obtido utilizando solvente EG, a quase completa ausência de anatásio pode ser atribuída à taxa de aquecimento relativamente rápida que passa pelas temperaturas de formação da fase anatásio sem dar tempo para que esta formação ocorra.

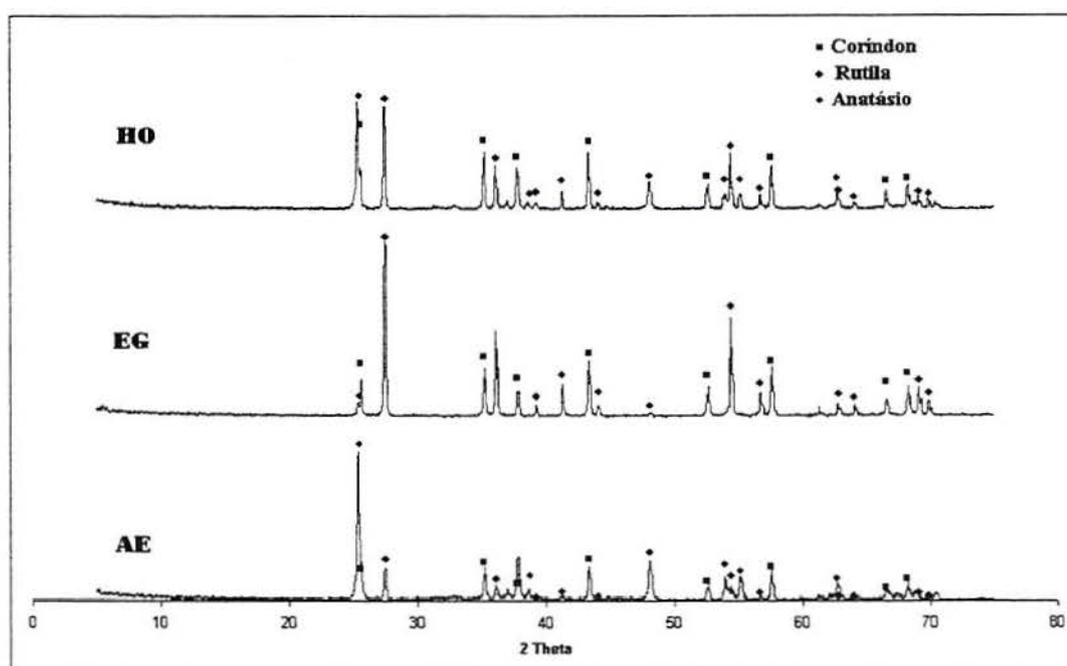


Figura 6.12: Difratogramas após calcinação a 1000°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Fato semelhante foi observado por Huang e Senos (2001) com amostras preparadas através de alcóxidos de titânio e alumínio. Estas amostras, devido à sua alta homogeneidade química, que impedia a formação da fase anatásio em baixas temperaturas, cristalizavam diretamente à fase rutila da titânia. A suposição era de que as ligações Al-O-Ti com o acréscimo de temperatura quebrariam e partículas de Al_2O_3 e TiO_2 seriam formadas. Então, ocorreria a cristalização da fase estável rutila, no lugar da fase metaestável anatásio, devido à concentração de sítios de nucleação preferencial e devido à alta energia associada às interfaces e superfícies, como postulado por Huang e Senos (2001).

A Figura 6.13 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 1000°C. Nesta temperatura, as fases termodinamicamente estáveis são rutila e coríndon, porém ainda há anatásio em todas as amostras, sendo que os pós obtidos utilizando solvente

EG apresenta majoritariamente a fase rutila. O pó obtido com solvente AE foi o que apresentou maior intensidade para a fase de anatásio.

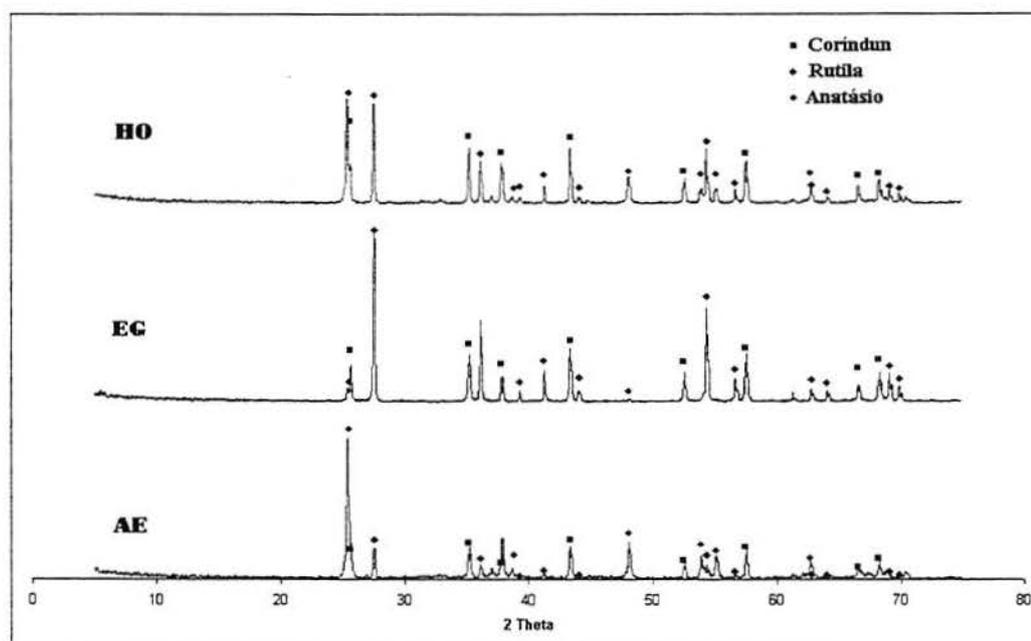


Figura 6.13: Difratomogramas após calcinação a 1100°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Após calcinação a 1200°C, todas as amostras tendem à total separação dos seus constituintes para a formação de rutila e corindon como é mostrado do difratograma da Figura 6.14.

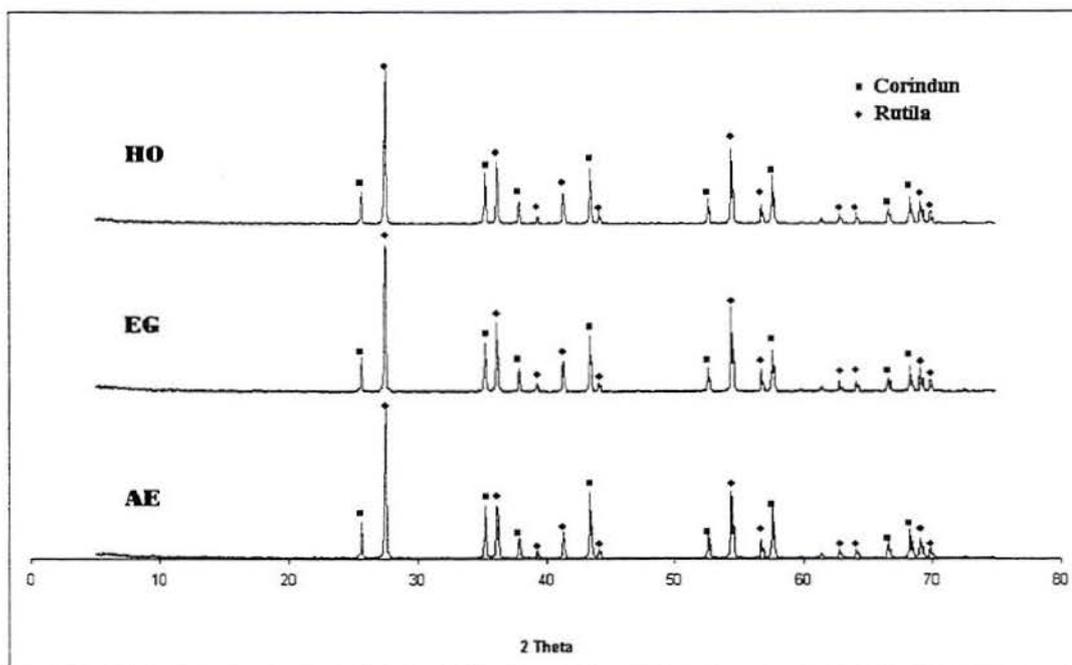


Figura 6.14: Difração de raios X após calcinação a 1200°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

A calcinação dos pós a 1300°C levou à formação de titanato de alumínio em todas as amostras. Baseado nas intensidades relativas dos picos de difração das fases rutila, coríndon e tialita, nota-se que a amostra AE apresenta a maior conversão da fase tialita e a amostra EG a menor. Isto pode ser explicado devido ao efeito dos cristais de anatásio que retardam a formação de rutila e favorecem a conservação de regiões amorfas que são convertidas diretamente em tialita já nas temperaturas onde a fase tialita é termodinamicamente estável. A Figura 6.15 apresenta os difratogramas correspondentes à análise por difração de raio X após calcinação a 1300°C.

Já após calcinação a 1400°C (Figura 6.16), as amostras possuem praticamente 100% de cristalização da fase tialita. A presença de rutila e coríndon nos pós calcinados nesta temperatura podem ser tanto quanto à não completa conversão do pó em tialita, como devido à desestabilização da fase no resfriamento lento, propiciando a transformação da tialita em seus óxidos constituintes rutila e coríndon.

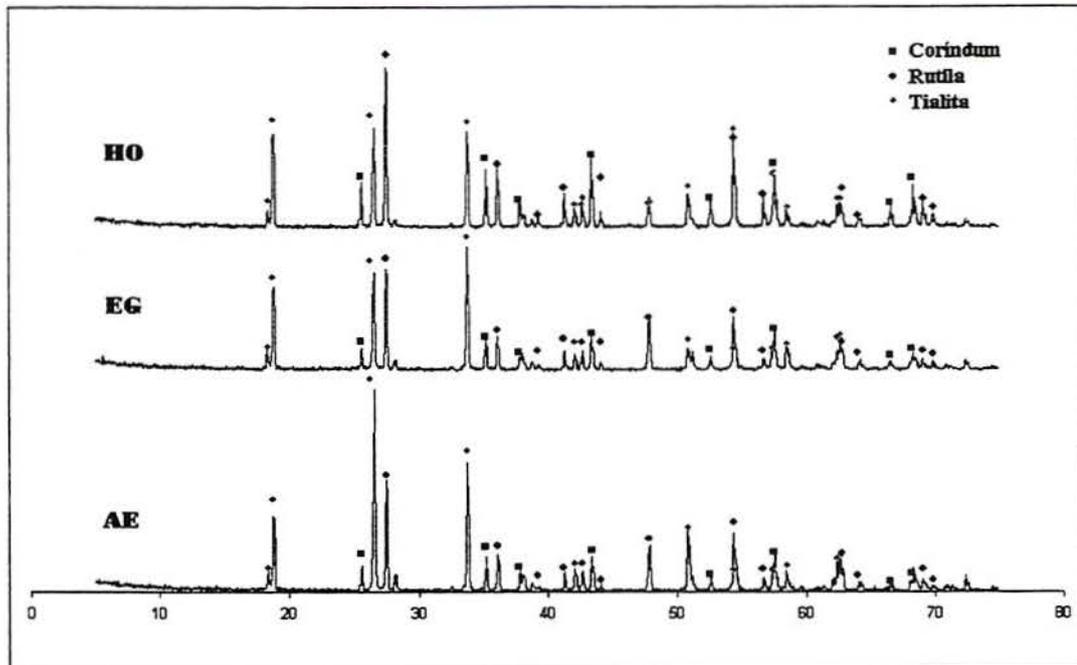


Figura 6.15: Difração de raios X após calcinação a 1300°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

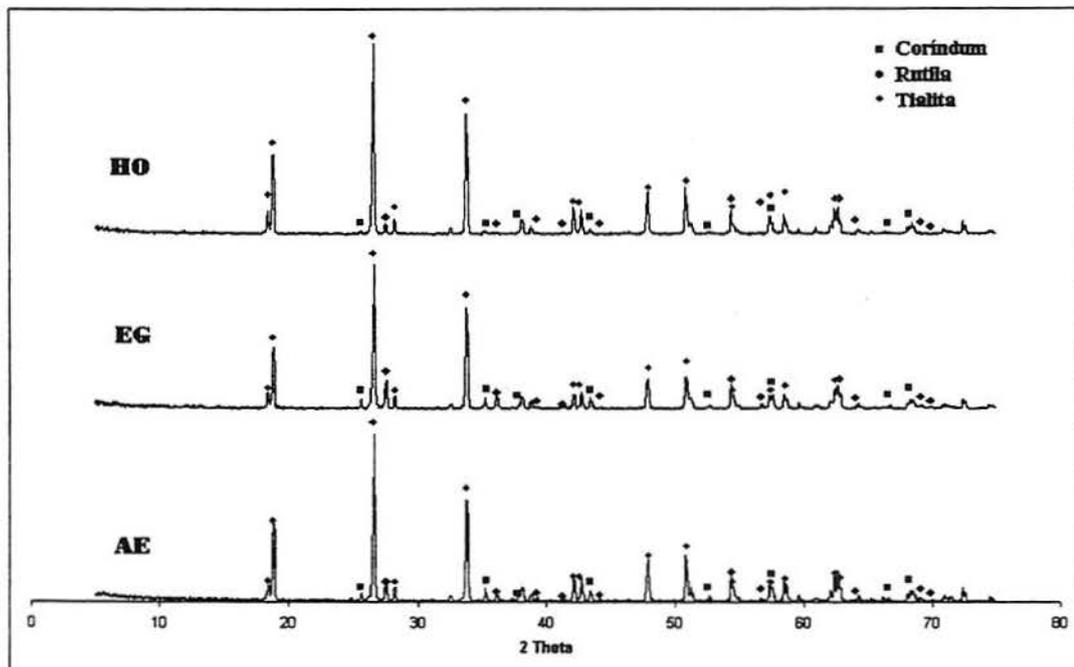


Figura 6.16: Difração de raios X após calcinação a 1400°C por 6 horas dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

A Tabela 6.2 faz uma síntese das fases presentes em cada temperatura de calcinação. Em aplicações onde ocorre um aquecimento lento do material, a vantagem da boa dispersão

obtida através do sol-gel é perdida. Isso induz a um tratamento como propiciado pela aspersão térmica, onde é obtido tanto um aquecimento rápido como um resfriamento rápido, impedindo a reversão da fase tialita em anatásio e coríndon.

Tabela 6.2: Fases cristalográficas presentes após calcinação a diferentes temperaturas por 6 horas de patamar dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Temperatura de calcinação	AE	EG	HO
400°C	Anatásio	-	Anatásio
600°C	Anatásio	-	Anatásio
800°C	Anatásio	Anatásio Tialita (traços)	Anatásio
900°C	Anatásio	Rutila Anatásio Coríndon Tialita	Anatásio Alumina- θ (traços)
1000°C	Anatásio (majoritária) Rutila (minoritária) Coríndon	Rutila (majoritária) Anatásio (traços) Coríndon	Anatásio Rutila Coríndon
1200°C	Rutila Coríndon	Rutila Coríndon	Rutila Coríndon
1300°C	Rutila Coríndon Tialita	Rutila Coríndon Tialita	Rutila Coríndon Tialita
1400°C	Tialita (majoritária) Coríndon Rutila	Tialita (majoritária) Coríndon Rutila	Tialita (majoritária) Coríndon Rutila

6.2.2 Aspersão a plasma

A Figura 6.17 apresenta uma imagem obtida com MEV de um *splat* formado em um passe de aspersão do pó obtido utilizando AE como solvente. O formato do *splat* obtido revelou que a partícula atingiu um elevado grau de plasticidade em todo o seu volume. Um dos problemas possíveis na aspersão térmica é a fusão apenas superficial da partícula, o que promoveria uma distribuição não-homogênea de propriedades ao longo do revestimento.

Nos pós aspergidos sobre o substrato metálico, a análise por difração de raios X revelou a formação de um revestimento constituído por apenas uma fase cristalina tialita, enquanto o pó coletado após aspersão em água revelou a formação de outras fases além de tialita, como mostram os difratogramas das Figuras 6.18 e 6.19.

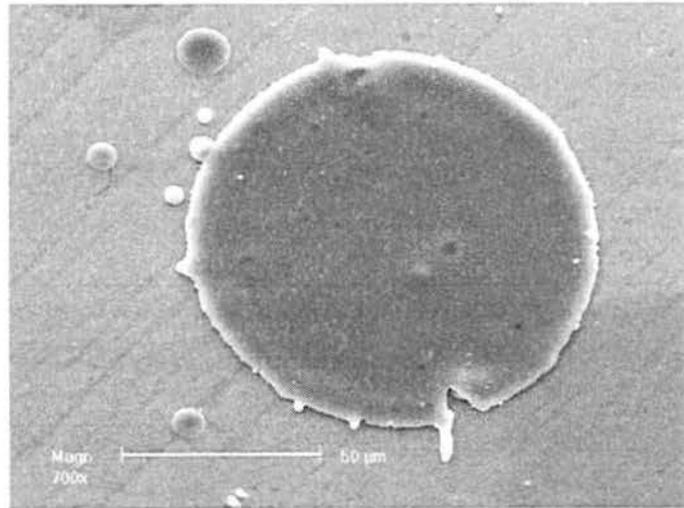


Figura 6.17: *splat* individual formado pela aspersão do pó AE.

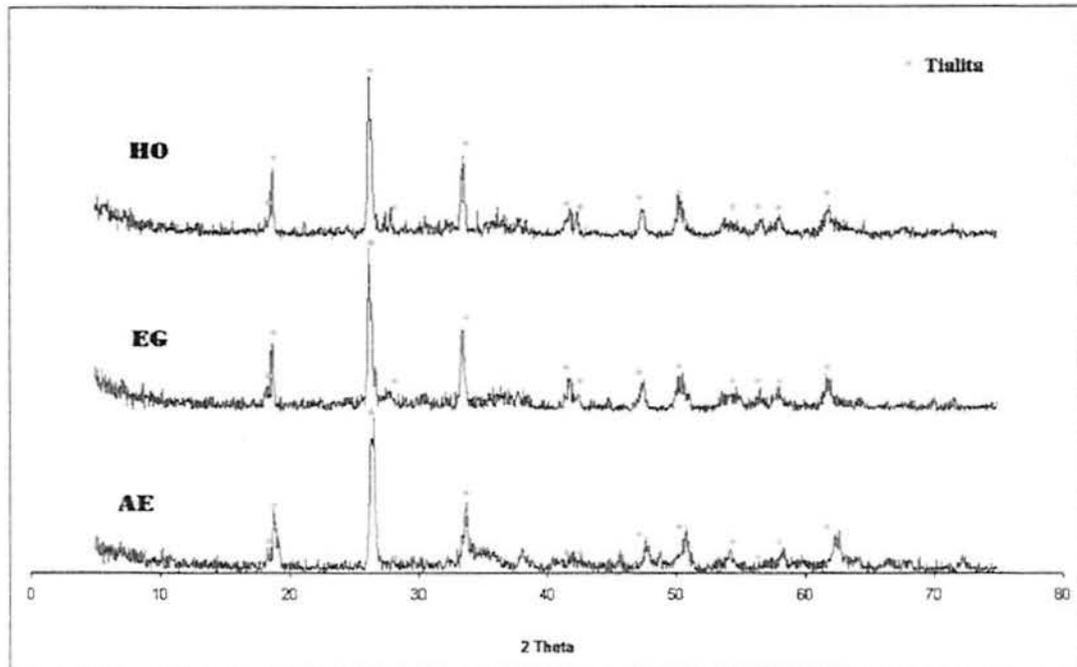


Figura 6.18: Difração de raios X após calcinação a 600°C por 6 horas e aspersão térmica via plasma em substrato metálico dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

Na aspersão sobre substrato de aço, tem-se uma interação maior entre as partículas e o substrato que encontram, ao se espalharem sobre esse, do que entre as partículas e a água. Isto pode ser um dos motivos da maior formação da fase tialita quando a aspersão é feita em um anteparo metálico. A aspersão térmica em um substrato acarreta em uma taxa de resfriamento mais elevada das partículas devido ao menor caminho percorrido pelas partículas no ar. Na aspersão em água, além de haver necessariamente uma maior distância entre a pistola e o

recipiente com água, ocorre provavelmente a formação de uma camada de vapor de água em torno das partículas, quando do mergulho destas na água, resultando em uma menor taxa de resfriamento.

Outro motivo que pode levar à formação de fases independentes de titânia e alumina na aspersão sobre água é a coleta das partículas que não chegam à temperatura necessária para a formação da tialita por passarem em regiões periféricas da chama plásmica. No caso de aspersão sobre um substrato metálico, estas partículas podem não se aderir ao substrato por não adquirirem plasticidade suficiente em função da menor temperatura que atingem durante sua passagem pela chama. Foi possível constatar-se também que a cristalização da alumina é incipiente em todos os pós aspergidos em água. Isto pode ser explicado devido à maior temperatura necessária para que ocorra difusão dos átomos de alumínio.

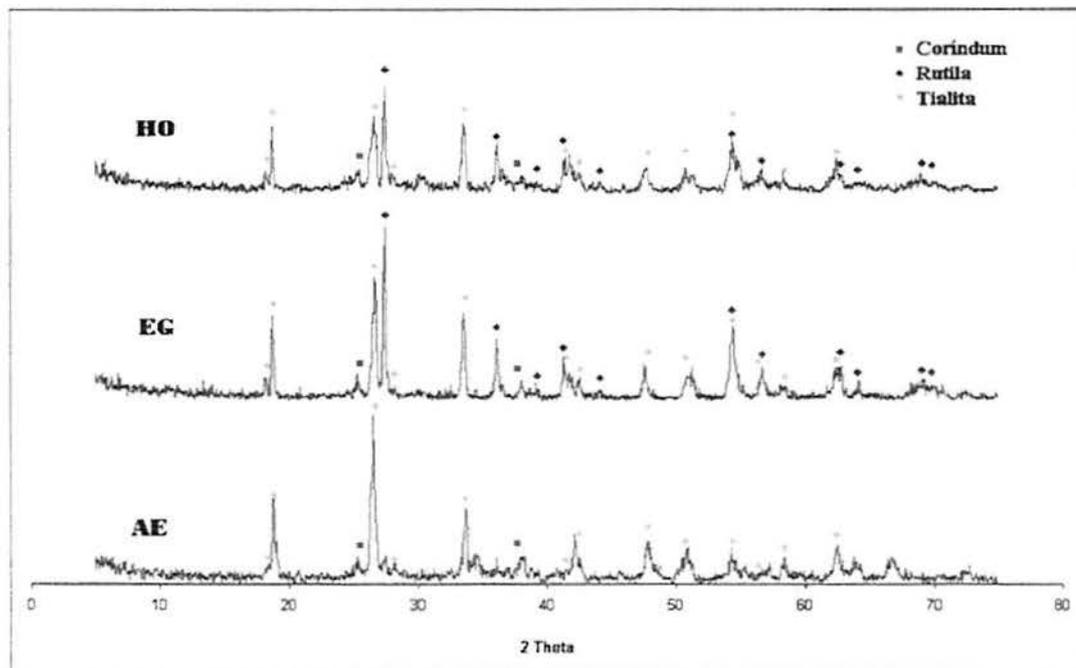


Figura 6.19: Difração de raios X após calcinação a 600°C por 6 horas e aspersão térmica via plasma em água dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

No caso do pó produzido com álcool etílico aspergido em água, a formação de rutila é imperceptível por difrações de raios X. Isto indica uma grande influência da morfologia das partículas produzidas com este solvente, que permite um maior grau de fusão e, conseqüentemente, maior conversão em tialita.

6.2.3 Granulometria

Um fator importante para uma boa fluidez e para o grau de fusão das partículas quando utilizadas na aspersão térmica é o tamanho dos grânulos de pós que são formados. Ao calcinar o gel obtido anteriormente, tem-se a formação de agregados de uma mistura dos óxidos de alumínio e titânio. Para cada solvente utilizado, formam-se agregados de tamanhos diferentes. A Figura 6.20 apresenta as distribuições granulométricas dos pós preparados com diferentes solventes calcinados a 600°C por 6h.

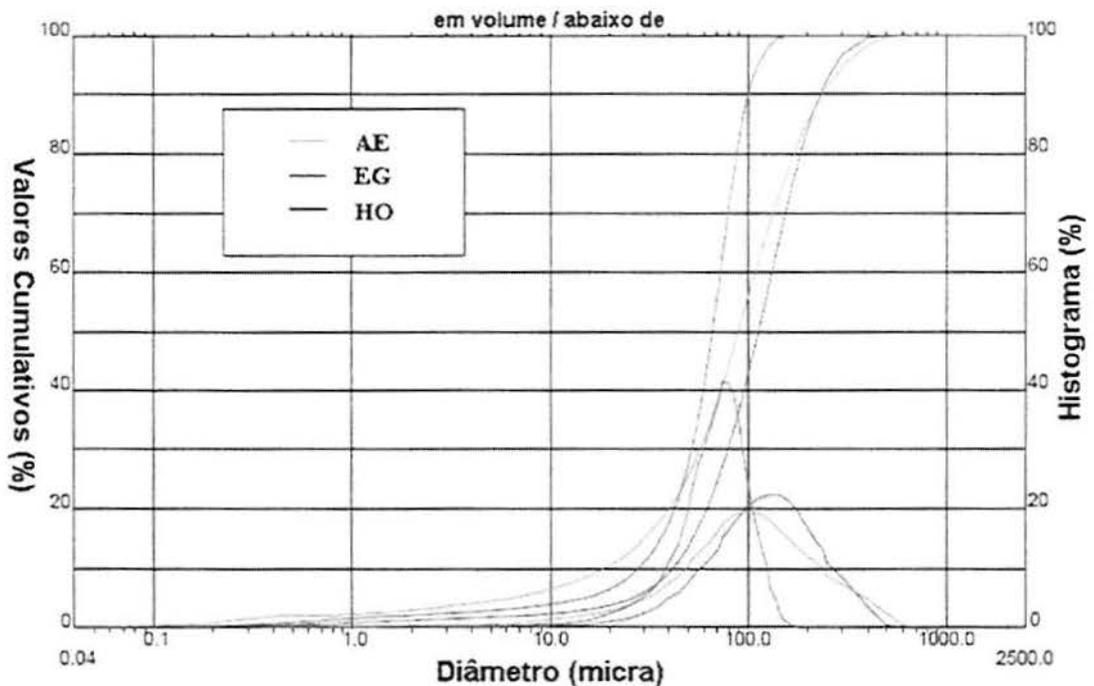


Figura 6.20: Distribuição granulométrica dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C.

Uma distribuição de partículas estreita é desejável para a manufatura de revestimentos densos por aspersão térmica. O pó obtido no processo sol-gel com solvente EG apresentou essa característica. Já os pós processados com solventes HO e AE apresentaram uma curva achatada, o que significa um intervalo de tamanho entre o máximo e o mínimo bem maior. A Tabela 6.3 lista os valores de diâmetro de partículas D_{90} , D_{50} , D_{10} e o tamanho médio, obtidos a partir dos dados do gráfico da Figura 6.20.

Comercialmente, o tamanho de partícula de pós cerâmicos para aspersão térmica varia em torno de 15 a 90 μm . Portanto, em todos os casos, é necessária uma moagem prévia do material para a desagregação do pó. Após breve desagregação em almofariz e peneiramento em peneira de abertura de 45 μm , as amostras apresentaram uma distribuição granulométrica

mais adequada para o processo de aspersão térmica como mostrado na Figura 6.20, cujos valores de diâmetro de partículas D_{90} , D_{50} , D_{10} e o tamanho médio são listados na Tabela 6.4.

Tabela 6.3: Distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 600°C. T_m = tamanho médio das partículas; D_{10} = 10% das partículas possuem até este diâmetro; D_{50} = 50% das partículas possuem até este valor. D_{90} = 90% das partículas possuem até este valor. Valores em μm .

	AE	EG	HO
T_m	113,86	65,66	127,72
D_{10}	18,72	28,11	41,63
D_{50}	89,81	66,11	113,26
D_{90}	239,11	101,12	234,06

Tabela 6.4: Distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 600°C e parcialmente desagregadas em almofariz. T_m = tamanho médio das partículas; D_{10} = 10% das partículas possuem até este diâmetro; D_{50} = 50% das partículas possuem até este valor. D_{90} = 90% das partículas possuem até este valor. Valores em μm .

	AE	EG	HO
T_m	32,19	27,39	59,10
D_{10}	3,28	3,82	9,29
D_{50}	29,12	27,40	57,51
D_{90}	64,85	49,22	110,58

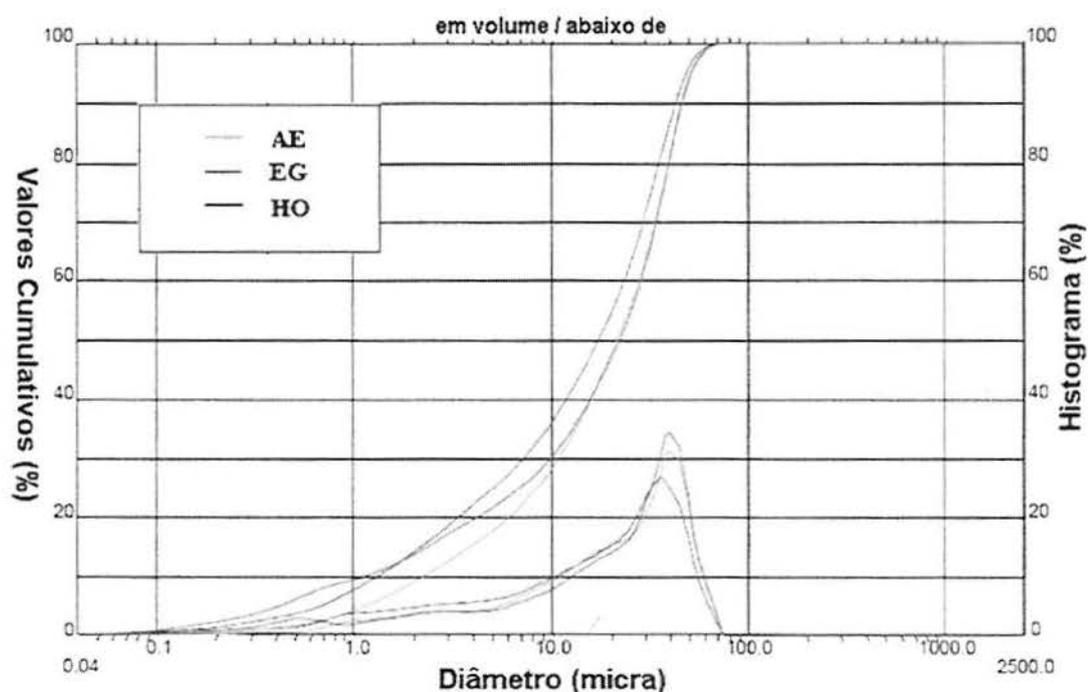


Figura 6.21: Distribuição granulométrica dos produtos obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C, desagregadas parcialmente em almofariz, preparados para aspersão térmica.

6.2.4 Morfologia e homogeneidade

A análise da morfologia feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras calcinadas a 600°C por 6 horas de patamar revelou um aspecto semelhante nos pós obtidos com os solventes EG e HO, possuindo formas de blocos maciços com a presença de microtrincas como mostram as fotomicrografias das Figuras 6.22 e 6.23.

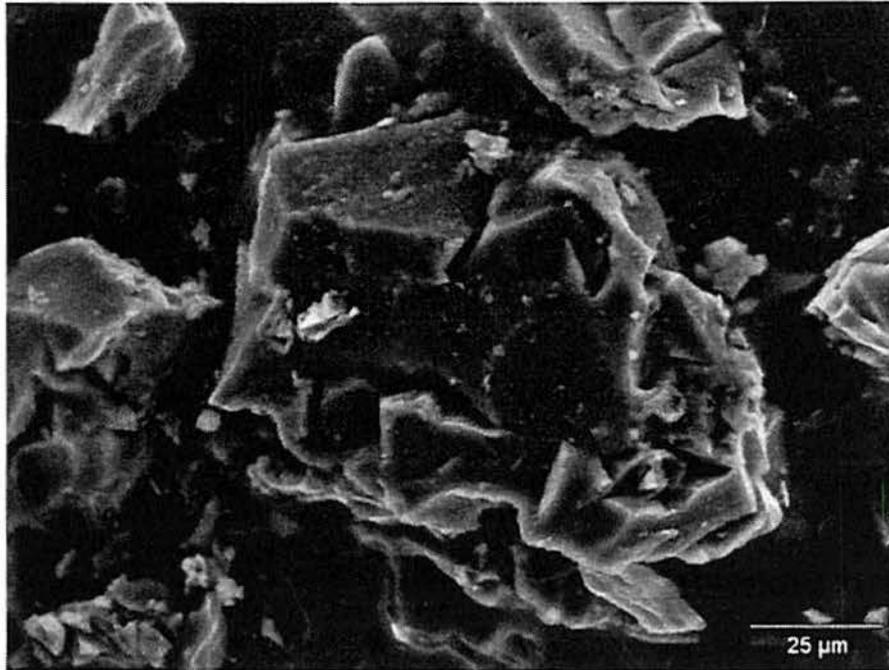


Figura 6.22: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando etilenoglicol (EG) como solvente, após calcinação a 600°C.

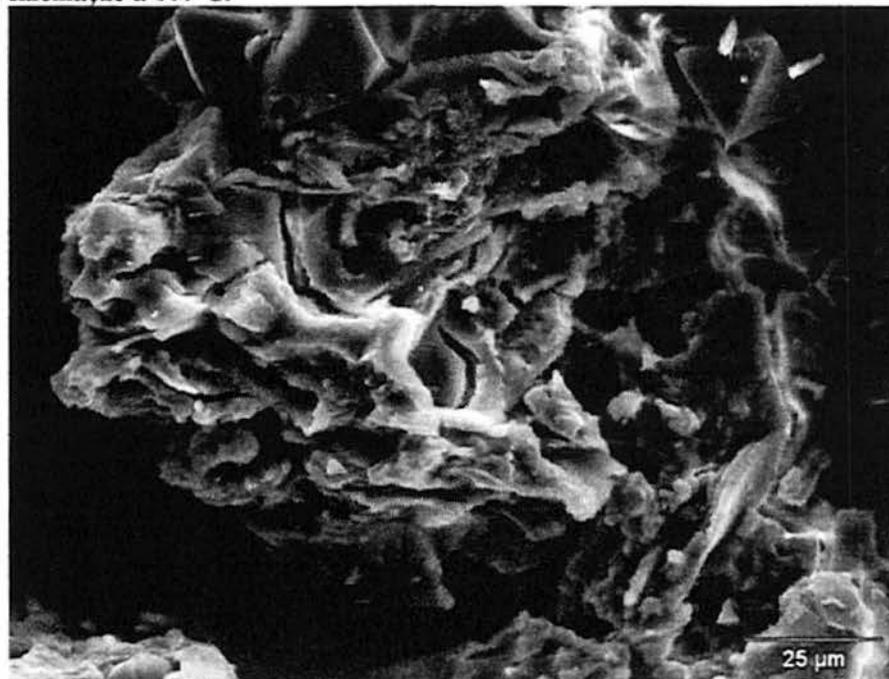


Figura 6.23: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando água destilada (HO) como solvente, após calcinação a 600°C.

Já o produto obtido no processo sol-gel, utilizando álcool etílico como solvente, após calcinação a 600°C, apresentou uma característica bastante interessante que foi uma maior esfericidade dos aglomerados, aparentemente com maior área superficial do que nos pós obtidos utilizando os solventes HO e EG (Figura 6.24). Quanto mais esféricas forem as partículas do pó para aspersão, melhor será a fluidez deste que, conseqüentemente terá um fluxo mais uniforme na pistola de aspersão, permitindo maior homogeneidade no revestimento. A estrutura da amostra preparada em álcool etílico indica ter uma grande quantidade de porosidade aberta o que facilitaria a fusão completa do grânulo devido à maior área superficial.

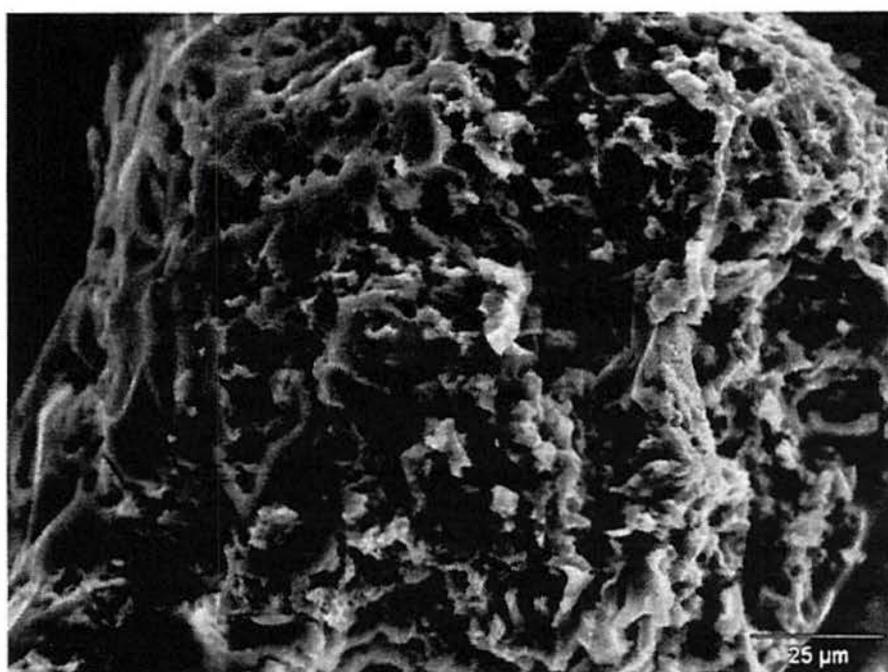


Figura 6.24: Fotomicrografia do produto obtidos no processo sol-gel, utilizando álcool etílico (AE) como solvente, após calcinação a 600°C.

Com o intuito de verificar a proporção atômica dos elementos Al e Ti nos pós obtidos após calcinação a 600°C, realizou-se análises por EDS em 5 pontos diferentes em uma mesma partícula. O valor da proporção dos elementos obtida para a tialita após aspersão térmica sobre substrato de aço foi de 1,45. Portanto, estimam-se valores próximos a este para as amostras calcinadas e com boa homogeneidade química.

A Figura 6.25 mostra a diferença na homogeneidade química obtida com os diferentes solventes em um mesmo grão de cada amostra. O pó obtido utilizando solvente EG revelou o mais baixo desvio padrão, reforçando a suposição de que o surgimento da fase anatásio está

associada à maior homogeneidade química proporcionada por esse solvente. Os valores de cada medida por EDS são fornecidos no Anexo I.

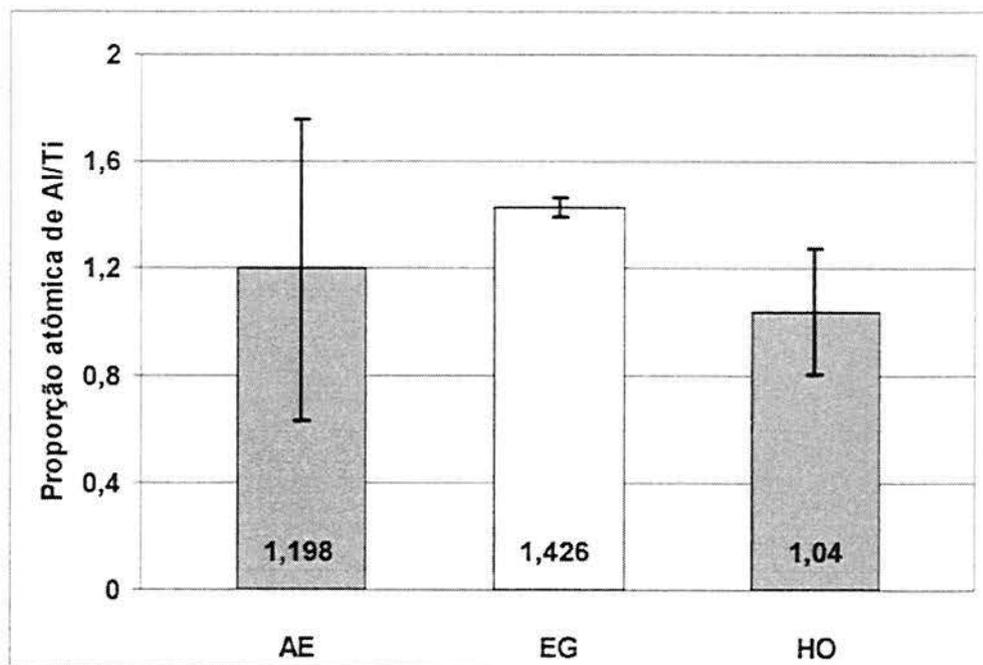


Figura 6.25: Proporção atômica de Al/Ti obtida por EDS para todas as amostras calcinadas a 600°C, utilizando água destilada (HO), etilenoglicol (EG) e álcool etílico (AE) como solvente.

7 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter, pelo processo sol-gel utilizando como precursores tetracloreto de titânio e nitrato de alumínio, com três diferentes solventes (água destilada, etilenoglicol e álcool etílico) e posterior calcinação, a fase tialita coexistindo com alumina e titânia.
- Os tempos de secagem dos géis variaram para cada tipo de solvente empregado, sendo que o uso de etilenoglicol levou a um maior tempo de secagem, enquanto o álcool etílico propiciou uma secagem mais rápida.
- Os pós obtidos apresentaram homogeneidade química suficiente para a formação de tialita na aspensão térmica via plasma. Os pós obtidos apresentaram uma distribuição dos dois elementos (titânio e alumínio) na mesma partícula, sendo que o pó obtido usando etilenoglicol como solvente foi o que apresentou o maior grau de homogeneidade, constatado por análise de EDS.
- O tratamento térmico por calcinação resultou na formação de fases dependente da temperatura praticada. Os pós obtidos nos processos utilizando água destilada e álcool etílico formaram a fase anatásio até temperaturas de calcinação de 800°C. Os pós obtidos utilizando etilenoglicol como solvente permaneceram amorfos até essa temperatura. Acima de 800°C até 1200°C, houve a formação de rutila e coríndon para todos os pós investigados. Isto está de acordo com os resultados obtidos anteriormente (HUANG e SENOS, 2001; KATO *et al.*, 1980; JAMBAZOV e LEPKOVA, 1993), porém utilizando como precursores alcóxidos de Ti e Al.
- O tratamento térmico por chama plásmica dos pós obtidos por sol-gel com quaisquer dos três diferentes solventes investigados resultou na formação de tialita quando a aspensão foi realizada sobre substrato metálico. Quando da aspensão sobre água, formou-se, além da tialita, as fases rutila e indícios de coríndon.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Testar misturas com diferentes solventes a fim de obter características específicas de cada solvente, como a homogeneidade química dos pós produzidos com o solvente etilenoglicol e a morfologia obtida nas amostras preparadas com solvente álcool etílico;
- Avaliar comparativamente com revestimentos tradicionais, as propriedades obtidas com o revestimento produzido com pós obtidos por rota sol-gel;
- Avaliar e testar métodos alternativos à calcinação, como *freeze-drying* ou lavagem, para a obtenção dos óxidos de interesse sem os subprodutos da reação NH_4NO_3 e NH_4Cl ;
- Verificar a influência da concentração da solução inicial nas características finais do pó para aspersão térmica;
- Verificar a influência dos parâmetros de aspersão nas fases resultantes da aspersão de pós produzidos por sol-gel.
- Comparar os resultados obtidos da aspersão de pós preparados por sol-gel com obtidos através da aspersão de pós industriais.
- Medir a área superficial dos aglomerados formados.

9 BIBLIOGRAFIA

ALIPRANDI, G. *et al.*; Utilization of ceramic plasma spray coatings in aluminium foundries.; **High Tech Ceramics**; v. 3; p.2667-2672; 1986.

ARENAS, I. e GIL, O.; Synthesis and properties of in situ $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite. **Journal of Materials Processing Technology**; v. 143; p. 838–842; 2003.

BAYER, G.; Thermal Expansion Characteristics and Stability of Pseudobrookite Type Compounds Me_3O_5 ; **Journal of the Less-Common Metals**; v. 24; p. 129-38; 1971.

BERGMANN, C. P.; Revestimentos cerâmicos de titanato de alumínio depositados por plasma spray, **XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 2; p.829-836; 1992.

BERNT, C. C.; Material production process; In: **Handbook of thermal spray technology**; Ed. Davis & Associates; 2004.

BJÖRKERT, U.S. *et al.*; Phase development in La_2O_3 doped Al_2O_3 : TiO_2 ceramic membranes; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 19; p. 1847–1857; 1999.

BUSCAGLIA, V. e NANNI, P.; Decomposition of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_5$ ceramics; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 81; p. 2645–2653; 1998.

BUSCAGLIA, V. *et al.*; Decomposition of Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 solid solutions: a thermodynamic approach; **Journal of Materials Science Letters**; v. 31, p. 5009–5016; 1996.

BUSCAGLIA, V. *et al.*; Reaction sintering of aluminium titanate: I. Effect of MgO addition; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 13; p. 411–417; 1994a.

BUSCAGLIA, V. *et al.*; Reaction sintering of aluminium titanate: II. Effect of different alumina powders; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 13; p. 419–426; 1994b.

BUSCAGLIA, V. *et al.*; Synthesis, sintering and expansion of $\text{Al}_{0.8}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_5$: a low-thermal-expansion material resistant to thermal decomposition; **Journal of Materials Science Letters**; v.32, p. 6525–6531; 1997.

CHEN, Y. *et al.*; High Rate Synthesis of Nanophase Materials; **Nanostructured Materials**; v. 9; p. 101-104; 1997.

CLEVELAND, J. J. e BRADT, R. C.; Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 61; n. 11 e 12; p. 478-481; 1978.

CONRADS, H. e SHIMIDT, M.; Plasma generation and plasma sources; In.: **Plasma Sources Science and Technology**; ed.: Daniel C Schram; v. 9; n. 4; p. 441-454; 2000.

DELL, R. M.; **Reactivity of solids**; ed. J.S. Anderson, M. W. Roberts, e F. S. Stone; Chapman e Hall, New York p. 553-566. 1972.

EDELSTEIN, A.S.; MURDAY, J.S e RATH, B.B; Challenges in Nanomaterials Design; **Progress in Materials Science**; v. 42; p. 5-21; 1997.

EWELL, R.H. e INSLEY, H.; Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**; v.15; p. 173-186; 1935.

FAUCHAIS, P.; Molten particle deposition. **University of Limoges, France**; p.202-208, 1992.

GIORDANO, L. *et al.*; Microstructure and thermal expansion of $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-MgTi}_2\text{O}_5$ solid solutions obtained by reaction sintering. **Journal of the European Ceramic Society**; v. 22; p. 1811–1822; 2002.

GONZÁLES, G. *et al.*; Synthesis and Characterization of Nanophase Particles Obtained by D.C.Sputtering; **Scripta Materialia**; v. 44; p. 1883-1887; 2001.

GOPALAKRISHNAN, M. V. *et al.*; Structural characterisation and strength evaluation of spray formed ceramic composite near-net shapes, **Journal of Materials Processing Technology**; v. 135; p. 228-234, 2003.

GREGORY, J. e DUAN, J.; Hydrolyzing metal salts as coagulants; **Pure and Applied Chemistry**; v. 73; n. 12; p. 2017–2026; 2001.

HAMANO, K. *et al.*; Crack propagation resistance of aluminium titanate ceramics; **International Journal of High Technology Ceramics**; v. 1; p. 129–137; 1985,

HAREESH, U.S. *et al.*; Dependence of precursor characteristics on low temperature densification of sol–gel aluminium titanate; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 21; p. 2345–2351; 2001.

HASSELMAN, D. P. H. *et al.*, Effect of thermal history on the thermal diffusivity and thermal expansion of an alumina–aluminum titanate composite. **Journal of the American Ceramic Society**; v. 76; n. 9, p. 2180-2184; 1993.

HAWTHORNE, H. M. *et al.*; The microstructural dependence of wear and indentation behaviour of some plasma-sprayed alumina coatings; **Wear**; v.203; p. 709-714; 1997.

HE, J. e SCHOENUNG; J.M.; Nanostructured Coatings; **Materials Science and Engineering**; v. 336; p. 274-319; 2002.

HOFFMANN, S. *et al.*; Structural models for intergrowth structures in the phase system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ - **Journal of Solid State Chemistry**; v. 178; p. 2897–2906; 2005.

HOLCOMBE, C. E. e COFFEY, A. L; Calculated X-ray Powder Diffraction Data for Beta Al_2TiO_5 ; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 56; n. 4; p. 220-221; 1973.

HUANG, Y. X. e SENOS, A. M. R.; Effect of the powder precursors characteristics in the reaction sintering of aluminum titanate; **Materials Research Bulletin**; v. 37; p. 99-111; 2001.

- HUANG, Y. X. *et al.*; Effect of excess SiO₂ on the reaction sintering of aluminium titanate – 25 vol.% mullite composites. **Ceramics International**; v. 24; p. 223–228; 1998.
- HUANG, Y. X. *et al.*; Thermal and mechanical properties of aluminum titanate–mullite composites; **Journal of Materials Research**; v. 15; n. 2; p. 357–363; 2000.
- HWANG, C. S. *et al.*; Microstructures and mechanical properties of TiO₂-doped alumina ceramics owing to decomposition of formed Al₂TiO₅; **Journal of the Ceramic Society of Japan**; v. 102; p. 253–258; 1994.
- JAMBAZOV D. *et al.*; A study of the stabilization of aluminium titanate. **Journal of Materials Science Letters**; v. 29; p. 2521–2525; 1994.
- JAMBAZOV, S. e LEPKOVA, D.; Synthesis and properties of Al₂TiO₅. **Third Euro-Ceramics**; v. 3, p. 1013-1018; 1993.
- JUNG, J. *et al.*; Improved thermal stability of Al-titanate solid solutions; **Ceramic forum international**; v. 70; n. 6; p. 299-301; 1993.
- KALIVAS, W.; Chrome plating alternative thermal spray; 2003; disponível em (<http://www.faculty.rsu.edu/~clayton/kalivas/paper.htm>); acessada em 04/07/2007.
- KATO, E. *et al.*; Decomposition Temperature of β Al₂TiO₅; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 63; n. 5 e 6; p. 355-356; 1980.
- KUSZYK, J. A. e BRADT, R. C., Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in MgTi₂O₅; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 56; n. 8 p. 420–423. 1973.
- LEVENE, L. e I. M. THOMAS, U. S.; **Patent 3,640,093**; 1972.
- LIMA, R. S e BERGMANN, C.P. Microestruturas de aluminas processadas por aspersão térmica. **Escola de Engenharia, PPGEM, UFRGS**; Porto Alegre, p.118; 1995.
- LIU, T. S. e PERERA, D. S.; Long-term thermal stability and mechanical properties of aluminium titanate at 1000–1200 °C; **Journal of Materials Science Letters**; v. 33; p. 995–1001; 1998.
- MARTINEZ, J. J.M. *et al.*; High temperature mechanical behavior of aluminium titanate–mullite composites. **Journal of the European Ceramic Society**; v. 21; p. 63–70; 2001.
- MOROSIN, B. e LYNCH, R. W.; Structure Studies on Al₂TiO₅ at Room Temperature and at 600°C; **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**; v. 28; p. 1040-1046; 1972.
- NAGANO, M. *et al.*; Sintering behavior of Al₂TiO₅ base ceramics and their thermal properties; **Ceramics International**; v. 25; p. 681–687; 1999.

OHYA, Y. e NAKAGAWA, Z., Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 70; n. 8; p. 184-18, 1987.

OHYA, Y. *et al.*; Crack healing and bending strength of aluminum titanate ceramics at high temperature; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 71; n. 5; p. 232-233, 1988.

OLIKER, V. *et al.*; Tribological properties of detonation coatings based on titanium aluminides and aluminum titanate; **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**; v. 44; p. 531-536; 2005.

PARKER, F. J. e RICE, R. W., Correlation between grain size and thermal expansion for aluminum titanate materials. **Journal of the American Ceramic Society**; v. 72; n. 12; p. 2364-2366; 1989.

PAWLOWSKI, L.; The Science and Engineering of Thermal Spray; in.: **Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems**; p. 665. 1996.

PECHINI, M. P.; **U. S. Patent** 3,330,697; 1967.

PERERA, D. S. e CASSIDY, D. J.; Thermal cycling of iron- and magnesium-containing aluminium titanate in a dilatometer; **Journal of Materials Science Letters**; v. 16; p. 699-701; 1997.

POPOVSKAYA, N. F. e BOBKOVA, N. M.; Mullite-tialite ceramic materials based on chemically precipitated microstructures; **Glass and Ceramics**; v. 59; n. 7 e 8; p. 234-236; 2002.

RIELLA H.G. *et al.*; Syntesis of Aluminium Titanate Powder by Sol-Gel Technology; **Materials Science Forum**; v. 416-418; p 519-524; 2003.

ROY, R.; Aids in Hydrothermal Experimentation: II. Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 39; p. 145-146; 1956.

ROY, R.; Gel Route to Homogeneous Glass Preparation; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 52; p. 344; 1969.

SCHWIER, G. e BECZKOWIAK, J.; Advanced ceramic powders for thermal spray coatings and monolythic ceramics. In.: **High Performance Ceramic Films and Coatings**; p. 37-46, 1991.

SHANMUGAVELAYUTHAM, G. *et al.*; In-flight particle behaviour and its effect on co-spraying of alumina-titania; **Current Applied Physics**; v. 6; p. 41-47; 2006.

SHAW L. *et al.*; Thermal spray and mechanical properties of nanostructures oxide coatings **Surface and Coatings Technology**; v. 130; p. 1-8; 2000.

STANCIU L. *et al.*; Influence of powder precursors on reaction sintering of Al₂TiO₅; **Scripta Materialia**; v. 50; p. 1259–1262; 2004

TAKAHASHI, M. *et al.*; Preparation, structure, and properties of thermally and mechanically improved aluminum titanate ceramics doped with alkali feldspar. **Journal of the American Ceramic Society**; v. 85; n. 12; p. 3025-3030; 2002.

THOMAS, H. A. J. e STEVENS, R.; Aluminum Titanate - a literature review. Part 1: microcracking phenomena; **British Ceramic Transactions Journal**; v. 88; p. 144-151; 1989.

THOMAS, H. A. J. *et al.*; Effect of zirconia additions on the reaction sintering of aluminium titanate. **Journal of Materials Science Letters**; v. 26; p. 3613–3616; 1991.

TILLOCA, G.; Thermal stabilization of aluminium titanate and properties of aluminium titanate solid solutions; **Journal of Materials Science Letters**; v. 26; p. 2809–2814; 1991.

VARDELLE, M. *et al.*; Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes. **Journal of Thermal Spray Technology**; v. 4, p. 50-59, 1994.

VOLLATH, D.; SZABÓ, D. V.; HAUBELT J.; Synthesis and Properties of Ceramic Nanoparticles and Nanocomposites; **Journal of European Ceramic Society**; v.17; p. 1317-1324; 1997.

YANO, T.; KIYOHARA, M. e OTSUKA, N.; Thermal and mechanical properties of aluminum titanate–mullite composites (part 3) - effects of aluminum titanate particle size; **Journal of the Ceramic Society of Japan**; v. 100; p. 487-492; 1992.

ZAHARESCU, M. *et al.*; Al₂TiO₅ Preparation Starting with Reactive Powders Obtained by Sol-Gel Method; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 18; p. 1257-1264; 1998.

EBEN, A. e KAUPAS, P.; Ammonium nitrate production and operational experience, **Nitrogen & Methanol**, No. 235, p. 25-34, 1998.

ROUHI, A. M.; Government, industry efforts yield array of tools to combat terrorism, **Chemical Engineering News**; v. 73, No. 30, p. 10-19; 1995.

ANEXO I

Tabela A.1: Valores da proporção atômica dos elementos Al/Ti obtidos por EDS.

Medida	AE	EG	HO
1	2,09	1,38	1,28
2	0,52	1,42	1,26
3	1,16	1,48	0,82
4	1,06	1,43	1,06
5	1,16	1,42	0,78
Média	1,198	1,426	1,040
Desvio	0,565	0,036	0,236