

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

PPGE-3M

INFLUÊNCIA DA ASPERSÃO TÉRMICA POR PLASMA E SUAS ALTAS TAXAS  
DE RESFRIAMENTO NA CRISTALINIDADE DE FASES DO SISTEMA  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  
 $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$

André Zimmer

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2009

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

PPGE-3M

INFLUÊNCIA DA ASPERSÃO TÉRMICA POR PLASMA E SUAS ALTAS TAXAS  
DE RESFRIAMENTO NA CRISTALINIDADE DE FASES DO SISTEMA  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  
 $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$

André Zimmer

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE-3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia 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:

Prof. Dr. Juliano Cantarelli Toniolo

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE-3M

Dedico a  
minha esposa Carla do Couto Nunes e  
meu filho Andrius Nunes Zimmer  
pelo apoio em toda minha tese.

"A educação tem raízes amargas, mas os seus frutos são doces." (Aristóteles)

## **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 orientação, oportunidade, apoio total e dedicação demonstradas durante o período de desenvolvimento deste trabalho, assim como pelos anos de convivência e aprendizado contínuo.

Ao Professor Dr. Saulo Roca Bragança pela amizade e aos ensinamentos transmitidos.

Aos amigos e colegas Rubens Camaratta, Rafael Mello Trommer e Juliano Cantarelli Toniolo pelas discussões construtivas.

Aos amigos e colegas de trabalho, amigos, que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta tese, 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 PPGE-3M pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas.

À Capes e ao CNPq, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho;

E principalmente aos meus pais Mario Zimmer e Néli Sehaber Zimmer, minhas irmãs Cínthia Gabriely Zimmer e Débora Daniely Zimmer, meu sogro Carlos Marques Nunes e minha sogra Ione do Couto Nunes por toda compreensão, apoio e motivação transmitidos.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	XVI
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT .....	XX
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivo Geral .....	3
1.1.1 - <i>Objetivos específicos</i> .....	3
1.2 – Limitações do Trabalho .....	4
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Titanato de Alumínio .....	5
2.2 – Alumina .....	7
2.3 – Titânia.....	11
2.4 – Aspersão Térmica.....	13
2.4.1 – <i>Características dos Revestimentos Aspergidos</i> .....	16
2.4.2 – <i>Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico</i> .....	17
2.4.3 – <i>Deposição</i> .....	20
2.5 – Solidificação dos Materiais .....	22
2.5.1 – <i>Termodinâmica da Solidificação</i> .....	24
2.5.2 – <i>Termodinâmica da Transformação de Fases</i> .....	31
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 – Procedimentos Analíticos .....	35
3.2 –Materiais .....	36
3.2.1 – <i>Caracterização da Alumina</i> .....	36

3.2.2 – <i>Caracterização da Alumina-Titânia</i> .....	37
3.2.3 – <i>Obtenção e Caracterização da Tialita*</i> .....	38
3.2.4 – <i>Pós de Tialita*</i> .....	43
3.3 – <i>Procedimentos Experimentais</i> .....	44
3.3.1 – <i>Aspersão Térmica com Plasma Atmosférico</i> .....	44
3.3.2 – <i>Tratamento Térmico do Pó com Composição Estequiométrica de Tialita</i> .....	47
3.3.3 – <i>Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X - Método Single-Line</i> .....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
4.1 – <i>Aspersão de Alumina</i> .....	49
4.1.1 – <i>Aspersão sobre um substrato metálico</i> .....	49
4.1.2 – <i>Aspersão em Água</i> .....	57
4.1.3 – <i>Tamanhos de Cristalito</i> .....	61
4.2 – <i>Aspersão de Alumina e Titânia</i> .....	63
4.3 – <i>Aspersão da Tialita*</i> .....	69
4.3.1 – <i>Tratamentos Térmicos</i> .....	74
4.3.2 – <i>Tamanho de Cristalito em Função do Tratamento Térmico da Tialita*</i> .....	82
4.4 – <i>Correlação entre os Resultados Obtidos na Aspersão por Plasma para a Alumina, Titânia e o Titanato de Alumínio</i> .....	86
5. CONCLUSÕES .....	96
6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	99



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , proposto por Goldberg em 1968 ( <i>apud</i> S. Hoffmann <i>et al.</i> , 2005). .....	6
Figura 2.2 - Relação da entalpia e área de superfície para os polimorfos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , calculadas por dinâmica molecular. Fonte: J. McHale <i>et al.</i> (1997). .....	10
Figura 2.3 - Entalpia relativa ao rutilo, anatásio e a brookita frente a várias áreas superficiais. Fonte: A. Navrotsky (2003). .....	12
Figura 2.4 - Desenho esquemático do processo de aspersão. Adaptado: E. Daryl, 2004. 15	15
Figura 2.5 - Formação de uma lamela: (a) momento anterior ao impacto da partícula e (b) formação da lamela. ....	16
Figura 2.6 - Formação de um revestimento aspergido termicamente. Fonte: Z. Babiak, 2006. ....	17
Figura 2.7 - Pistola de aspersão térmica por plasma modelo SG-100 (Praxair). Fonte: D. Crawmer (2004). ....	19
Figura 2.8 - Desenho esquemático do processo de deposição por aspersão a plasma. ....	19
Figura 2.9 - Mecanismo básico envolvido no aquecimento de uma partícula em seu vôo na chama de plasma. Fonte: M. Boulos, 1991. ....	21
Figura 2.10 - Morfologias típicas de lamelas. Fonte D. Crawmer (2005). ....	22
Figura 2.11 - Nucleação e crescimento durante a solidificação. Fonte: F. Campbell (2008). ....	23
Figura 2.12 - Desenho esquemático mostrando a nucleação de uma partícula sólida esférica em um líquido. Fonte: W. Callister Jr. (2007). ....	26
Figura 2.13 - Variação da energia livre em função do raio do núcleo: energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ) e o raio crítico do núcleo ( $r^*$ ). Fonte: W. Callister Jr. (2007). ....	27
Figura 2.14 - Curvas esquemáticas da energia livre crítica versus o raio crítico para duas diferentes temperaturas. Fonte: W. Callister Jr. (2007). ....	28

Figura 2.15 – Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido. As energias interfaciais da superfície do sólido ( $\gamma_S$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e superfície do líquido ( $\gamma_L$ ) são representadas por vetores. O ângulo de molhamento também é mostrado. Fonte: W. Callister Jr. (2007). .....	29
Figura 2.16 – Energia livre para criação de um embrião/núcleo para nucleação homogênea e heterogênea. A energia livre crítica e o raio crítico também são mostrados. Fonte: W. Callister Jr. (2007). .....	30
Figura 2.17 – A variação da energia livre com o raio para criação de um embrião/núcleo para nucleação homogênea em uma transformação de fase. Há também uma barreira energética de ativação $\Delta G^*$ . Fonte: D. Porter e K. Easterling (2000). .....	32
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho. ....	34
Figura 3.2 – Imagem por MEV da alumina eletrofundida e moída. ....	36
Figura 3.3 – Difratoograma de raios X da alumina eletrofundida e moída. ....	37
Figura 3.4 – Difratoograma de raio X do pó alumina/titânia. ....	38
Figura 3.5 - Difratoograma dos produtos obtidos no processo de coprecipitação, após secagem, apresentando as fases cristalinas do hidróxido de amônio e do cloreto de amônio. ....	39
Figura 3.6 – Análises ATG e ATD para a tialita obtida no processo de coprecipitação. ....	40
Figura 3.7 – Imagem por MEV e EDX do pó de composição estequiométrica de tialita calcinado a 600 °C durante 6 h mostrando: (a) mapa composicional EDX do oxigênio, (b) mapa composicional EDX do alumínio, (c) mapa composicional EDX do titânio e (d) imagem de elétrons secundários. ....	41
Figura 3.8 – MEV do pó de tialita* após calcinação a 600 °C, durante 6 h e moagem. ....	42
Figura 3.9 – Distribuição de tamanho de partículas dos pós de composição estequiométrica de tialita após sua calcinação em 600 °C durante 6 h. Pós obtidos utilizando como solvente: AE – álcool etílico, EG – etilenoglicol e H <sub>2</sub> O – água. ....	43
Figura 3.10 – Temperaturas estimadas e medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica em 29 kW. ....	46

Figura 3.11 – Temperaturas estimadas e medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica (Brückner, 1963 <i>apud</i> H. Meyer, 1964). .....	46
Figura 4.1 – Difractogramas de raio X da alumina aspergida, utilizando diferentes potências na pistola de plasma. Os símbolos $\alpha$ e $\gamma$ representam respectivamente as fases $Al_2O_3-\alpha$ e $Al_2O_3-\gamma$ .....	50
Figura 4.2 – Percentual das fases presentes em um revestimento de alumina aspergido por plasma frente diferentes potências de deposição. Fonte: D. Zois <i>et al.</i> (2008). .....	52
Figura 4.3 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 23 kW.....	54
Figura 4.4 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 29 kW.....	54
Figura 4.5 – Imagem por MEV da vista de topo do revestimento de alumina aspergida com uma pistola de 35 kW.....	55
Figura 4.6 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 29 kW. As lamelas podem se apresentar totalmente espalhadas ou em alguns casos com regiões não espalhadas (NE).....	55
Figura 4.7 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 35 kW.....	56
Figura 4.8 – Imagem por MEV em detalhe da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 35 kW, onde as lamelas se apresentaram totalmente espalhadas. ....	57
Figura 4.9 – Imagem por MEV em detalhe das partículas de alumina aspergidas com uma potência de 23 kW e coletadas em água. ....	58
Figura 4.10 – Imagem por MEV das partículas de alumina aspergidas com uma potência de 29 kW e coletadas em água.....	58
Figura 4.11 – Imagem por MEV de partículas de alumina aspergidas com uma potência de 35 kW e coletadas em água.....	59

Figura 4.12 – Difrátogramas da alumina aspergida com diferentes potências na pistola de plasma e coletadas em água.....	61
Figura 4.13 – Difrátograma de raios X do revestimento aspergido de uma mistura de 60% de alumina e 40% de titânia (em peso) sob potência de deposição de 29 e 35 kW.	63
Figura 4.14 – Mapa composicional EDX da parte superior (vista de topo da última camada depositada) do revestimento aspergido a partir de uma mistura contendo em peso 60% de alumina e 40% de titânia e sob potência de deposição de 29 kW: (a) do alumínio em aumento de 300x, (b) do titânio em aumento de 300x, (c) do alumínio em aumento de 800x e (d) do titânio em aumento de 800x. ....	64
Figura 4.15 – Mapa composicional EDX da parte superior (vista de topo da última camada depositada) do revestimento aspergido a partir de uma mistura contendo em peso 60% de alumina e 40% de titânia e sob potência de deposição de 35 kW: (a) do alumínio em aumento de 300x, (b) do titânio em aumento de 300x, (c) do alumínio em aumento de 800x e (d) do titânio em aumento de 800x. ....	65
Figura 4.16 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina e titânia aspergida a uma potência de 29 kW. ....	68
Figura 4.17 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina e titânia aspergida a uma potência de 35 kW. ....	68
Figura 4.18 – Difrátograma de raios X do revestimento obtido pela aspersão sobre substrato metálico do pó de tialita* (potência do plasma: 29 kW). ....	70
Figura 4.19 – Difrátograma de raios X do revestimento obtido pela aspersão em água do pó de tialita* (potência do plasma: 29 kW). ....	71
Figura 4.20 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da tialita* aspergida a uma potência de 29 kW. ....	72
Figura 4.21 – Imagem por MEV de partículas de tialita* aspergidas com uma potência de 29 kW e coletadas em água. ....	73
Figura 4.22 – Difrátograma de raios X do pó de tialita* obtido com o solvente álcool etílico e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas. ....	76

Figura 4.23 – Difratoograma de raios X do pó de tialita* obtido com o solvente etilenoglicol e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas.....	77
Figura 4.24 – Difratoograma de raios X do pó de tialita* obtido com o solvente água e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas.....	78
Figura 4.25 – Difratoograma de raio X do pó de tialita* utilizando-se etilenoglicol como solvente sob tratamento térmico com patamar de 30 minutos em temperaturas de 900 à 1100 °C.....	81
Figura 4.26 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita* coprecipitado utilizando-se álcool etílico como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).....	83
Figura 4.27 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita* coprecipitado utilizando-se etilenoglicol como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).....	84
Figura 4.28 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita* coprecipitado utilizando-se água destilada como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).....	84
Figura 4.29 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó tialita* coprecipitado e utilizando etilenoglicol como solvente em função de tratamentos térmicos entre 900 e 1100 °C (patamar de 30 minutos).....	85
Figura 4.30 – Ilustração simplificada da variação de energia livre ( $\Delta G$ ) e da energia de ativação ( $\Delta G^*$ ) necessária para alcançar as fases encontradas no equilíbrio do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . A linha pontilhada representa o caminho mais simples, porém esse caminho pode adquirir inúmeras formas – vai depender do tratamento realizado.....	88
Figura 4.31 – Variação de energia livre ( $\Delta G$ ) e energia de ativação necessária para transformação das fases metaestáveis em fases encontradas no equilíbrio do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Adaptado de D. Porter e K. Easterling (2000) para expor que a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e rutilo formam-se a partir de um raio de tamanho $r_0$ .....	89

Figura 4.32 - Difratoograma de raio X da tialita\* coprecipitada utilizando etilenoglicol após aspergida em revestimento metálico. A curva vermelha denota presença de fase amorfa.....92

Figura 4.33 - Difratoograma de raio X do pó de tialita\* coprecipitada utilizando etilenoglicol após tratamento térmico a 1400 °C durante 6 horas. A linha vermelha denota não presença de fase amorfa.....93

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Energia superficial e energia de transformação relativa à fase estável. Fonte: A. Navrotsky (2003).....	13
Tabela 3.1 - Temperaturas medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica para as três potências utilizadas (23, 29 e 35 kW). .....	45
Tabela 3.2 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de <i>single-line</i> para determinação do tamanho médio de cristalito. ....	48
Tabela 4.1 – Tamanho de cristalito para diferentes condições de aspersão. ....	62
Tabela 4.2 – Propriedades da alumina e da titânia. Fonte: W. Martienssen e H. Warlimont (2005).....	67
Tabela 4.3 – Tamanho médio de cristalito, obtido pelo método <i>single-line</i> , para diferentes potências da pistola de plasma.....	69
Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito para diferentes condições de aspersão. ....	73
Tabela 4.5 - Fases cristalográficas presentes após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (6 horas de patamar) dos produtos obtidos no processo coprecipitação. ....	79

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\theta$ : ângulo de molhamento.

$\sigma$ : constante de Stephan-Boltzmann.

$\varepsilon$ : emissividade.

$\gamma$ : energia livre superficial.

$\Delta G^*$ : esta energia livre crítica, a qual é a energia livre requerida para a formação de um núcleo estável.

$\Delta G^*_{Het}$ : energia livre crítica para nucleação heterogênea.

$\Delta G^*_{Hom}$ : energia livre crítica para nucleação homogênea.

$\Delta G$ : variação da energia livre.

$\Delta G_1$ : diferença de energia livre entre as fases sólida e líquida.

$\Delta G_2$ : energia resultante da formação da fronteira sólido-líquido durante a solidificação.

$\Delta G_D$ : a energia de deformação devido ao desajuste na transformação de fases.

$\Delta G_s$ : variação de energia livre de superfície.

$\Delta G_V$ : variação energia livre de volume.

$\Delta H$ : variação de entalpia.

$\gamma_L$ : energia interfacial da superfície do líquido.

$\gamma_S$ : energia interfacial da superfície do sólido.

$\Delta S$ : variação de entropia.

$\gamma_{SL}$ : energia interfacial sólido-líquido.

$2\theta$ : ângulo do raio X difratado.

$A$ : área da superfície de uma partícula.

AE: álcool etílico.

ATD: análise termodiferencial.



ATG: análise termogravimétrica.

CCC: estrutura cristalina cúbica de corpo centrada.

CFC: estrutura cristalina cúbica de face centrada.

EDX: dispersão de energia de raios X.

EG: etilenoglicol

$G$ : energia livre de Gibbs.

$G_L$ : é a energia livre da fase líquido.

$G_D$ : energia devido ao desajuste na transformação de fases.

$G_S$ : energia livre de superfície.

$h$ : coeficiente de transferência térmica.

$H$ : entalpia.

H<sub>2</sub>O: água.

HC: estrutura cristalina hexagonal compacta.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

$N$ : número de átomos que constituem um núcleo.

p.a.: pró-análise, grau analítico.

$Q_p$ : diferença entre a transferência de energia condutiva e convectiva a partir do plasma para a partícula.

$Q_r$ : energia resultante que contribui para o aquecimento das partículas.

$Q_s$ : perda de energia por radiação a partir da superfície da partícula para o seu redor.

$r^*$ : raio crítico do núcleo requerido para a formação de um núcleo estável.

$r$ : raio.

$S$ : entropia.

*Single-Line*: método para determinar o tamanho de cristalito.

slm: *standard* litros por minutos.

$T_{\infty}$ : temperatura do plasma.

$T$ : temperatura.

$T_a$ : temperatura da parede do reator.

tialita\*: pó quase amorfo com composição estequiométrica de tialita.

$T_s$ : temperatura da superfície da partícula.

$V$ : volume.

## RESUMO

Esta tese investigou o efeito da taxa de resfriamento em partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  aspergidas por pistola a plasma e submetidas a diferentes taxas de resfriamento (alta: aspersão contra um substrato metálico a 100 mm de distância da pistola de plasma, e baixa: contra uma superfície de água, a 300 mm de distância). Os resultados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (com EDX) e por difração de raio X para a caracterização de fases e cálculo de tamanho de cristalito por *Single Line*. O óxido  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  na forma de pó quase amorfo com composição estequiométrica de tialita (tialita\*) aspergido foi obtido por coprecipitação, a partir dos precursores  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , tratado termicamente a 400, 600, 800, 900, 1000, 1200, 1300 e 1400 °C, com 6 h de patamar. Nos tratamentos térmicos com 6 horas de patamar a 800 °C e mais nitidamente a 900 °C, é identificada a formação parcial da fase tialita; desta forma, foram realizados tratamentos térmicos a 900, 1000 e 1100 °C, porém com 30 minutos de patamar. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  com tamanho de cristalito micrométrico foi obtida para menores taxas de resfriamento. Com o aumento da taxa de resfriamento, predominaram nanocristalitos de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ ; coexistindo com fase amorfa. Já para a titânia, a fase rutilo pode ser obtida mesmo com altas taxas de resfriamento. Quando a tialita\* foi submetida à alta taxa de resfriamento, levou exclusivamente à formação da fase metaestável tialita  $\beta$  como estrutura cristalina. No entanto, o mesmo pó, a taxas de resfriamento não tão altas, resultou na obtenção de tialita  $\beta$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  e rutilo. Tratamentos térmicos da tialita\* propiciaram a formação de tialita  $\beta$ , e incipientemente anatásio, com tamanho de cristalito muito pequeno (abaixo de 30 nm). À medida que a temperatura de tratamento térmico aumentou, surgiram simultaneamente as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , rutilo e tialita  $\beta$ . A obtenção de fases metaestáveis só foi possível quando o tamanho de cristalito era pequeno – abaixo de 100 nm, o que evidenciou a importância do número de átomos na superfície, como fator de estabilização (ou metaestabilização) de fases obtidas foras do equilíbrio.

**Palavras-chave:** *aspersão térmica, alumina, titânia, titanato de alumínio.*

## ABSTRACT

This thesis investigated the effect of cooling rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  particles plasma sprayed and subjected to different cooling rates (high: to spray against a metal substrate to 100 mm away from the plasma gun, and low: against a surface of water, 300 millimeters away). The results were evaluated by scanning electron microscope (with EDX) and X ray diffraction to characterize phases and crystallite size through *Single Line*. The sprayed  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  oxide was a quasi-amorphous powder with stoichiometric composition of tialite (tialita\*) obtained by co-precipitation from precursors  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{Al}(\text{NO}_4)_3$ , heat treated at 400, 600, 800, 900, 1000, 1200, 1300 and 1400 °C with 6 hours of dwell. In the heat treatments with 6 hour of dwell at 800 °C and more explicitly at 900 °C, is identified partial formation of tialite phase; then, heat treatments were performed at 900, 1000 and 1100 °C, but with 30 minutes of dwell. Basically,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with micrometer crystallite size was obtained for smaller cooling rates. By increasing the cooling rate, there were predominantly  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocrystallites coexisting with amorphous phase. However, for the titania, the rutile phase could be obtained even with high cooling rates. When tialita\* was subjected to high cooling rate, exclusively, metastable  $\beta$  tialite was observed as crystalline phase. However, the same powder, with cooling rates not so high, resulted in  $\beta$  tialite,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and rutile. Heat treatments of tialita\* provided the formation of  $\beta$  tialite, and incipiently anatase with crystallite size very small (below 30 nm). As the heating treatment temperature was increased, there were simultaneously  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , rutile and  $\beta$  tialite phases. Metastable phases were obtained only when the crystallite size was small - less than 100 nm. This highlighted the importance of the number of atoms on the surface as a stabilizing factor (or metastabilization) to produce phases out of equilibrium.

**Keywords:** *thermal spray, alumina, titania, aluminum titanate.*

# 1 - INTRODUÇÃO

A aspersão térmica é uma tecnologia importante, pois possibilita o aumento da vida útil de componentes e peças pela melhoria das propriedades superficiais às solicitações advindas das condições de serviço. Assim, o corpo pode ser produzido com materiais de menor resistência as solicitações que a superfície é imposta.

Na técnica de aspersão térmica por chama plásmica, partículas são depositadas sobre uma superfície sob circunstâncias extraordinárias: tamanho raramente superior a 100  $\mu\text{m}$ , velocidades de impacto na ordem de  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{2}$  da velocidade do som e temperatura geralmente superior a de fusão. A elevada velocidade e a grande diferença de temperatura entre a partícula e o substrato causam uma alta taxa de arrefecimento durante o processo de formação da lamela que vai compor o revestimento.

O óxido de alumínio (alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material de baixo custo que possui muitas aplicações. Devido a sua alta temperatura de fusão, elevada dureza, boa estabilidade química e baixa condução elétrica, este é usado em refratários, revestimentos antidesgaste, componentes eletrônicos, entre outros.

C. Stahr *et al.* (2007) estudaram a estabilização da alumina utilizando diferentes processos de aspersão e também adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à alumina. Eles concluíram que um grande número de questões está em aberto com respeito ao comportamento da alumina em processos de aspersão térmica. Destaca-se um melhor controle das condições de estabilização da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , uma vez que esta possui propriedades superiores de resistência ao desgaste.

O titanato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , tialita) é um composto estequiométrico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . O interesse neste composto é devido a seu baixo coeficiente de expansão térmica ( $\sim 10^{-6}/\text{K}$ ), alta temperatura de fusão ( $\sim 1860\text{ }^\circ\text{C}$ ), condutividade térmica igualmente baixa ( $\sim 1,4\text{ W/m.K}$ ) e um módulo de elasticidade extremamente baixo ( $\sim 20\text{ GPa}$ ) em se tratando de materiais cerâmicos. Essas propriedades propiciam, por exemplo, uma elevada resistência ao choque térmico.

Conforme o diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , o  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  é formado por uma reação entre uma mistura equimolar de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ), aquecida acima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

R. Camaratta (2007) obteve a formação de tialita quando a aspersão de pós com composição estequiométrica de tialita foram realizadas sobre substrato metálico. Já na aspersão sobre água, formaram-se, além da tialita, as fases rutilo e indícios de coríndon.

R. Camaratta, A. Zimmer, C. Bergmann (2009) atribuem às elevadas taxas de aquecimento de pós com composição estequiométrica de tialita durante a aspersão por plasma o motivo pelo qual formou somente tialita como fase cristalina.

A síntese deste composto foi e ainda é bastante estudada, utilizando-se diferentes processos e matérias-primas, entretanto ainda não há consenso quanto ao mecanismo de formação e estabilização da tialita em temperaturas abaixo da prevista no diagrama de equilíbrio: 1200 °C.

A coprecipitação tem sido utilizada para obter compostos cerâmicos a partir de sais de dois precursores solúveis, aonde o produto pode ser obtido por sua precipitação com o ajuste, por exemplo, do pH. Este processo leva a bons resultados em termos de pequeno tamanho de grão, alta taxa de reatividade e redução na temperatura de sinterização dos produtos cerâmicos obtidos. Estes resultados surgem principalmente devido ao fato, que na coprecipitação, as reações químicas ocorrem em solução, o que favorece a formação de compostos em nível molecular.

A deformação e solidificação de partículas aspergidas por plasma na superfície de um substrato é um fenômeno muito complexo envolvendo mudanças rápidas no estado termodinâmico de partículas fundidas; fenômenos os quais dependem de muitos fatores (P. FAUCHAIS *et al.*, 1996). A investigação da microestrutura da alumina e titânia após aspersão térmica a plasma e também do titanato de alumínio durante sua formação a partir de seu pó quase amorfo, coprecipitado, pode prover informações importantes sobre a relação, por exemplo, entre a taxa de resfriamento e as estruturas formadas.

Estabelecer parâmetros para maximização de fases desejadas é fundamental para se possa obter as microestruturas mais apropriadas para que o revestimento, por suas propriedades tecnológicas, possa para fazer frente satisfatoriamente às condições de serviço.

Por outro lado, as extraordinárias condições fluidodinâmicas e termodinâmicas, típicas da aspersão térmica a plasma, podem servir como base para estudos de

sinterização de misturas, por exemplo, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , com a disposição de obter tialita, como única fase cristalina em produtos cerâmicos densos.

## **1.1 – Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo investigar a influência das características da aspersão térmica por plasma nas estruturas da alumina, titânia e um pó quase amorfo de composição estequiométrica de tialita, correlacionando-as aos fenômenos envolvidos na formação de seus polimorfos.

### *1.1.1 - Objetivos específicos*

Para a obtenção do objetivo principal, fez-se necessário cumprir com os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização das fases da alumina, titânia e de um pó de composição estequiométrica de tialita obtido por coprecipitação após aspersão térmica por plasma;
- ii) Identificar mecanismos para maximizar ou minimizar as quantidades de fases da alumina, titânia e titanato de alumínio formados por aspersão térmica a plasma;
- iii) Investigar os tamanhos de cristalito gerados nestes materiais após aspersão térmica a plasma;
- iv) Correlacionar os tamanhos de cristalito com as condições de aspersão térmica a plasma e a fase formada;
- v) Verificar a influência do tratamento térmico utilizado para a obtenção das fases da alumina, titânia e titanato de alumínio;
- vi) Comparar tratamentos térmicos em diferentes condições das geradas por aspersão térmica por plasma.

## 1.2 - Limitações do Trabalho

A presente pesquisa se depara as seguintes limitações quanto à interpretação dos resultados experimentais obtidos:

i) O tipo de equipamento de aspersão térmica por plasma. O emprego de equipamento diferente do empregado, embora preservando os mesmos parâmetros de aspersão, pode levar a resultados distintos dos aqui obtidos;

ii) A fabricação em outra escala que não a de laboratório estaria sujeita a diversas alterações, podendo haver divergências em relação às propriedades dos pós e revestimentos obtidos em laboratório;

iii) O equipamento de aspersão térmica a plasma não gera condições fluidodinâmicas e termodinâmicas exatamente iguais para todas as partículas que estão sendo depositadas;

iv) A determinação do tamanho dos cristalitos através da análise do alargamento dos picos de difração de raio X é um método indireto para determinação dessa grandeza física. Os resultados obtidos por meio dessa técnica não podem ser considerados absolutos, mas sim valores médios.



## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Titanato de Alumínio

O titanato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) existe em duas formas,  $\alpha$  e  $\beta$ . A forma  $\alpha$  é estável a elevadas temperaturas até a fusão em 1820 °C, enquanto que a forma  $\beta$  é estável entre 1320 - 1400 °C. A fase  $\beta$  da tialita exibe excelente resistência ao choque térmico, o que a torna um atrativo material refratário para aplicações em Metalurgia e em Engenharia Automotiva (K. PATIL *et al.*, 2008).

De acordo com a revisão de literatura de G. Routschka (2007), a tialita é distinguida pela sua baixíssima expansão térmica e sua molhabilidade em contato com não-ferrosos fundidos é baixa. Porém, sua resistência mecânica é baixa para uma cerâmica avançada.

J. Winefordner e P. Elving (1993) também em uma revisão da literatura, afirmam que a expansão térmica da tialita é bastante anisotrópica, diferente nas três direções axiais, o que leva a um extensivo microtrincamento, resultando em uma histerese térmica e pequena expansão térmica. Isso explica também porque o material tem uma baixa resistência mecânica, a qual precisa ser considerada antecipadamente para a sua utilização.

O titanato de alumínio pode ser formado através da reação equimolar de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) conforme a seguinte equação química (Equação 2.1):



M. Lang, C. Fillmore e L. Maxwell (1952) reportaram que a tialita é termodinamicamente estável desde quando sua formação começa (por volta de 1280 °C) até sua temperatura de fusão (ao redor de 1860 °C), porém de acordo com o estudo de E. Kato, K. Daimon e T. Takashi (1980) é termicamente instável em temperaturas abaixo desta, aonde se decompõe em seus óxidos de origem por uma reação eutetóide.

Ainda é controversa a temperatura na qual começa a formação da tialita, pois M. Lang, C. Fillmore e L. Maxwell (1952) afirmam que esta inicia em 1280 °C, já no diagrama de fases proposto por Goldberg (*apud* S. Hoffmann *et al.*, 2005), a temperatura

na qual começa a formação da tialita é um pouco inferior a 1200 °C, como pode ser observado na Figura 2.1.

M. Buscaglia e P. Nanni (1998) encontraram uma taxa de decomposição da tialita relativamente baixa em temperaturas menores que 800 °C. Também é conhecido que a decomposição térmica da tialita pode ser retardada por pequenas adições de SiO<sub>2</sub>, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo (G. ROUTSCHKA, 2007). A. Tsetsekou (2004) investigou vários agentes estabilizadores da tialita e encontrou o talco como o melhor: a tialita manteve a sua estrutura estabilizada durante 800 horas em um tratamento térmico a 1000 °C.

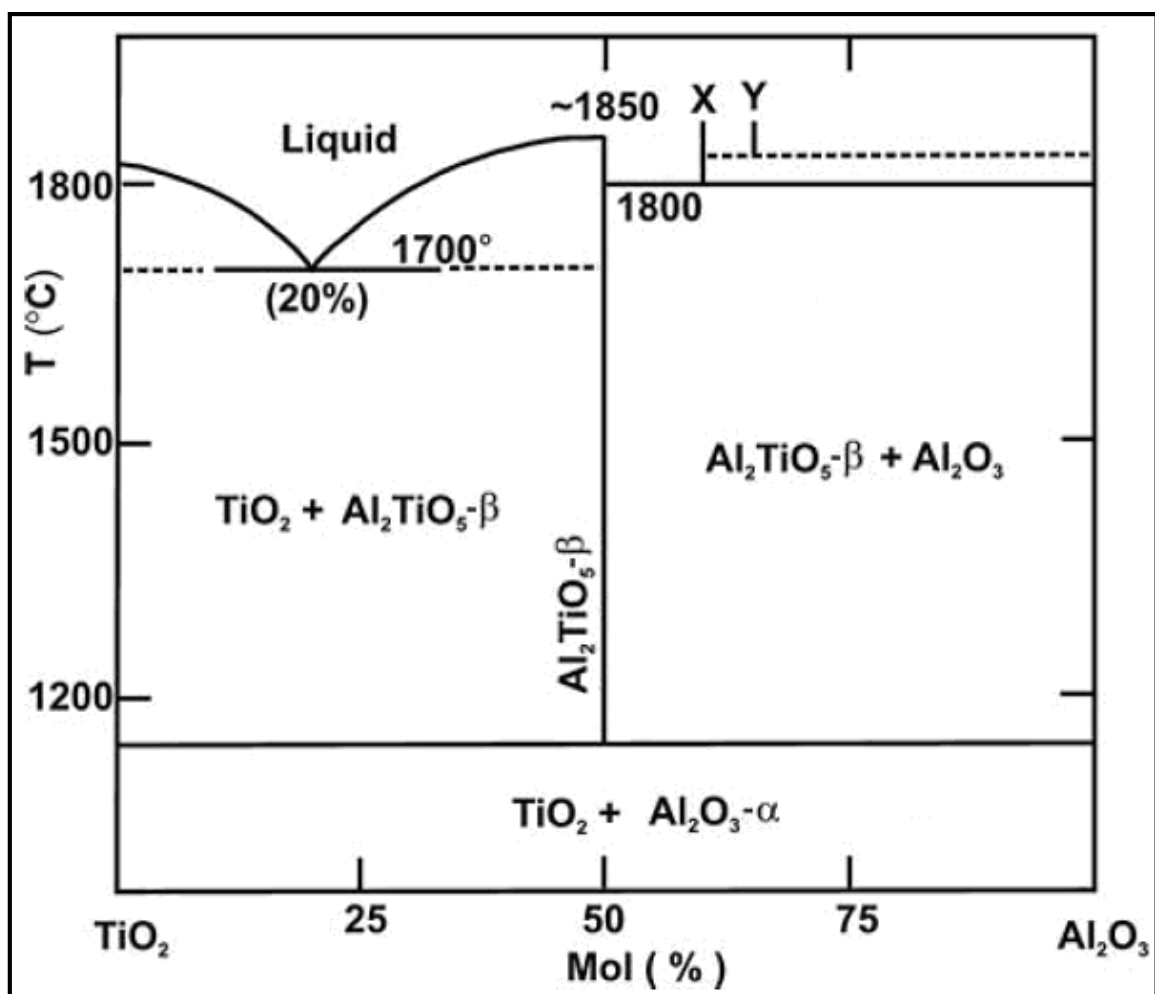


Figura 2.1 - Diagrama de fases TiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proposto por Goldberg em 1968 (*apud* S. Hoffmann *et al.*, 2005).

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

No estudo de V. Buscaglia *et al.* (1994), a adição de 2% em peso de MgO mudou o mecanismo de formação da tialita, resultando em uma forte redução de tamanho médio de grão e uma notável influencia na densificação do material final.

Embora a reação da formação da tialita tenha sido muito estudada, os resultados não explicam em consenso a existência da tialita em temperaturas abaixo nas quais esta não é prevista no diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

## 2.2 – Alumina

O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) é motivado pelo baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas interessantes características físicas e químicas – alto ponto de fusão, alta dureza, elevada rigidez dielétrica, apreciável resistência a ataques químicos, entre outros. Grande parte destes estudos surge na tentativa de explorar ao máximo os potenciais da alumina que, embora possua uma vasta gama de aplicações, tem boa parcela de suas propriedades aproveitadas apenas parcialmente.

Atualmente, novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes destes (A. AUROUX, A. GERVASINI, 2003; T. BAUMANN, 2005). No entanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como seu empacotamento atômico, impurezas na estrutura e microestrutura.

Conforme a revisão de I. Levin e D. Brandon (1998), a alumina existe em vários polimorfismos metaestáveis além da termodinamicamente estável  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  (coríndon). As estruturas metaestáveis podem ser divididas em duas grandes categorias: as cúbicas

de face centrada (CFC) e as hexagonais compactas (HC) de arranjos iônicos de oxigênio. As estruturas de alumina baseadas na estrutura CFC de empacotamento de oxigênios incluem  $\gamma$ ,  $\eta$  (cúbica),  $\theta$  (monoclínica) e  $\delta$  (ambas: tetragonal ou ortorrômbica), enquanto que as estruturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  baseadas na estrutura HC são representadas pela  $\alpha$  (trigonal),  $\kappa$  (ortorrômbica) e  $\chi$  (hexagonal) fases. Algumas fases adicionais da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também foram identificadas.

Dentre estas fases,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor e boa resistência mecânica. Aplicações estruturais para a alumina são limitadas quase inteiramente a esta fase, também chamada coríndon. Na sua forma monocristalina safira, usualmente apresenta íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Ti}^{+4}$  como impurezas na estrutura, conferindo-lhe uma coloração azul característica ou ainda rubi, que apresenta coloração avermelhada devido à presença de íons  $\text{Cr}^{+3}$ .

Sendo um sólido de forte característica iônica, suas ligações são fortes e, deste modo o ponto de fusão do material é bastante alto, por volta de 2054 °C. Além disto, sua condutividade elétrica é bastante baixa, devido ao tipo de ligação química.

Apesar da estabilidade da estrutura da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , outras fases metaestáveis são comumente presentes à temperatura ambiente. Estas fases são chamadas aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície como será visto com mais detalhes posteriormente. A estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ , uma forma policristalina com alta área de superfície específica e propriedades estruturais e aplicações bastante diferenciadas da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , estando essas principalmente relacionadas a catalisadores.

A transformação  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  tem sido alvo de intensos estudos nos últimos anos. Esta transição mostra-se importante para sinterização e controle da microestrutura de cerâmicas de alumina. O interesse está principalmente relacionado ao controle da temperatura da transformação, como pode ser alterado o beneficiamento da alumina para obter a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  e/ou a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ .

Os primeiros estudos relativos aos mecanismos de transformação de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  consideram um controle cinético da reação, tratando-a como uma transformação termodinamicamente favorável, baseando-se na estabilidade relativa da

rede cristalina da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Assim, a transformação ocorreria pela nucleação e crescimento de colônias de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (G. BYE, G. SIMPKIN, 1978; R. BAGWELL e G. MESSING, 1999).

Esta discussão, no entanto, desconsidera a ação da energia de superfície no sistema. De certo, para quaisquer materiais nanocristalinos, as elevadas áreas de superfície fazem com que esta última exerça uma influência significativa na estrutura e nas propriedades físico-químicas finais. Em particular para materiais que apresentam polimorfismo, o efeito da energia de superfície tem função fundamental na determinação da fase.

Sabe-se que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  é a fase termodinamicamente estável de partícula coalescidas de óxido de alumínio. No entanto, em condições normais de temperatura e pressão, a síntese de alumina usualmente resulta em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  devido à elevada área de superfície específica e às suas baixas energias relativas (R. BAGWELL, G. MESSING e P. HOWELL, 2001).

S. Blonski e S. Garofalini (1993), através de simulações de dinâmica molecular de diversas superfícies de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  determinaram que as energias de superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  eram consideravelmente maiores que as de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , independentemente dos planos expostos. De acordo com seus dados, assumindo exposta a superfície de menor energia,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  tornar-se-ia o polimorfo energeticamente mais estável em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  para áreas de superfície maiores que  $\sim 125 \text{ m}^2/\text{g}$  (Figura 2.2).

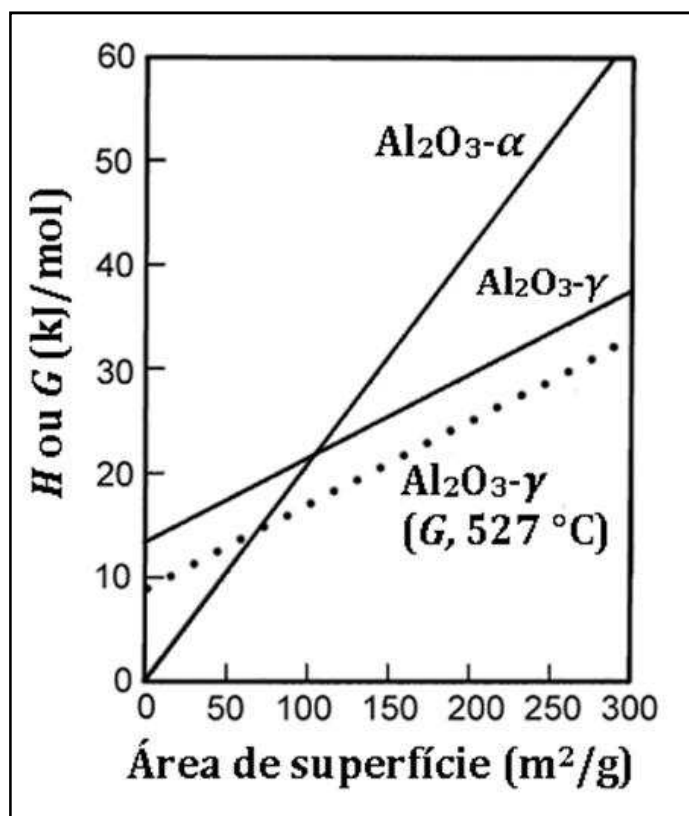


Figura 2.2 – Relação da entalpia e área de superfície para os polímeros Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, calculadas por dinâmica molecular. Fonte: J. McHale *et al.* (1997).

A estabilidade termodinâmica, no entanto, seria ainda maior se considerada a entropia do sistema. Como resultado da presença de sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, uma distribuição randômica dos íons Al<sup>+3</sup> e lacunas pelos sítios gera uma diferença de entropia na transição. Essa entropia pode ser calculada, assumindo a entropia do sistema sobrepondo a entalpia na temperatura de fusão da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α (Z. LODZIANA, J. NORSEKOV, P. STOLTZE, 2003).

Deste modo, a entropia é cerca de +5,7 J/mol.K, o que implica no fato de que a 527 °C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ pode ser termodinamicamente estável até áreas de superfície de apenas 75 m<sup>2</sup>/g (Figura 2.2). Estes dados foram comprovados experimentalmente, utilizando técnicas de microcalorimetria (Z. LODZIANA, J. NORSEKOV, P. STOLTZE, 2003). Esses resultados mostram a real relevância de se considerar os efeitos da energia de superfície na estrutura do óxido de alumínio.

Conforme os dados apresentados na Figura 2.2, a presença de um tamanho crítico de cristalito para a transição, isto é, haverá uma competição entre a mudança na energia livre da rede cristalina e a energia de superfície associada à transformação polimórfica.

## 2.3 - Titânia

O óxido de titânio (titânia) vem sendo aplicado há muitas décadas como pigmento em tintas brancas por sua alta opacidade, estabilidade e abundância. É o pigmento mais branco e brilhante produzido industrialmente (R. JANES *et al.*, 2000). É usado, por isso, como alvejante em tintas, plásticos, papéis e pastas de dentes. Outras aplicações onde se obtêm bons resultados com a titânia podem ser: revestimentos protetores, revestimentos antimicrobiais, fotocatalise, sensor de oxigênio, entre outros.

A titânia possui três principais estruturas cristalinas: rutilo (termodinamicamente mais estável), anatásio e brookita. Além destas estruturas cristalinas, podem ser encontradas outras como: TiO<sub>2</sub> II estrutura columbita chamada de srilankite, TiO<sub>2</sub> III estrutura badeleíta, TiO<sub>2</sub> (H) estrutura holandita, TiO<sub>2</sub> (R) estrutura ramsdelita e a TiO<sub>2</sub> (B).

Analisando as estruturas tetragonais encontradas para a titânia, percebemos que cada átomo de titânio está ligado a seis átomos de oxigênio formando um octaedro, porém com pequenas distorções ao se comparar a uma estrutura geometricamente perfeita, onde os ângulos formados pelas ligações são todos de 90°.

Os comprimentos das ligações formadoras da estrutura anatásio são similares às daquelas da fase rutilo, porém é nessa fase que ocorrem maiores distorções nos ângulos formadores da rede cristalina em relação à estrutura geometricamente perfeita, o que resulta em ângulos diferentes de 90°, ocasionando-se a formação de uma estrutura mais aberta, com células unitárias com maior volume e, por conseguinte, menor densidade (A. FAHMI, 1993).

Barreiras energéticas foram confirmadas para o rutilo, anatásio e brookita. Em relação ao rutilo, a brookita é  $0,71 \pm 0,38$  kJ/mol e o anatásio é  $2,6 \pm 0,41$  kJ/mol maior em entalpia. As entalpias de superfície do rutilo, brookita e anatásio são  $2,2 \pm 0,2$  kJ/m<sup>2</sup>,  $1,0 \pm 0,1$  kJ/m<sup>2</sup> e  $0,4 \pm 0,1$  kJ/m<sup>2</sup>, respectivamente (M. RANADE *et al.*, 2002).

O balanço energético próximo (ver Tabela 2.1) diretamente confirma a estabilidade das nanofases inferidas por H. Zhang e J. Banfield (1998). A linha em negrito da Figura 2.3 mostra as fases energeticamente estáveis em função da área superficial. Dependendo da competição entre uma fase de cristais grosseiros e a cinética de transformação de fase, a transição do anatásio para a brookita ou a transição da brookita para o anatásio pode diminuir a entalpia e a energia livre do sistema.

Então a observação de ambas as transições (brookita e anatásio) em amostras aquecidas não é uma violação dos princípios termodinâmicos. A fase estável final sob um crescimento de grão sempre será o rutilo.

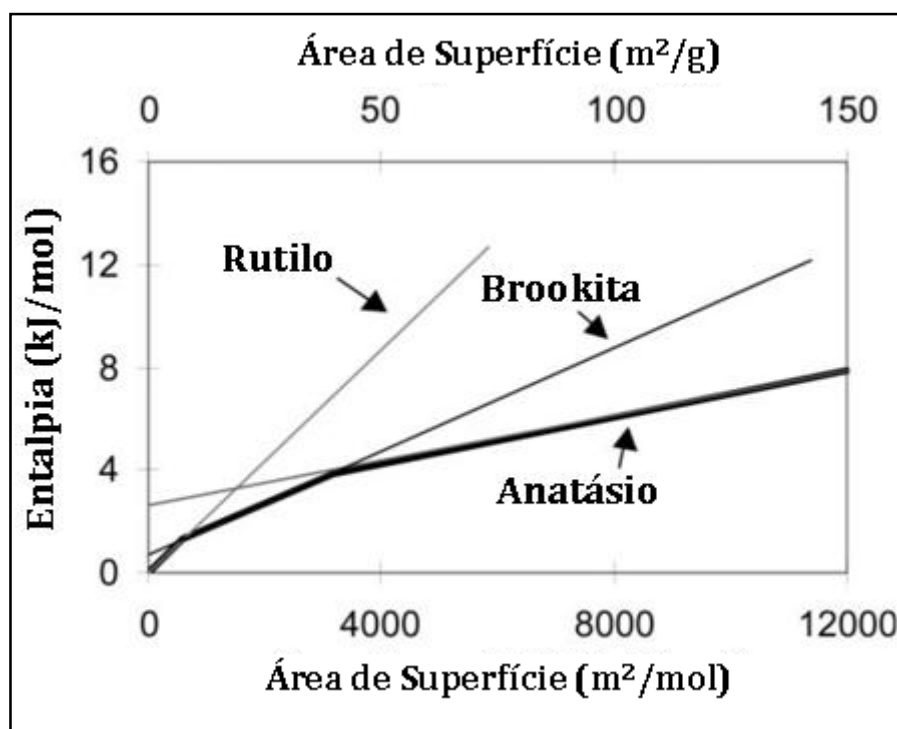


Figura 2.3 – Entalpia relativa ao rutilo, anatásio e a brookita frente a várias áreas superficiais. Fonte: A. Navrotsky (2003).



Tabela 2.1 – Energia superficial e energia de transformação relativa à fase estável. Fonte: A. Navrotsky (2003).

Fase	Energia Superficial (J/m <sup>2</sup> )	Energia de Transformação Relativa ao Rutilo (kJ/mol)
Rutilo	2,2 ± 0,2	-
Brookita	1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,4
Anatásio	0,4 ± 0,1	2,6 ± 0,4

## 2.4 – Aspersão Térmica

De acordo com J. Davis (2004), aspersão térmica é um termo genérico para um grupo de processos de fabricação de revestimentos sobre substratos metálicos e não-metálicos. Os processos de aspersão térmica podem ser agrupados em dois grandes grupos quanto à fonte de energia: química ou elétrica.

O material a ser aspergido (pó, arame ou barra) é conduzido a uma fonte de calor por dentro ou por fora do equipamento de aspersão, sendo, então, fundido superficialmente ou completamente até, via-de-regra, um estado de alta plasticidade. Um jato de gás em expansão acelera as partículas em direção ao substrato onde são depositadas, formando durante o processo um revestimento (Z. BABIAK, T. WENZ, L. Engl, 2006).

As partículas colidem com a superfície do substrato, tornam-se aplainadas e finas, na forma lenticulares. Ao resfriarem, se conformam e aderem às irregularidades da superfície e entre si, formando uma estrutura lamelar. A ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas formas (C. Lima e R. Trevisan, 2002).

O impacto das primeiras partículas contra o substrato forma uma ligação com a superfície do substrato. As partículas subsequentes impactam nas camadas previamente depositadas e a esta se adere, e isto de forma continuada até a construção da espessura

desejada. Desse modo, o processo de aspersão térmica é formado por sucessivas colisões de partículas, as quais se achatam durante a deposição resultando em um revestimento lamelar. As lamelas finas sofrem uma taxa de resfriamento bastante elevada, tipicamente excedem  $10^6$  K/s para metais (R. KNIGHT, R. SMITH, 1998).

De uma maneira geral, como pode ser observado na Figura 2.4, o processo de aspersão térmica utiliza uma pistola de aspersão, na qual se tem a entrada de energia (elétrica ou química), o gás de arraste e o material para deposição (pó, arame ou barra), podendo ter também a entrada dos gases utilizados pela fonte de energia.

Na saída da pistola de aspersão, ocorre considerável expansão volumétrica dos gases envolvidos na aspersão. Este grande aumento da expansão térmica é responsável pela propulsão das partículas em direção ao substrato. A pistola de aspersão é posta a uma distância suficiente para que as partículas adquiram temperatura e velocidade adequada para deposição.

Lamela é o termo dado a uma única gota/partícula aderida ao substrato ou camada previamente depositada. A Figura 2.5 mostra como uma lamela se forma. As lamelas sobrepostas solidificam e aderem uma as outras para formar um revestimento contínuo de camadas.

A lamela é a estrutura básica de um revestimento aspergido termicamente. Lamelas são criadas quando partículas em estado plástico ou fundido são aceleradas e impactam sobre uma superfície preparada e espalham lateralmente, tornando-se achatadas. Quando uma segunda partícula amolecida colide com a superfície do substrato, solidifica-se como uma distinta lamela.

A maior vantagem do processo de aspersão térmica é a extrema variedade de materiais que podem ser usados para produzir revestimentos (R. TUCKER, 1994). Virtualmente, qualquer material de revestimento pode ser utilizado (Z. BABIAK, 2006).

Uma segunda maior vantagem é a habilidade da maioria dos processos de aspersão térmica aplicar revestimentos a substratos sem significativo aporte de calor ao substrato. Então, materiais com elevado ponto de fusão, como o tungstênio, podem ser aplicados sem alterar suas características pelo calor. Uma terceira vantagem é a capacidade, na maioria dos casos, de recobrir partes desgastadas ou defeituosas.

Existem, no entanto, limitações dimensionais, pois não é possível depositar em pequenas e fundas cavidades onde a pistola de aspersão não alcança.

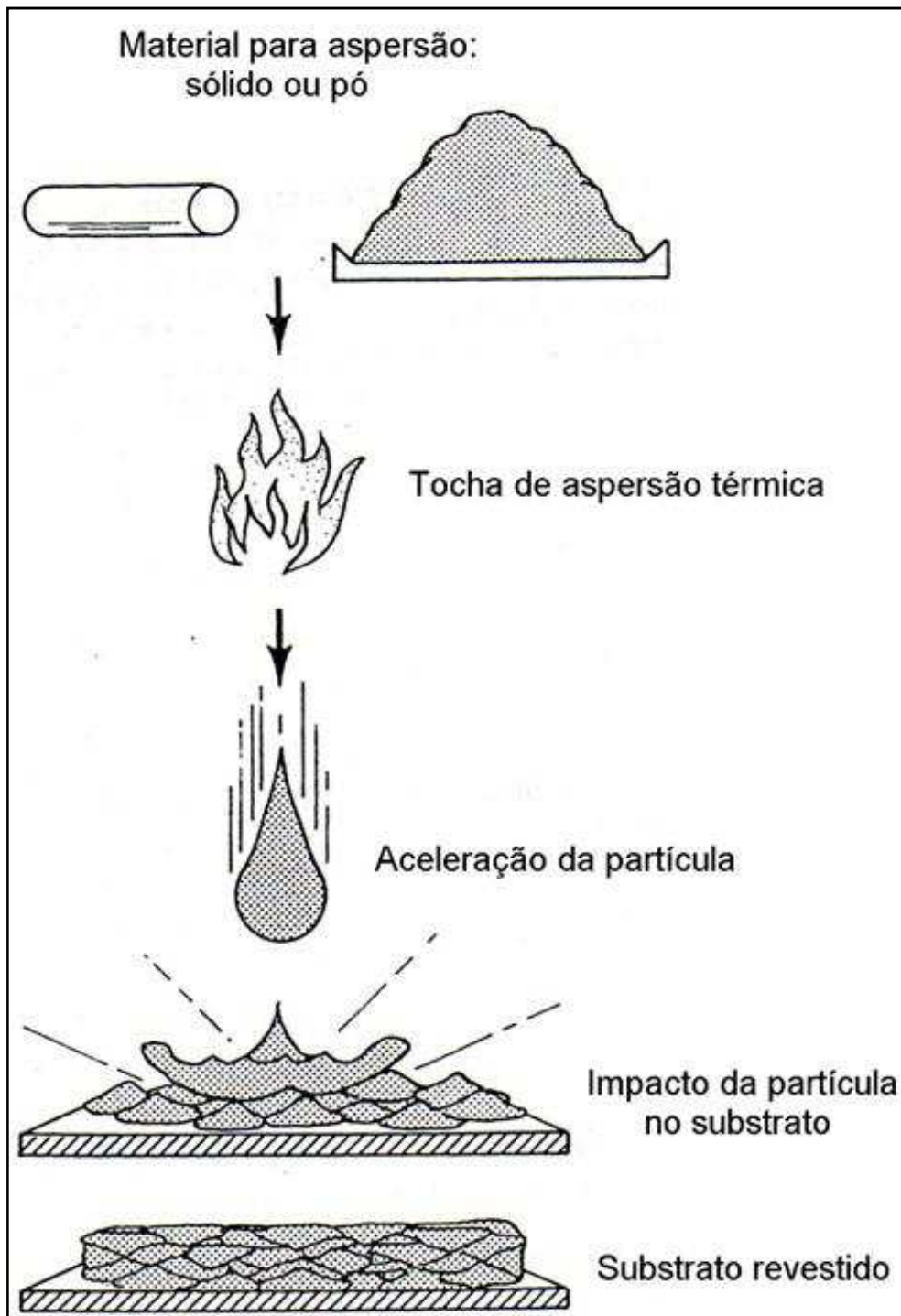


Figura 2.4 – Desenho esquemático do processo de aspersão. Adaptado: E. Daryl, 2004.

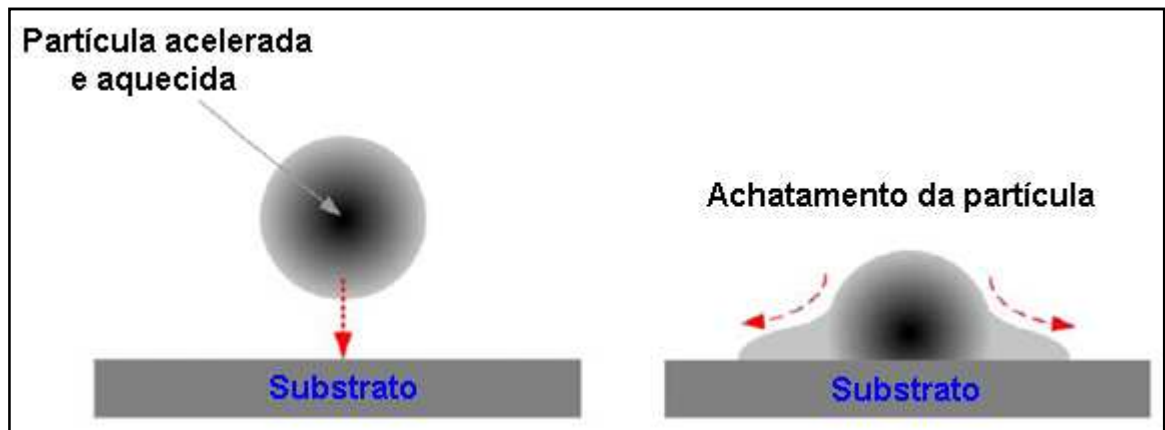


Figura 2.5 – Formação de uma lamela: (a) momento anterior ao impacto da partícula e (b) formação da lamela.

#### 2.4.1 – Características dos Revestimentos Aspergidos

As altas temperaturas e velocidades de deposição resultam em uma significativa deformação da partícula no seu impacto sobre a superfície do substrato, produzindo lamelas finas que conformam e aderem ao substrato. O revestimento é obtido rapidamente, partícula por partícula, através de uma nuvem de partículas impactando para formar continuamente camadas solidificadas. Lamelas individuais são geralmente finas (entre 1 a 20  $\mu\text{m}$  de espessura), e cada partícula resfria sob altas taxas para formar revestimentos ou depósitos uniformes, de grãos muito finos e policristalinos (J. DAVIS, 2004).

Depósitos aspergidos, como o esquematicamente apresentado na Figura 2.6, geralmente contêm algum nível de porosidade, partículas que não sofreram fusão ou parcialmente fundidas, lamelas totalmente fundidas e deformadas, fases metaestáveis e por vezes a oxidação do material de deposição.

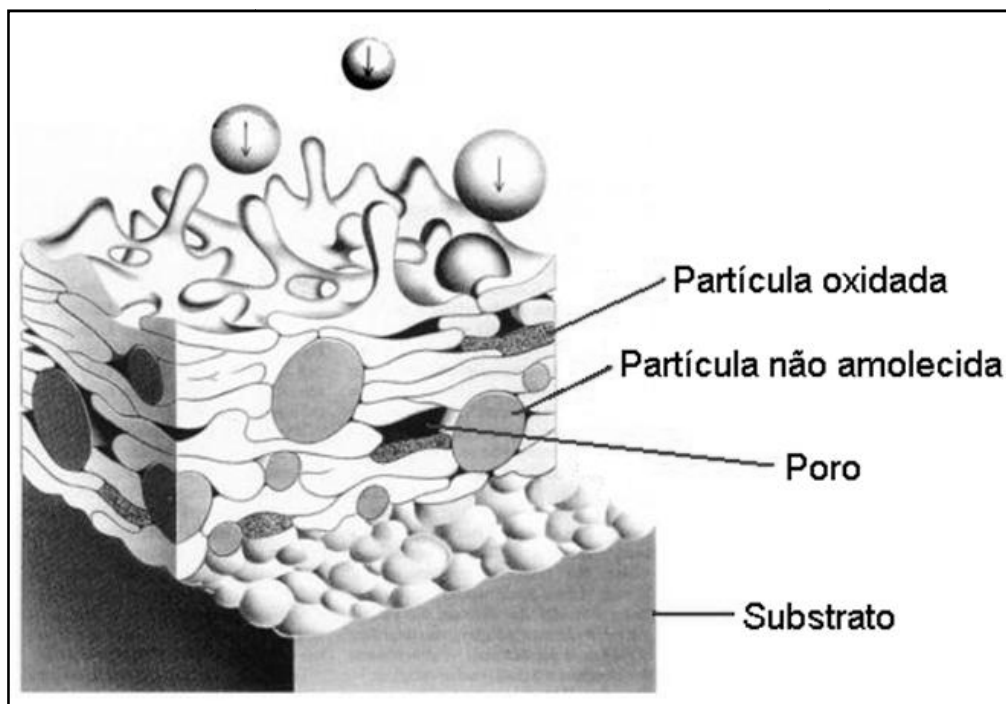


Figura 2.6 – Formação de um revestimento aspergido termicamente. Fonte: Z. Babiak, 2006.

As chamas de aspersão térmica são caracterizadas pelos grandes gradientes de temperatura e velocidade. O material para aspersão é usualmente na forma de pó com distribuição de tamanho de partículas. Quando este material particulado é conduzido para a chama, porções da distribuição do pó pegam caminhos preferenciais de acordo com sua inércia. Como resultado, algumas partículas podem estar completamente plásticas (ou fundidas), outras semi-plásticas e outras sem qualquer plasticidade (caso de óxidos). Nesse último caso, podem criar porosidade ou ficarem presas no substrato.

#### 2.4.2 – Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico

Aspersão por plasma com arco de corrente contínua é o mais flexível dos processos de aspersão térmica com respeito aos materiais que podem ser aspergidos, devido aos gases inertes, alta velocidade do gás e a ampla faixa de temperaturas que podem ser obtidas, chegando a temperaturas extremamente elevadas.

As fontes de energia para plasmas térmicos utilizadas em equipamentos de aspersão térmica são usualmente arcos elétricos de corrente contínua ou descargas de radiofrequência (algumas vezes chamada por plasma de indução acoplada). Plasmas térmicos também podem ser gerados utilizando micro-ondas, radiação gama e arcos elétricos de corrente alternada (J. DAVIS, 2004).

Entre os equipamentos de aspersão a plasma mais comumente utilizado estão às chamadas de plasma de corrente contínua. Estas produzem um jato de plasma de alta temperatura no qual o material a ser processado pode ser injetado para fundir ou vaporizar durante seu voo (M. BOULOS, 1991).

Como pode ser visto na Figura 2.7, o conceito básico usado envolve a injeção do material a ser depositado na forma de pó dentro do bocal da pistola de aspersão usando um fluxo de gás carregador. Assim que as partículas atravessam o plasma, são aquecidas e então aceleradas em velocidades de centena de metros por segundo prioritariamente para impactar no substrato, aonde as gotas moles espalham e rapidamente solidificam, formando um depósito do tipo lamelar (M. BOULOS, 1996).

O desenho e os componentes básicos de uma pistola de aspersão por plasma são ilustrados na Figura 2.7 e um desenho esquemático do processo de deposição por aspersão térmica a plasma é mostrado na Figura 2.8.

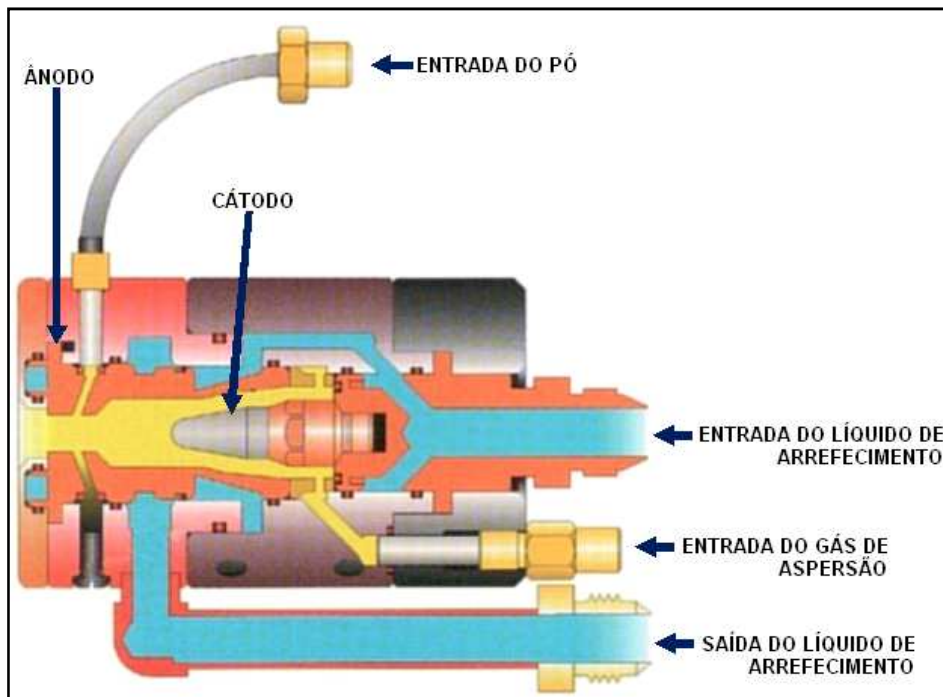


Figura 2.7 – Pistola de aspersão térmica por plasma modelo SG-100 (Praxair). Fonte: D. Crawmer (2004).

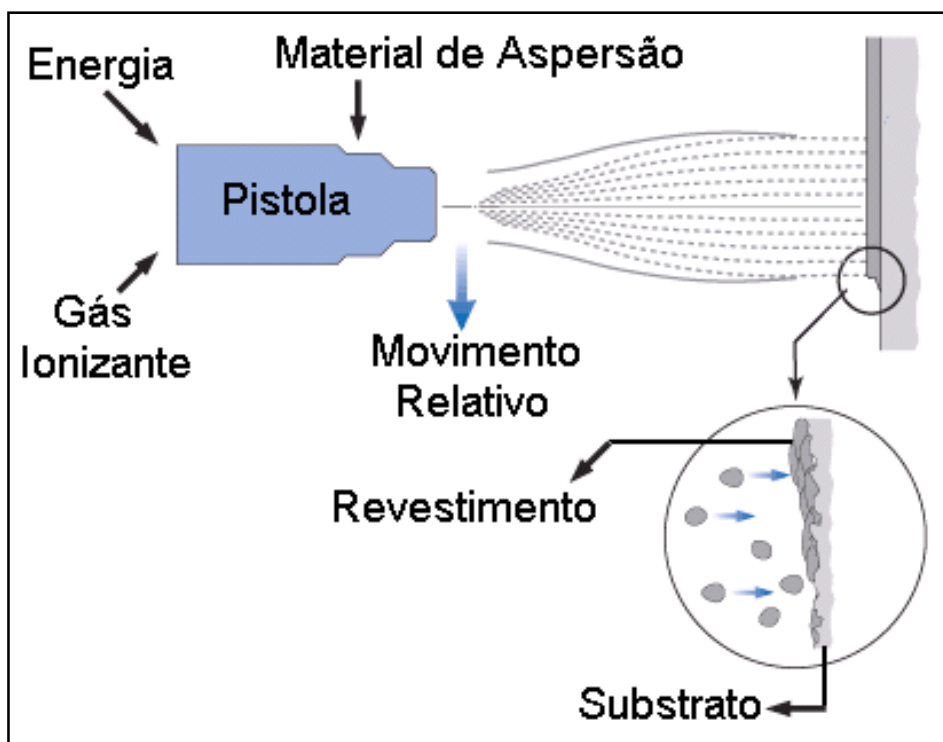


Figura 2.8 – Desenho esquemático do processo de deposição por aspersão a plasma.

Os principais parâmetros de aspersão por plasma que definem a microestrutura e propriedade dos revestimentos são:

- i. Distância de aspersão;
- ii. Ângulo de aspersão;
- iii. Composição química do(s) gás(es) de aspersão;
- iv. Vazão do(s) gás(es) de aspersão;
- v. Energia utilizada (potência);
- vi. Material a ser aspergido (propriedades físicas e químicas);
- vii. Taxa de alimentação do pó;
- viii. Vazão do gás de arraste para alimentação;
- ix. Propriedades térmicas da chama (temperatura, entalpia);
- x. Velocidade de arraste da chama;
- xi. Substrato: temperatura, composição química e condições superficiais;
- xii. Energia de impacto da partícula;
- xiii. Atmosfera ao redor (ar ou controlada).

### *2.4.3 – Deposição*

A formação de uma lamela a partir de partícula/gota individual é um processo unitário de revestimentos termicamente aspergidos. Durante a aspersão térmica, jatos de gases com alta temperatura e alta velocidade são usados para acelerar e amolecer materiais injetados dentro do jato e propeli-los para a superfície a ser recoberta.

De acordo com M. Boulos (1991), o mecanismo básico de transferência de calor envolvido neste processo é esquematicamente apresentado na Figura 2.9. A resultante de energia que contribui para o aquecimento das partículas ( $Q_r$ ) é a diferença entre a transferência de energia condutiva e convectiva a partir do plasma para a partícula ( $Q_p$ ) e a perda de energia por radiação a partir da superfície da partícula para o seu redor ( $Q_s$ ), como dado pela Equação 2.2.



$$Q_r = h \cdot a(T_\infty - T_s) - \sigma \cdot \varepsilon \cdot a(T_s^4 - T_a^4) \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde,  $h$  é o coeficiente de transferência térmica,  $a$  é a área da superfície da partícula,  $T_\infty$  é a temperatura do plasma,  $T_s$  é temperatura da superfície da partícula,  $T_a$  é a temperatura da parede do reator,  $\sigma$  é a constante de Stephan-Boltzmann e  $\varepsilon$  é a emissividade da partícula.

A. Kucuk, R. Lima e C. Berndt (2001) encontraram significativa influência na vazão no gás de carregamento nas propriedades das partículas em voo uma vez que estas determinam a trajetória da partícula injetada na chama do plasma. A trajetória das partículas é localizada acima ou abaixo do eixo da chama de plasma dependendo da vazão do gás de carregamento. A temperatura e a velocidade das partículas próximas do eixo da chama do plasma são altas devido ao fato da chama do plasma ter distribuição de temperatura e velocidade máximas no eixo e perto da saída da chama.

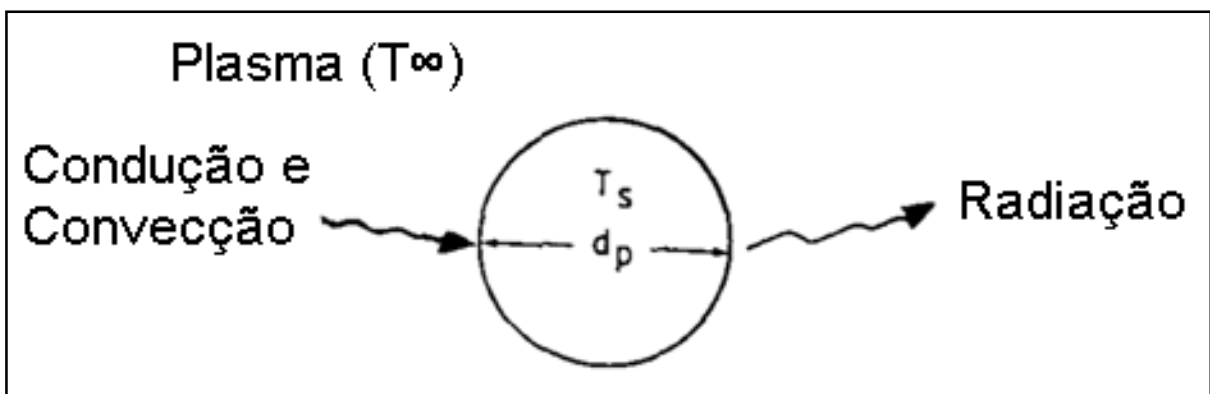


Figura 2.9 – Mecanismo básico envolvido no aquecimento de uma partícula em seu voo na chama de plasma. Fonte: M. Boulos, 1991.

Estas condições extremas aliadas às condições superficiais afetam fortemente o processo de achatamento, o que resulta em varias formas de lamelas: forma de disco, cheia de respingos, forma de dedos, como pode ser visto na Figura 2.10.

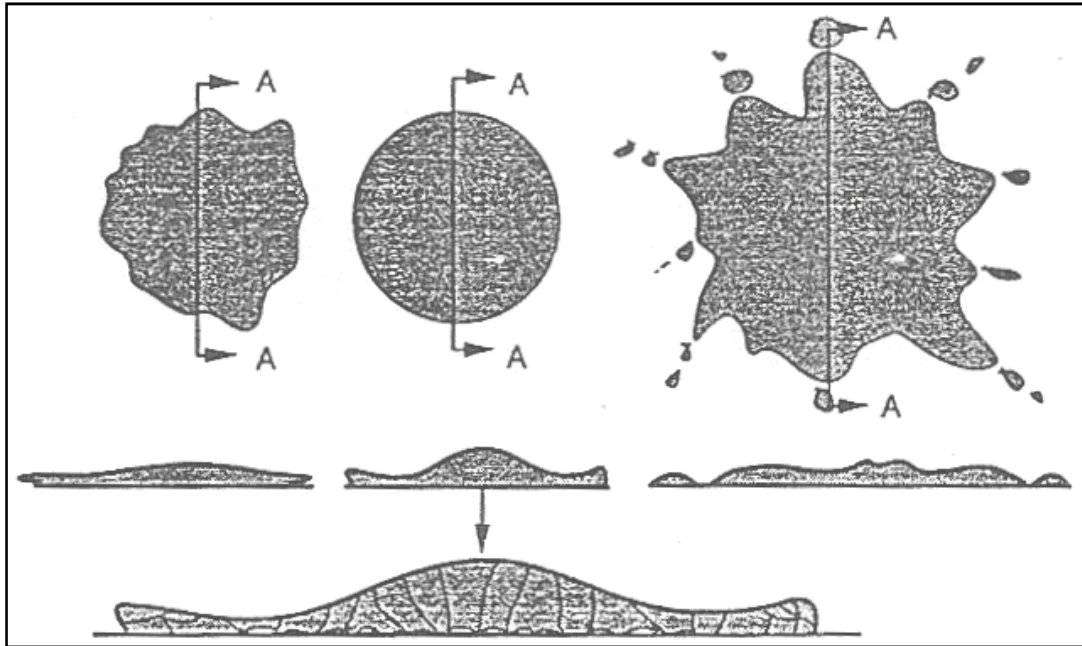


Figura 2.10 – Morfologias típicas de lamelas. Fonte D. Crawmer (2005).

## 2.5 – Solidificação dos Materiais

Um material no estado sólido possui átomos que vibram com certa frequência em torno de posições definidas. No estado líquido, tais átomos, além de vibrarem, não possuem posição definida, pois estão em movimento dentro do líquido.

Por se movimentarem, os átomos no estado líquido entram em colisão, envolvendo milhares de átomos simultaneamente. Pode-se imaginar que nesta colisão, surge um agrupamento momentâneo de átomos, formando um núcleo, com um dado arranjo atômico (cúbica de corpo centrado - CCC, cúbica de faces centrada - CFC, hexagonal compacta - HC, etc), conforme indicado na Figura 2.11.

O núcleo é um sólido que pode crescer ou se dissolver, dependendo da temperatura do sistema. O crescimento do sólido se dá por migração de átomos do líquido para o sólido, acoplando os átomos nas posições de equilíbrio do reticulado que é específico do material em questão (F. CAMPBELL, 2008).

Durante a solidificação, o arranjo atômico muda de um ordenamento de curto alcance para um de longo alcance (estrutura cristalina). A solidificação requer dois passos: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre quando uma pequena parte de

sólido se forma a partir do líquido. O crescimento do sólido ocorre quando os átomos a partir do líquido se juntam ao sólido até que não haja mais líquido remanescente (D. ASKELAND, 1994).

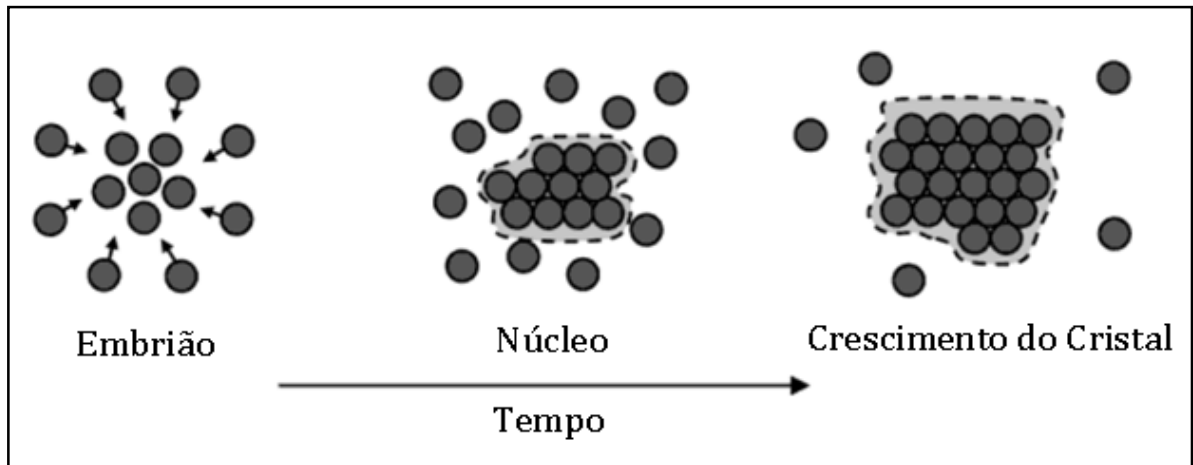


Figura 2.11 – Nucleação e crescimento durante a solidificação. Fonte: F. Campbell (2008).

A nucleação envolve o aparecimento de partículas muito pequenas, ou núcleos da nova fase (frequentemente consistindo de somente poucas dezenas de átomos), os quais são capazes de crescer. Durante o estágio de crescimento este núcleo aumenta o seu tamanho, o que resulta no desaparecimento de algum (ou toda) a fase original. A transformação alcança a conclusão se o crescimento dessa partícula de nova fase é permitido o prosseguimento até o estabelecimento do equilíbrio (W. CALLISTER JR., 2007).

A temperatura na qual ocorre equilíbrio termodinâmico entre um sólido e seu respectivo líquido é a temperatura de fusão (que é igual à de solidificação apenas em substâncias puras e sistemas eutéticos). Contrariamente ao senso comum, tal definição não significa que a solidificação se inicia nesta temperatura.

O estudo da solidificação envolve duas abordagens distintas. Na abordagem termodinâmica, analisam-se as energias envolvidas na solidificação enquanto na

abordagem cinética, analisa-se a velocidade com que os processos (de nucleação e crescimento) acontecem.

De acordo com W. Callister JR. (2007), existem dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea. A distinção entre elas é feita de acordo como o local onde o evento da nucleação ocorre. Na nucleação homogênea, núcleos da nova fase se formam uniformemente através da fase original, enquanto que na nucleação heterogênea, os núcleos se formam preferencialmente em estruturas heterogêneas, tais como superfícies onde está contido o material que está nucleando, impurezas insolúveis, contornos de grão, discordâncias e assim por diante.

### 2.5.1 – Termodinâmica da Solidificação

Uma discussão da teoria de nucleação envolve um parâmetro termodinâmico chamado de energia livre (ou energia livre de Gibbs),  $G$ . Brevemente, a energia livre é uma função de outros parâmetros termodinâmicos, os quais são a energia interna do sistema (isto é, a entalpia,  $H$ ), e o outro é a medida de aleatoriedade ou desordem de átomos e moléculas (isto é, a entropia,  $S$ ) (W. CALLISTER JR., 2007).

Em sistemas sob pressão e temperatura constantes, a energia controladora do processo é a energia livre de Gibbs ( $G$ ). Tal energia é definida pela Equação 2.3, onde  $T$  é a temperatura,  $H$  é a entalpia e  $S$  a entropia da substância em questão.

$$G = H - T.S \quad \text{Equação 2.3}$$

A entalpia pode ser entendida fisicamente como uma medida da quantidade de calor existente na substância e a mesma é armazenada na forma de amplitude de vibração dos átomos. Como exposto em W. Callister JR. (2007), a entalpia é energia interna do sistema.

Entropia, conforme exposto em W. Callister JR. (2007), é a medida da aleatoriedade ou desordem dos átomos ou moléculas. Pode ser entendida como uma medida da desorganização interna da substância, isto é, uma medida de como os átomos se arranjam. Em um líquido, os átomos se arranjam de modo desordenado enquanto em

um sólido, há maior ordenação (menor entropia), pois os átomos ocupam posições regulares (formando o reticulado cristalino CFC e outros).

A energia de Gibbs é, portanto, um parâmetro indicador da estabilidade em sistemas sob temperatura e pressão constantes. Em relação à transformação de fases, um importante parâmetro termodinâmico é a variação de energia livre – uma reação irá ocorrer espontaneamente somente quando houver um valor negativo (W. CALLISTER JR., 2007).

Para o caso de transformação de fases numa substância, tem-se a variação da energia livre  $\Delta G$ , podendo ser descrita pela Equação 2.4 ou também pela Equação 2.5.

$$\Delta G = G_S - G_L \quad \text{Equação 2.4}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde,  $G_S$  é energia livre do sólido,  $G_L$  é a energia livre do líquido. Entre os estados da transformação (líquido e sólido),  $\Delta H$  é a variação de entalpia e  $\Delta S$  é a variação de entropia (D. PORTER, K. EASTERLING, 2000).

Como consequência do fato de que o sistema (sob temperatura e pressão constantes) tende a evoluir no sentido de minimizar a energia livre de Gibbs, tem-se que a variação desta energia ( $\Delta G$ ) é um valor que indica o sentido espontâneo de uma reação (quando o sistema se encontra sob temperatura e pressão constantes). Assim:

se  $\Delta G > 0$  : reação não espontânea;

se  $\Delta G = 0$  : reação em equilíbrio;

se  $\Delta G < 0$  : a reação pode ocorrer (sentido espontâneo).

Além do aspecto de que o valor de  $\Delta G$  indica a tendência de reação, tal valor é uma medida da energia disponível para que ocorra a reação, podendo ser interpretado como a força motriz da transformação. Uma transformação de fases irá ocorrer espontaneamente somente quando o valor de  $\Delta G$  for negativo (W. CALLISTER JR., 2007).

Assumindo que o núcleo de fase sólida formado no interior do líquido são grupos de átomos juntos com empacotamento atômico similar ao encontrado na fase sólida e assumindo que cada núcleo é de geometria esférica e tem um raio  $r$ , situação esta

apresentada na Figura 2.12. Desta forma, de acordo com W. Callister Jr. (2007), haverá duas contribuições para a mudança de energia livre total que é acompanhada pela solidificação.

A primeira é a diferença de energia livre entre as fases sólida e líquida ( $\Delta G_1$ ), ou a energia livre de volume ( $\Delta G_V$ ), a qual será negativa se a temperatura é abaixo da temperatura de equilíbrio para a solidificação e a magnitude desta contribuição é o produto de  $\Delta G_V$  e o volume de núcleos esféricos, conforme Equação 2.6 (W. CALLISTER JR., 2007).

$$\Delta G_1 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V \quad \text{Equação 2.6}$$

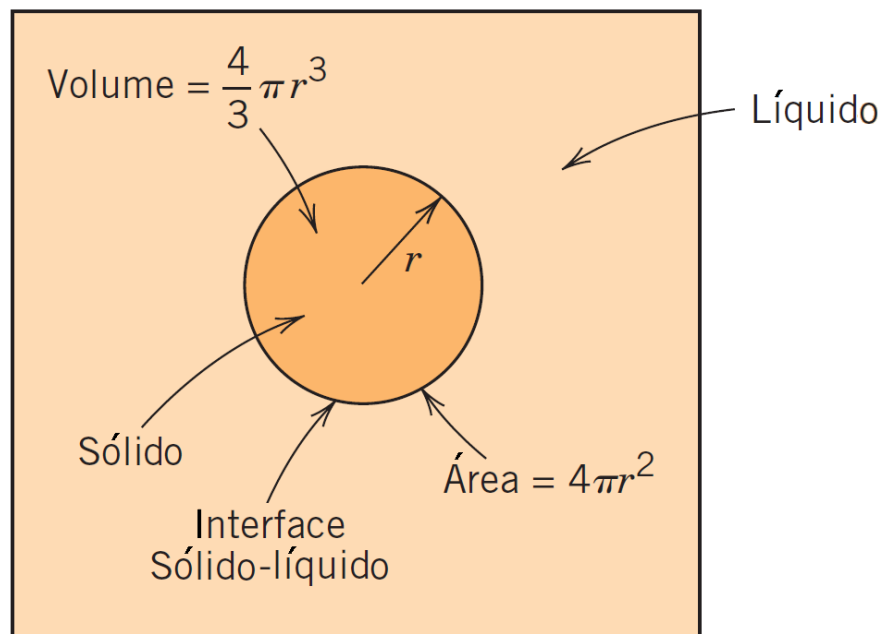


Figura 2.12 – Desenho esquemático mostrando a nucleação de uma partícula sólida esférica em um líquido. Fonte: W. Callister Jr. (2007).

A segunda contribuição energética resulta da formação da fronteira sólido-líquido durante a transformação de solidificação ( $\Delta G_2$ ). Associada com esta fronteira, está a energia livre superficial ( $\gamma$ ), a qual é positiva. A magnitude desta contribuição é o produto da  $\gamma$  com a área superficial do núcleo -  $\Delta G_S$  (Equação 2.7) (W. CALLISTER JR., 2007).

$$\Delta G_2 = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_S \quad \text{Equação 2.7}$$

A mudança total de energia livre é igual à soma destas duas contribuições, conforme expressado pela Equação 2.8 (W. CALLISTER JR., 2007).

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad \text{Equação 2.8}$$

A curva que associa a soma de ambos os termos (Figura 2.13), primeiramente é crescente, passa por um máximo, e finalmente decresce. Isto significa que uma partícula com tamanho subcrítico é denominado embrião e uma partícula de raio maior que esta é denominada núcleo. Esta energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ) ocorre quando se tem o raio crítico, atingindo o máximo da curva da Figura 2.13. Isto corresponde à energia livre de ativação, a qual é a energia livre requerida para a formação de um núcleo estável. Equivalentemente, esta pode ser considerada uma barreira energética para o processo de nucleação (W. CALLISTER JR., 2007).

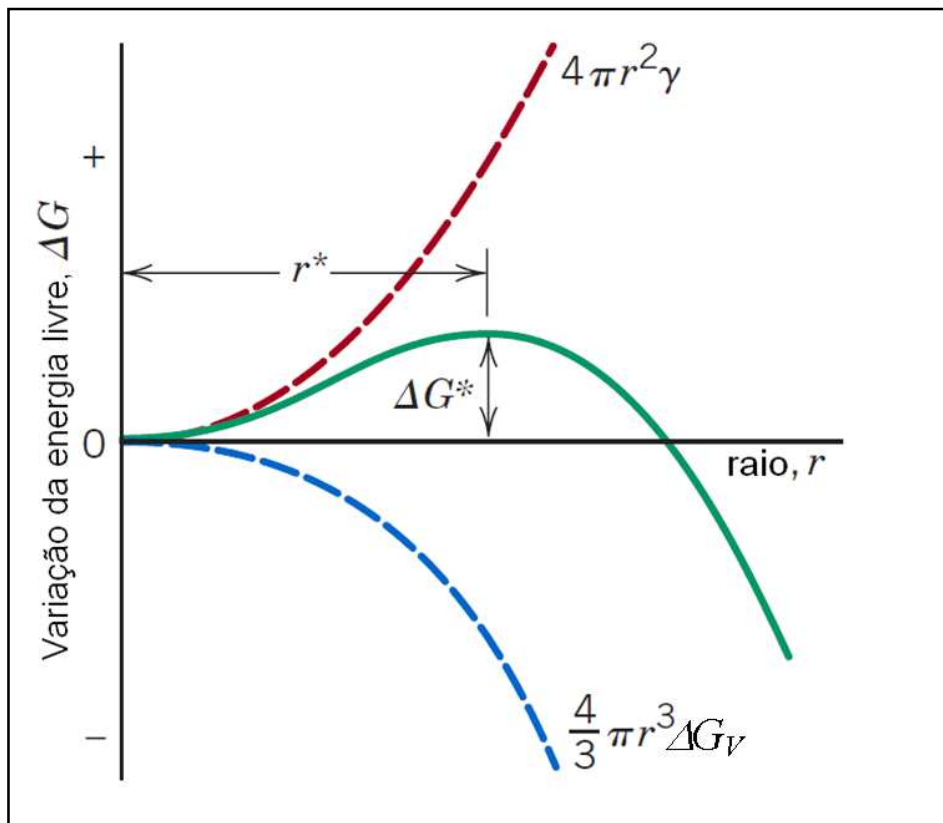


Figura 2.13 – Variação da energia livre em função do raio do núcleo: energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ) e o raio crítico do núcleo ( $r^*$ ). Fonte: W. Callister Jr. (2007).

Para temperaturas abaixo do equilíbrio de solidificação, núcleos ocorrem mais rapidamente e são de tamanhos maiores, como pode ser visto na Figura 2.14.

Do exposto, resulta que existe um tamanho mínimo para que os núcleos possam crescer e se tornar estáveis. Este tamanho mínimo recebe o nome de raio crítico ( $r^*$ ). A este raio crítico corresponde um  $\Delta G^*$ , que é a barreira energética a ser vencida para haver solidificação. Esta barreira energética tem origem na necessidade de criar superfície ( $\Delta G_s$ , que consome energia) e por isso surge a necessidade de haver um certo superresfriamento para que o líquido acumule energia volumétrica ( $\Delta G_v$ , força motriz) capaz de compensar tal barreira energética.

A Figura 2.14 mostra curvas de  $\Delta G$  versus  $r$  para duas diferentes temperaturas, ilustrando que a redução da temperatura em temperaturas abaixo da temperatura de equilíbrio para solidificação, a nucleação ocorre mais facilmente (W. CALLISTER JR., 2007).

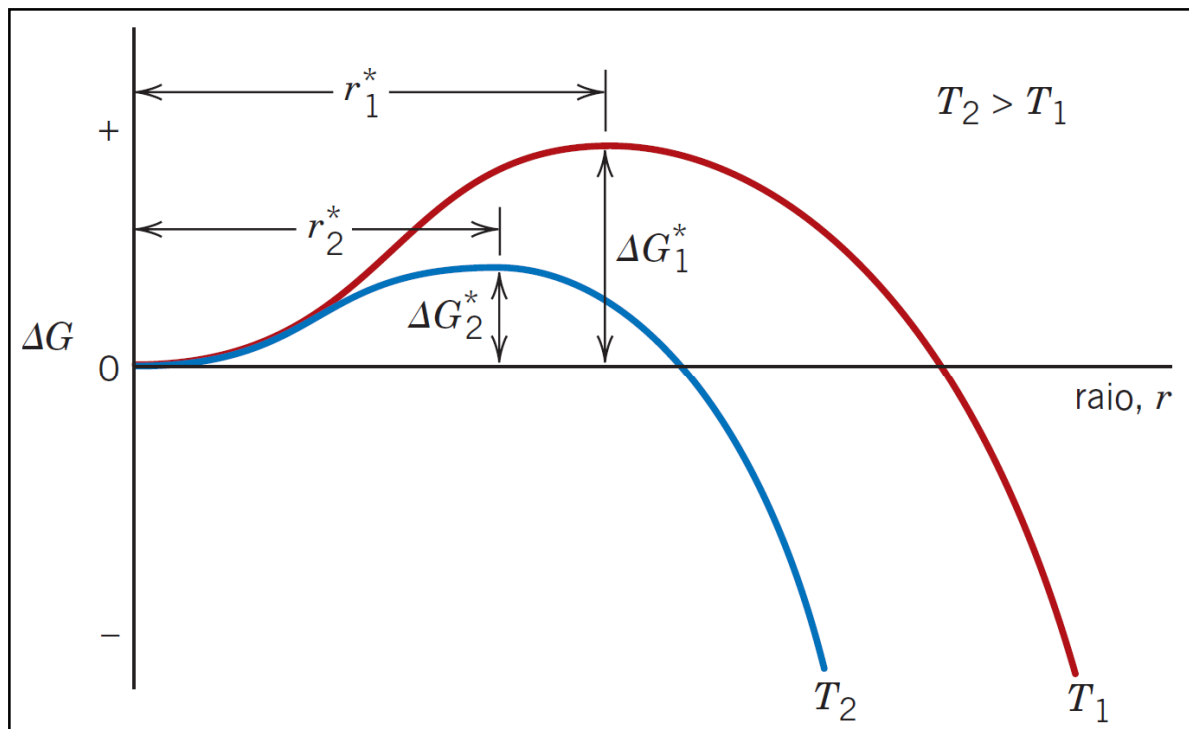


Figura 2.14 – Curvas esquemáticas da energia livre crítica versus o raio crítico para duas diferentes temperaturas. Fonte: W. Callister Jr. (2007).



A nucleação heterogênea ocorre quando a solidificação se estabelece a partir de superfícies preexistentes, tais como as paredes do molde ou quando da presença de partículas sólidas no líquido (W. CALLISTER JR., 2007).

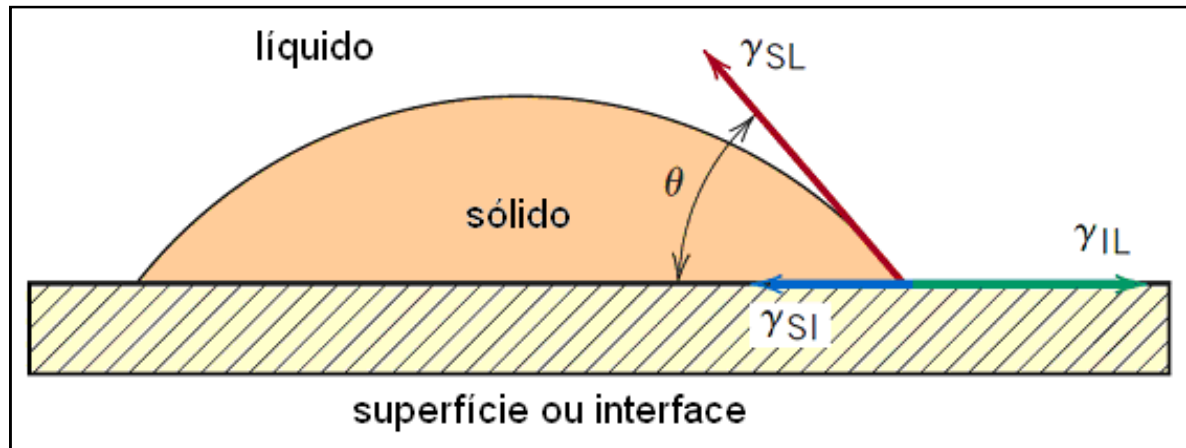


Figura 2.15 – Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido. As energias interfaciais da superfície do sólido ( $\gamma_S$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e superfície do líquido ( $\gamma_L$ ) são representadas por vetores. O ângulo de molhamento também é mostrado. Fonte: W. Callister Jr. (2007).

A presença de qualquer tipo de substrato não é garantia de facilitar a nucleação, pois depende da tensão superficial entre núcleo e substrato, isto é, depende da molhabilidade entre ambos que, por sua vez, depende da composição química do núcleo e do substrato.

A análise termodinâmica realizada para a nucleação homogênea pode ser aplicada para a nucleação heterogênea, porém substituindo-se a variável raio pela variável número de átomos ( $N$ ) que constituem um núcleo.

Caso haja molhabilidade entre líquido e substrato, a energia crítica para nucleação torna-se menor, conforme ilustrado abaixo (quanto maior a molhabilidade, menor é o ângulo  $\theta$  e menor  $\Delta G^*$  para nucleação heterogênea).

O balanço da força de tensão superficial no plano da superfície leva a Equação 2.9 (W. CALLISTER JR., 2007).

$$\gamma_{IL} = \gamma_{IS} + \gamma_{SL} \cdot \cos\theta$$

Equação 2.9

A Figura 2.16 ilustra que a superfície a ser criada pela nucleação a partir de um substrato (nucleação heterogênea) é menor, (comparada a da nucleação homogênea) podendo facilitar o processo, pois exige menor energia de interface (barreira energética). Observa-se também que o núcleo resultante da presença de um substrato possui menor volume e, portanto menor número de átomos.

A Figura 2.16 ilustra a variação de energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ) resultante das parcelas de energia de superfície e volumétrica para os casos de nucleação homogênea (hom) e nucleação heterogênea (het).

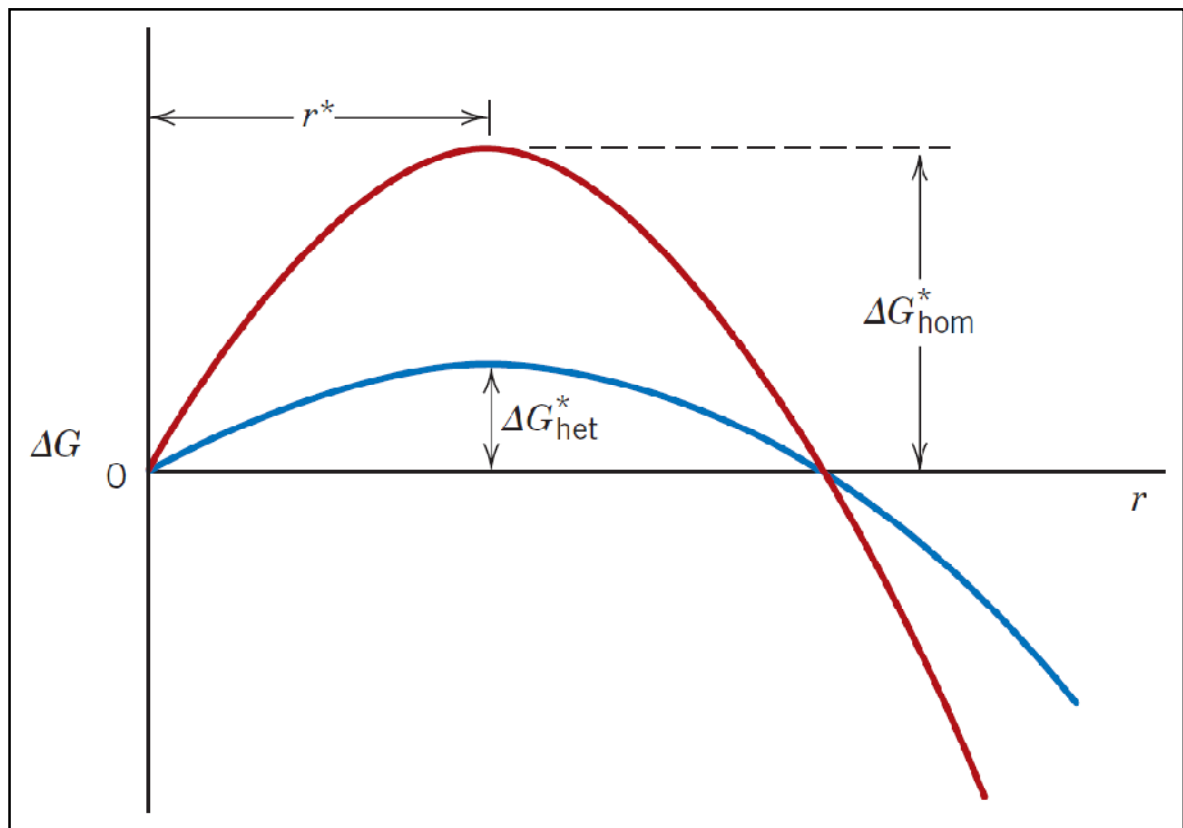


Figura 2.16 – Energia livre para criação de um embrião/núcleo para nucleação homogênea e heterogênea. A energia livre crítica e o raio crítico também são mostrados.

Fonte: W. Callister Jr. (2007).

A nucleação heterogênea apresentará menor energia de interface a ser criada, reduzindo a energia crítica total (de  $\Delta G^*_{hom}$  para  $\Delta G^*_{het}$ ) e, portanto o número de átomos necessários para formar o núcleo crítico, facilitando a nucleação. A presença de heterogeneidades diminui o número de átomos, mas não diminui o raio crítico. Assim como a transformação de um líquido para sólido, uma interface entre duas fases sólidas deve ser criada durante este processo e isto leva a uma barreira de energia de ativação.

### 2.5.2 – Termodinâmica da Transformação de Fases

A mudança de energia livre associada com o processo de nucleação terá as seguintes três contribuições (D. PORTER, K. EASTERLING, 2000):

i) A temperatura na qual uma fase, por exemplo,  $\beta$  é estável, a criação de um volume  $V$  de  $\beta$  irá causar uma redução de energia livre de  $V.\Delta G_V$ ;

ii) assumindo que para o momento em que a energia de interface entre as duas fases sólidas,  $\beta$  e  $\alpha$ , é isotrópica, a criação de uma área  $A$  de interface irá dar um aumento de energia livre de  $A.\gamma$ ;

iii) em geral, o volume transformado não irá se ajustar perfeitamente no espaço originalmente ocupado pela matriz e isto faz com que aumente a energia de deformação do desajuste  $\Delta G_D$ , por unidade de volume de  $\beta$ .

Assumindo todas estas premissas, a variação de energia livre total em uma transformação de fases é dada pela Equação 2.10. Excetuando-se o termo da energia de deformação do desajuste, a Equação 2.10 é muito similar àquela derivada da formação de um núcleo sólido em um líquido. A Figura 2.17 apresenta a variação da energia livre em função do raio de um núcleo de fase transformada (D. PORTER, K. EASTERLING, 2000).

$$\Delta G = -V.\Delta G_V + A.\gamma + V\Delta G_D \quad \text{Equação 2.10}$$

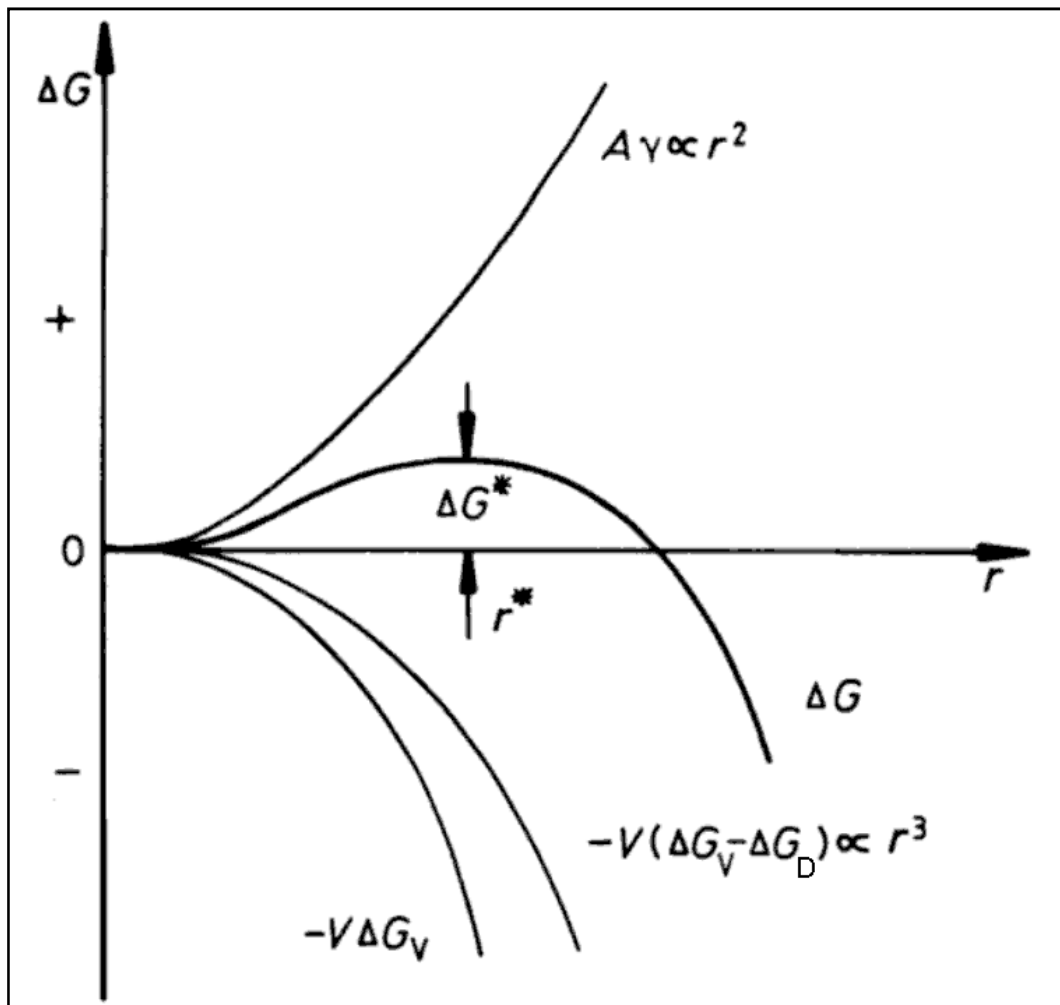


Figura 2.17 - A variação da energia livre com o raio para criação de um embrião/núcleo para nucleação homogênea em uma transformação de fase. Há também uma barreira energética de ativação  $\Delta G^*$ . Fonte: D. Porter e K. Easterling (2000).

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma da parte experimental deste trabalho. Os experimentos realizados buscaram compreender melhor os fatores que definem as estruturas formadas para a alumina, titânia e titanato de alumínio frente a tratamentos térmicos. Com esse intuito, foi também empregado o processo de aspersão térmica a plasma, o qual permitiu tratamentos térmicos com elevadas taxas de aquecimento e resfriamento.

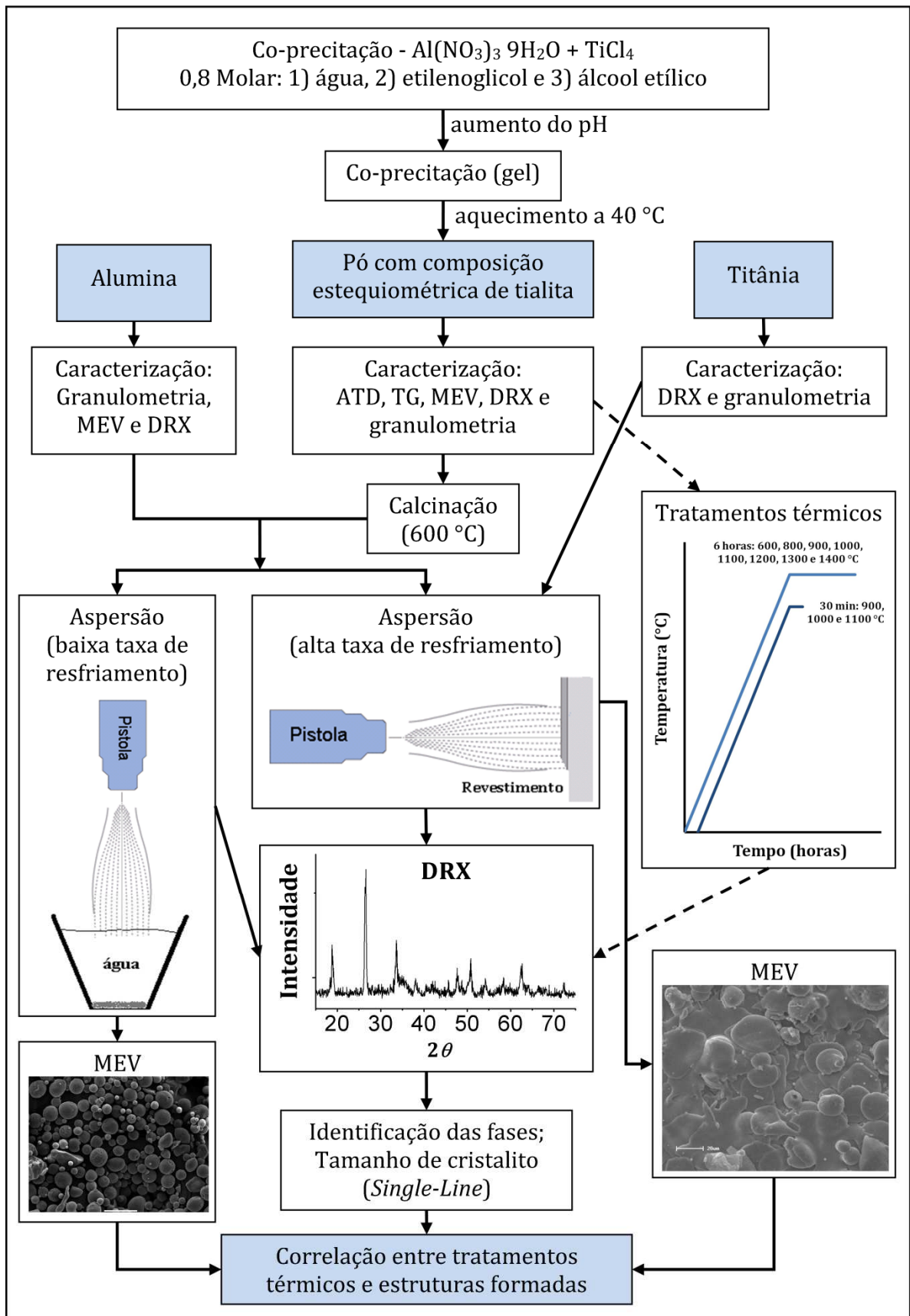


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

### 3.1 – Procedimentos Analíticos

As fases cristalinas presentes nos pós e nos revestimentos foram verificadas através de difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X marca Phillips modelo X'pert MPD. O difratômetro utilizou 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 40 kV e corrente de 40 mA. As amostras foram varridas por raio X entre 5 e 80°, utilizando janelas de abertura com 15 mm, passo de 0,05° e tempo em cada passo de 1 s.

As análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) foram realizadas no pó quase amorfo de composição estequiométrica de tialita, com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736), a uma taxa de aquecimento de 20°C/min ao ar a uma vazão de 10 L/min, usando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  de alta pureza como material de referência.

A granulometria dos pós estudados foram determinadas 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  $\mu\text{m}$ . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água.

As análises morfológicas e de homogeneidade química foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM-5800, equipado com sonda de dispersão de energia de raios X (EDX) com detector Pioneer. Para esta análise, os corpos-de-prova foram submetidos ao processo de *sputtering*, a fim de gerar uma película nanométrica de ouro, a qual permite a obtenção de melhores imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3.2 - Materiais

Foram utilizados como materiais: alumina eletrofundida, titânia eletrofundida e pó quase amorfo com composição estequiométrica de tialita, doravante chamado de tialita\*.

### 3.2.1 - Caracterização da Alumina

A alumina empregada foi a fornecida pela Elfusa, cuja denominação é AL TPF-III, apresentando-se na forma de partículas irregulares, como mostrado na Figura 3.2, com diâmetro médio esférico equivalente de 19  $\mu\text{m}$  e apresenta-se na fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (coríndon), como mostrado na Figura 3.3.

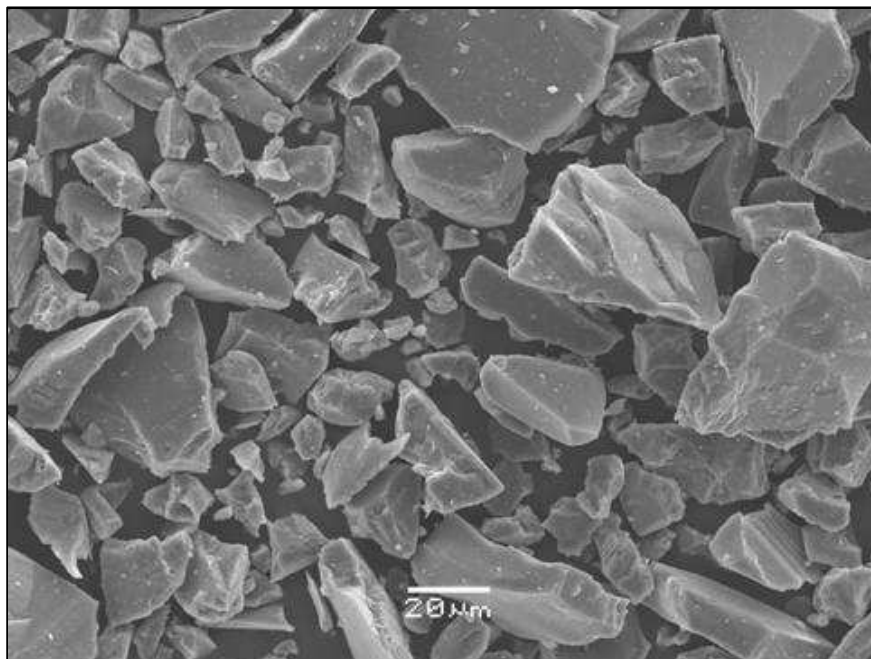


Figura 3.2 - Imagem por MEV da alumina eletrofundida e moída.



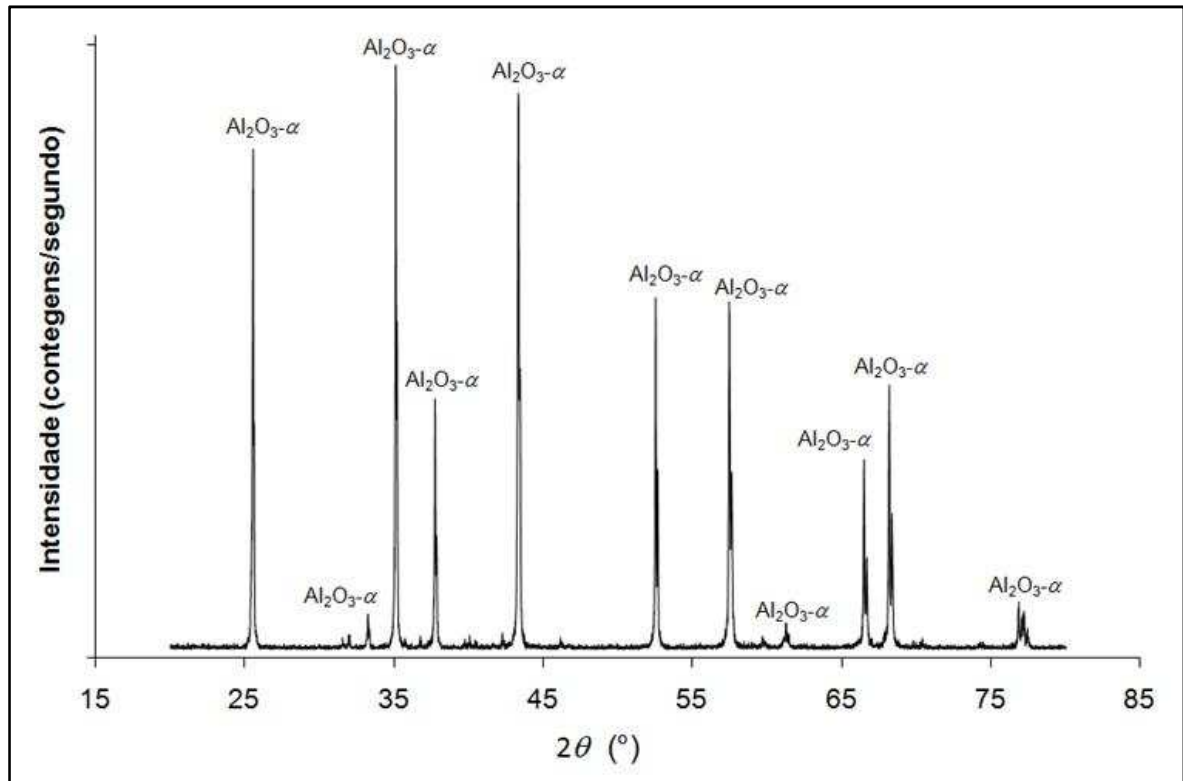


Figura 3.3 – Difratoograma de raios X da alumina eletrofundida e moída.

### 3.2.2 – Caracterização da Alumina-Titânia

O pó para aspersão utilizado neste trabalho, denominado AMPERIT® 745.1, é comercializado pela H.C. Starck, sendo formado por uma mistura na proporção de 60% em peso de alumina e 40% em peso de titânia. Esta mistura de pós possui um volume de partículas com um diâmetro esférico equivalente entre 22 e 45  $\mu\text{m}$ . A Figura 3.4 apresenta o difratograma de raio X deste material, onde foram identificadas as seguintes fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , rutilo e fases magnéli ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ;  $n = 4$  à 10).

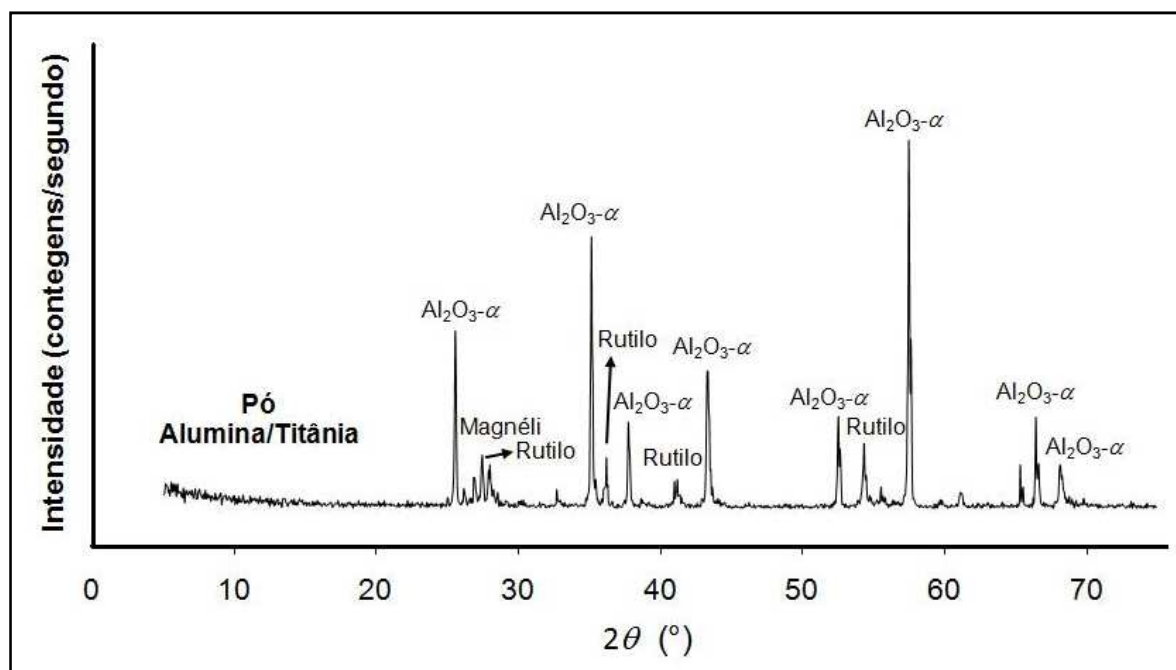


Figura 3.4 – Difratoograma de raio X do pó alumina/titânia.

### 3.2.3 – Obtenção e Caracterização da Tialita\*

A tialita foi obtida pelo processo de coprecipitação. Para tanto, uma solução de nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e tetraclorato de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) em solvente foi preparada com uma estequiometria de dois íons de Al para um íon de Ti em uma solução de 0,82 M. Como primeira etapa, o solvente utilizado no processo de coprecipitação foi o etilenoglicol.

A coprecipitação dos sais foi realizada pelo aumento do pH da solução. Isto foi acompanhado pela adição de hidróxido de amônio (p.a.) até a solução original se tornar um gel. Este gel foi seco em uma câmara de infravermelho a 40 °C.

Após a secagem, o gel torna-se um sólido quebradiço. Este produto, em análise de difração de raios X, revelou a formação de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), conforme mostra o difratograma da Figura 3.5. Estas fases são subprodutos das reações de geleificação; são indesejadas e são volatilizadas na etapa de calcinação.

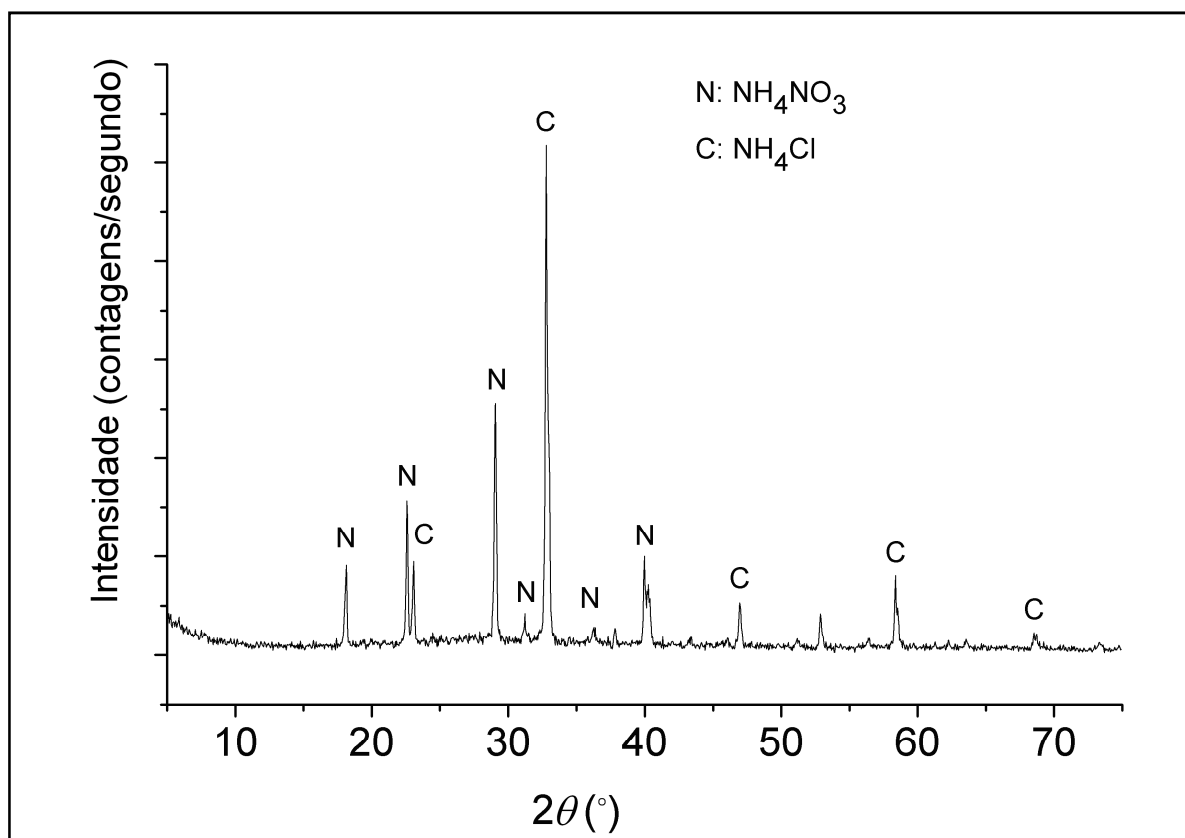


Figura 3.5 - Difratoograma dos produtos obtidos no processo de coprecipitação, após secagem, apresentando as fases cristalinas do hidróxido de amônio e do cloreto de amônio.

As análises ATD e ATG evidenciam uma significativa perda de massa associada a um pico exotérmico. Na Figura 3.6, pode-se observar que esta reação de decomposição ocorre em torno de 270 °C. Esta reação de decomposição também foi observada por Y. Huang e A. Senos (2001), e está associada à decomposição do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . A região endotérmica encontrada entre 160 e 190 °C está associada à perda de água adsorvida e dos subprodutos da reação.

Comumente, a característica principal da reação é a decomposição altamente exotérmica do nitrato de amônio em  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ . No entanto, está claro que esta decomposição é sempre uma combinação de muitas reações simultâneas.

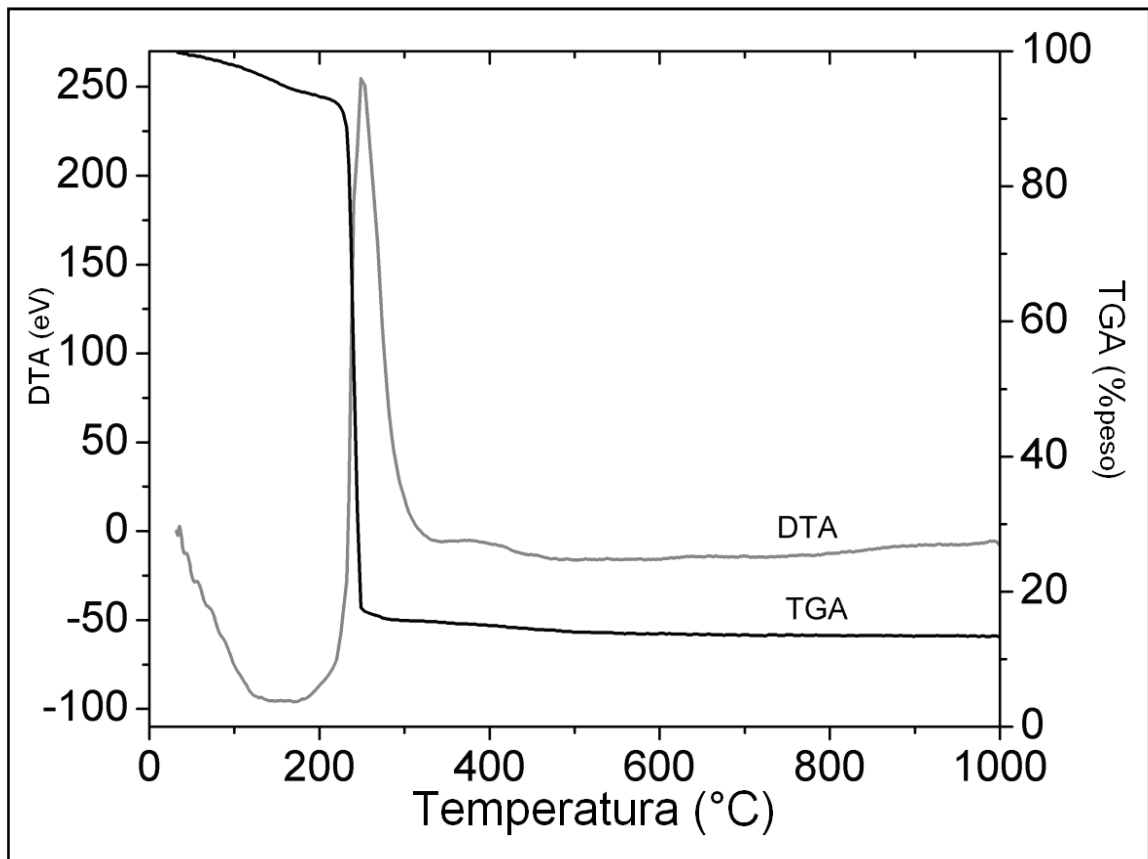


Figura 3.6 – Análises ATG e ATD para a tialita obtida no processo de coprecipitação.

As análises ATD e ATG foram empregadas no controle das temperaturas de eliminação das fases voláteis que são subprodutos das reações do processo de precipitação. Desta forma, os pós utilizados para o processo de aspersão térmica foram preparados a partir da calcinação em 600 °C durante 6 horas do produto da secagem do gel, o que eliminou os subprodutos sem ocorrer transformação de fases. Um forno do tipo mufla foi utilizado sob uma taxa de aquecimento de 150 K/h.

A Figura 3.7 mostra mapas de EDX de distribuição de elementos atômicos presentes no pó após a calcinação, confirmando que os elementos da tialita – oxigênio (Figura 3.7a), alumínio (Figura 3.7b) e titânio (Figura 3.7c) – estão homogeneamente nas partículas, enquanto a Figura 3.7d corresponde à imagem dos aglomerados obtida por elétrons secundários.

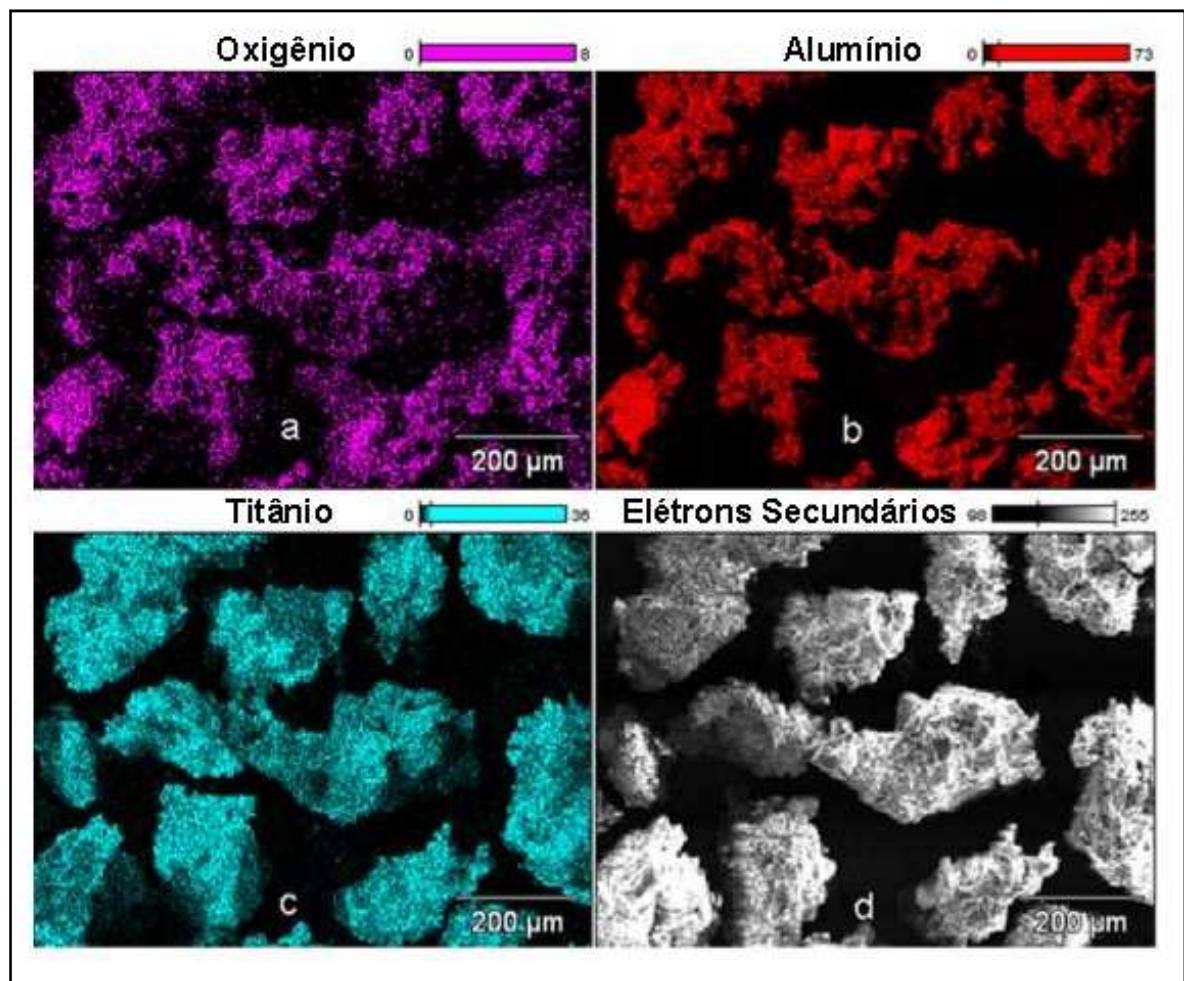


Figura 3.7 – Imagem por MEV e EDX do pó de composição estequiométrica de tialita calcinado a 600 °C durante 6 h mostrando: (a) mapa composicional EDX do oxigênio, (b) mapa composicional EDX do alumínio, (c) mapa composicional EDX do titânio e (d) imagem de elétrons secundários.

Os aspectos do pó importantes para aspersão térmica são sua fluidez durante a sua alimentação e seu aquecimento no percurso para deposição, os quais dependem da morfologia e seu tamanho. Após a calcinação em 600 °C do pó de tialita\*, esta se apresentou, conforme foi mostrado na Figura 3.7d, em forma de aglomerados com dimensões não adequadas para a aspersão, pois são demasiadamente grandes para este processo.

Comumente, os tamanhos de partícula para aspersão a plasma de materiais cerâmicos variam entre 5 e 45 µm. Então, uma moagem prévia deste material foi

realizada para promover sua desagregação. A cominuição foi realizada utilizando um almofariz e um pistilo até que todo material passasse por uma peneira número 325 (malha com abertura de 45  $\mu\text{m}$ ).

Na Figura 3.8 pode ser observado o pó de tialita\* após cominuição, a qual mostra que as partículas exibem uma pequena razão de aspecto (razão entre a menor e a maior dimensão da partícula), a qual é útil para aspersão térmica.

As formas angulosas presentes nas partículas são menos adequadas para a fluidez do pó do que as arredondadas. É possível melhorar a fluidez do pó com vista a sua aspersão por meio de uma atomização, levando à formação de aglomerados mais esféricos. No entanto, isso não se fez necessário neste trabalho, tendo em vista que a taxa de alimentação do pó de tialita se manteve uniforme durante sua aspersão por plasma.

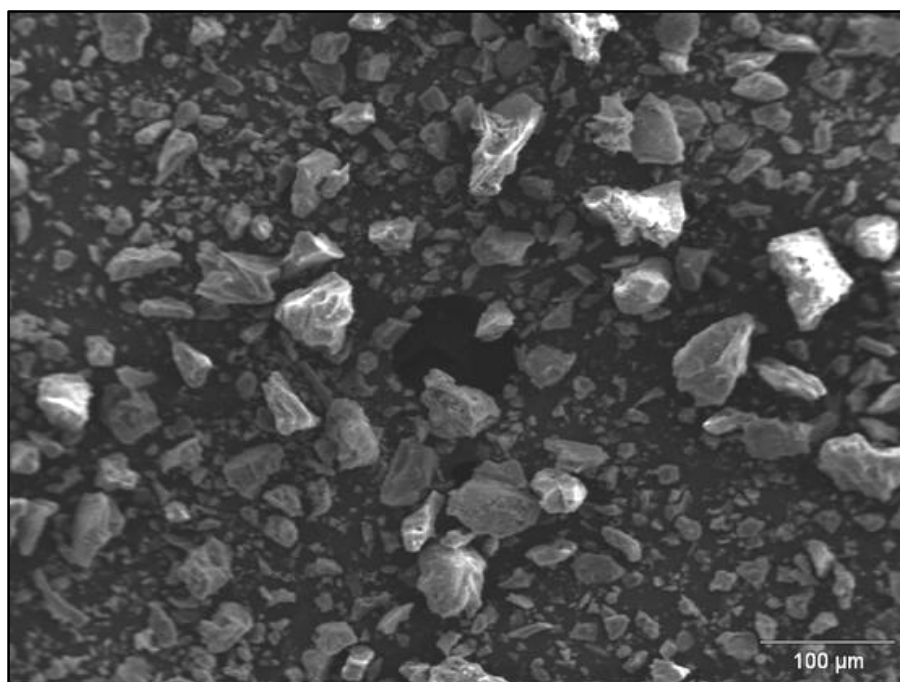


Figura 3.8 – MEV do pó de tialita\* após calcinação a 600 °C, durante 6 h e moagem.

### 3.2.4 – Pós de Tialita\*

Uma vez que o processo de preparação e seus diferentes parâmetros para obtenção de materiais nanocristalinos afetam a estrutura resultante e então o comportamento das transformações de fases, utilizou-se também álcool etílico pró-análise e água bidestilada como solventes para a coprecipitação. Desta forma, resultou-se em três procedimentos distintos, um para cada solvente - etilenoglicol pró-análise, álcool etílico pró-análise e água bidestilada.

A utilização dos três solventes teve o objetivo de verificar a tendência à formação de tialita para diferentes estruturas de, em princípio, um mesmo pó.

O processo de obtenção dos três pós de tialita\* variando-se apenas o solvente foi o mesmo. Como podem ser observados na Figura 3.9, apresentaram distribuição do tamanho de partícula, após a cominuição, muito próximos.

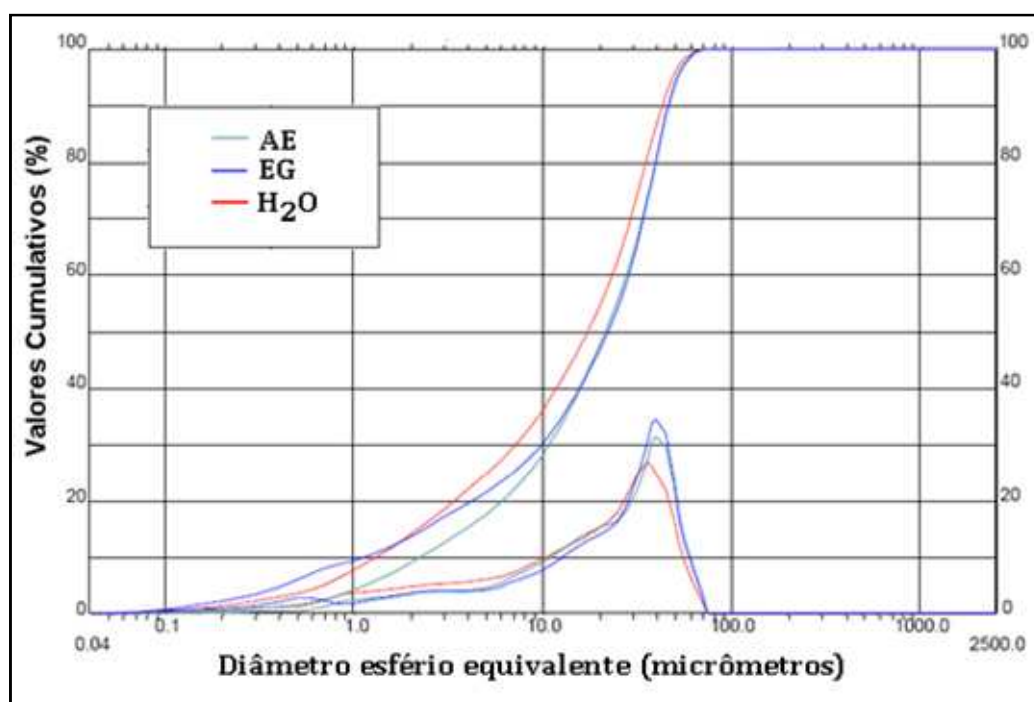


Figura 3.9 – Distribuição de tamanho de partículas dos pós de composição estequiométrica de tialita após sua calcinação em 600 °C durante 6 h. Pós obtidos utilizando como solvente: AE – álcool etílico, EG – etilenoglicol e H<sub>2</sub>O – água.

### 3.3 – Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1 – Aspersão Térmica com Plasma Atmosférico

O equipamento de aspersão constituiu-se de uma pistola (Tafa® SG-100) de plasma atmosférico fabricado pela Miller, a qual tem um bocal de 8 mm. O hélio foi utilizado como gás secundário e o argônio foi utilizado como gás primário e também como carreador do pó. As vazões volumétrica de 56,6, 18,9 e 10 *standard* litros por minutos (slm) foram utilizadas respectivamente para os gases de alimentação primário, secundário e o gás carreador; enquanto que os pós foram alimentados a uma taxa ao redor de 40 g/min.

A pistola de aspersão a plasma foi operada com correntes elétrica de 550, 650 e 750 A, o que resultou respectivamente em potências de aspersão com valores de 23, 29 e 35 kW (respectivamente, em valores mais precisos, 23.265, 28.632 e 34.687 W).

As temperaturas mensuradas na chama de plasma são apresentadas pelos pontos na Figura 3.10, para uma potência de plasma de 23 kW. Os valores individuais para as três potências utilizadas (23, 29 e 35 kW) em função da distância de aspersão são apresentados na Tabela 3.1. Esta mensuração da temperatura foi realizada com um termopar do tipo K nas distâncias de 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 120 mm a partir do bocal da pistola de aspersão. Os valores destas medidas foram coletados no momento em que a temperatura do termopar estabilizava.

Também nestes gráficos são apresentadas em linha pontilhada as temperaturas estimadas para locais mais próximos do bocal da pistola de aspersão. As temperaturas estimadas foram obtidas por linhas de tendência do tipo exponencial a partir dos dados experimentais e dados da Figura 3.11 e gerado pelo *software* Microsoft Excel 2007.

Os pós foram aspergidos termicamente de forma que seu resfriamento, após passarem pela parte mais aquecida da chama plásmica (junto ao bocal da pistola), ocorreria a duas taxas significativamente diferentes. A primeira, os pós foram aspergidos em direção a um recipiente com água, distante 300 mm da pistola e, então, coletados para análise. Na segunda, as partículas foram aspergidas sobre um substrato de aço inox 304 com superfície jateada. Para a aspersão no substrato, foi utilizada a distância de 100 mm entre esse e o bocal da pistola de aspersão. Ambos, substrato e



recipiente com água, estavam em temperatura ambiente no momento inicial de aspersão.

Depois do processo de aspersão sobre um substrato metálico, cerca de metade do revestimento foi separado do substrato, moído e então analisado por difração de raios X. A outra metade foi utilizada para análises de MEV.

A taxa de resfriamento na aspersão sobre um substrato metálico tende a ser significativamente maior que na aspersão em direção ao recipiente com água, pois nessa última situação, as partículas percorrem uma distância maior na parte mais fria da chama até encontrarem a superfície da água. A Figura 3.11 apresenta um perfil das temperaturas na chama plásmica para um equipamento com potência de cerca de 30 kW, segundo Brückner *apud* H. Meyer (1964).

Tabela 3.1 - Temperaturas medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica para as três potências utilizadas (23, 29 e 35 kW).

Potência (kW)	Distância (mm)	Temperatura (°C)
23	120	930
23	100	1020
23	90	1075
23	80	1142
23	70	1224
23	60	1323
29	120	965
29	100	1074
29	90	1143
29	80	1225
29	70	1326
35	120	981
35	100	1098
35	90	1172
35	80	1261

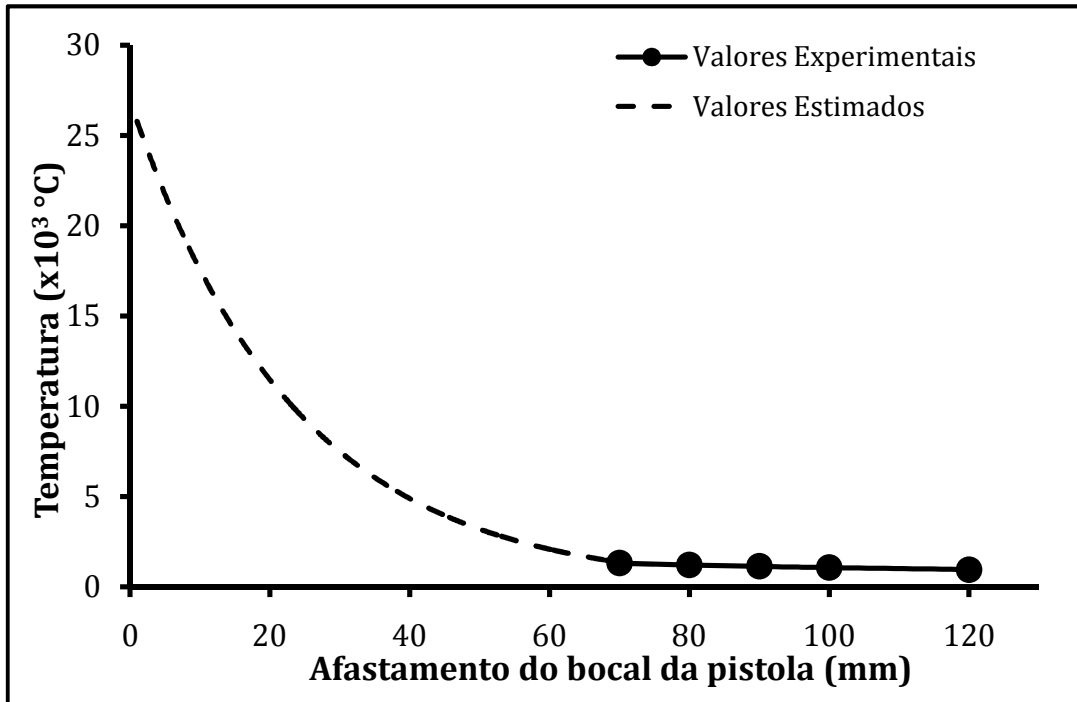


Figura 3.10 – Temperaturas estimadas e medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica em 29 kW.

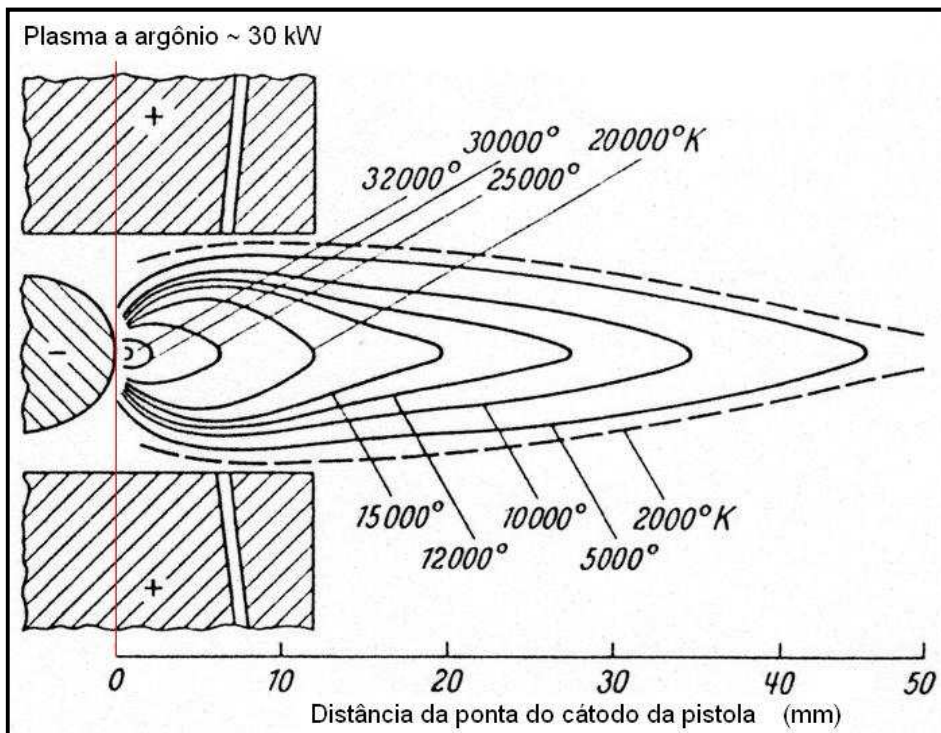


Figura 3.11 – Temperaturas estimadas e medidas da chama do plasma em função da distância do bocal da pistola de aspersão térmica (Brückner, 1963 *apud* H. Meyer, 1964).

### 3.3.2 - Tratamento Térmico do Pó com Composição Estequiométrica de Tialita

Para avaliar a evolução das transformações de fases, o pó seco foi tratado termicamente em um cadinho de alumina a 400, 600, 800, 900, 1000, 1200, 1300 e 1400 °C sob uma taxa de aquecimento de 150 °C/h durante 6 horas de patamar na temperatura de calcinação.

Após os resultados dos tratamentos térmicos nas temperaturas anteriores, foi observada a formação da fase tialita em tratamentos térmicos realizados em temperaturas abaixo da prevista no diagrama de fases para a formação da tialita para o pó obtido por coprecipitação utilizando etilenoglicol como solvente.

Desta forma foram realizados novos tratamentos térmicos para este pó, a fim de investigar esta formação. O pó de tialita\* obtido por coprecipitação e utilizando etilenoglicol como solvente foi tratado termicamente nas temperaturas de 900, 1000, e 1100 °C com patamares de 30 minutos.

### 3.3.3 - Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X - Método Single-Line

A versão 1.2 do *software* WinFit! foi utilizada como descrito em S. Krumm (1999) para determinar o tamanho de cristalito dos óxidos estudados após aspensão térmica e após tratamentos térmicos em forno.

Como padrão de linha pura, foi utilizada uma amostra de silício, a qual foi tratada termicamente previamente em atmosfera inerte para ser obtida uma amostra de difração livre de picos largos ou defeitos de rede (efeitos de alargamento de pico reduzidos ao mínimo). Subsequentemente a este procedimento, foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para esta amostra. Isto foi constatado através da comparação da largura das linhas do Si com um padrão de linha pura (LaB<sub>6</sub>).

As amostras foram analisadas a partir dos resultados de difração de raio X e os picos utilizados para a determinação do tamanho de cristalito são os dados na Tabela 3.2. Nas análises de *Single-Line* foram utilizados picos nos quais não havia sobreposição ou muita proximidade com outro(s) pico(s).

Tabela 3.2 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de *single-line* para determinação do tamanho médio de cristalito.

Fase	Índices de Miller (h k l)	Ângulo $2\theta$ (°)
Anatásio	1 0 1	25,281
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$	3 1 1	37,635
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$	4 0 0	45,901
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$	4 4 0	67,093
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	0 1 2	25,578
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	1 0 4	35,152
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	1 1 6	57,496
Rutilo	1 1 0	27,438
Tialita	0 2 3	33,772

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - Aspersão de Alumina

#### 4.1.1 – *Aspersão sobre um substrato metálico*

A Figura 4.1 apresenta a difração de raios X dos revestimentos obtidos após aspersão de alumina sobre um substrato metálico. Os espectros com uma linha de base mais elevada entre 20 e 50° e a baixa intensidade dos picos indicam a falta de periodicidade cristalina, ou seja, há forte presença de fase amorfa.

No processo de aspersão térmica, cada lamela se solidifica separadamente, por isso a estrutura interna pode ser considerada individualmente. A partícula fundida de pequeno tamanho atinge o substrato com uma temperatura da ordem do ponto de fusão do material aspergido, resultando em uma solidificação extremamente rápida, na ordem de microsegundos, o que, segundo R. Knight e R. Smith (1998), pode exceder  $10^6$  K/s para metais.

A alumina amorfa pode ter se formado durante as altas taxas de resfriamento na frente de deposição. Quando uma partícula começa sua deposição contra o substrato, na etapa inicial há uma alta taxa de resfriamento, o que pode suprimir a periodicidade cristalina.

A potência da pistola de plasma, que define as temperaturas da chama plásmica, não interferiu de forma significativa na cristalinidade dos revestimentos, pois os picos dos difratogramas da Figura 4.1 são bastante similares, para as 3 potências investigadas.

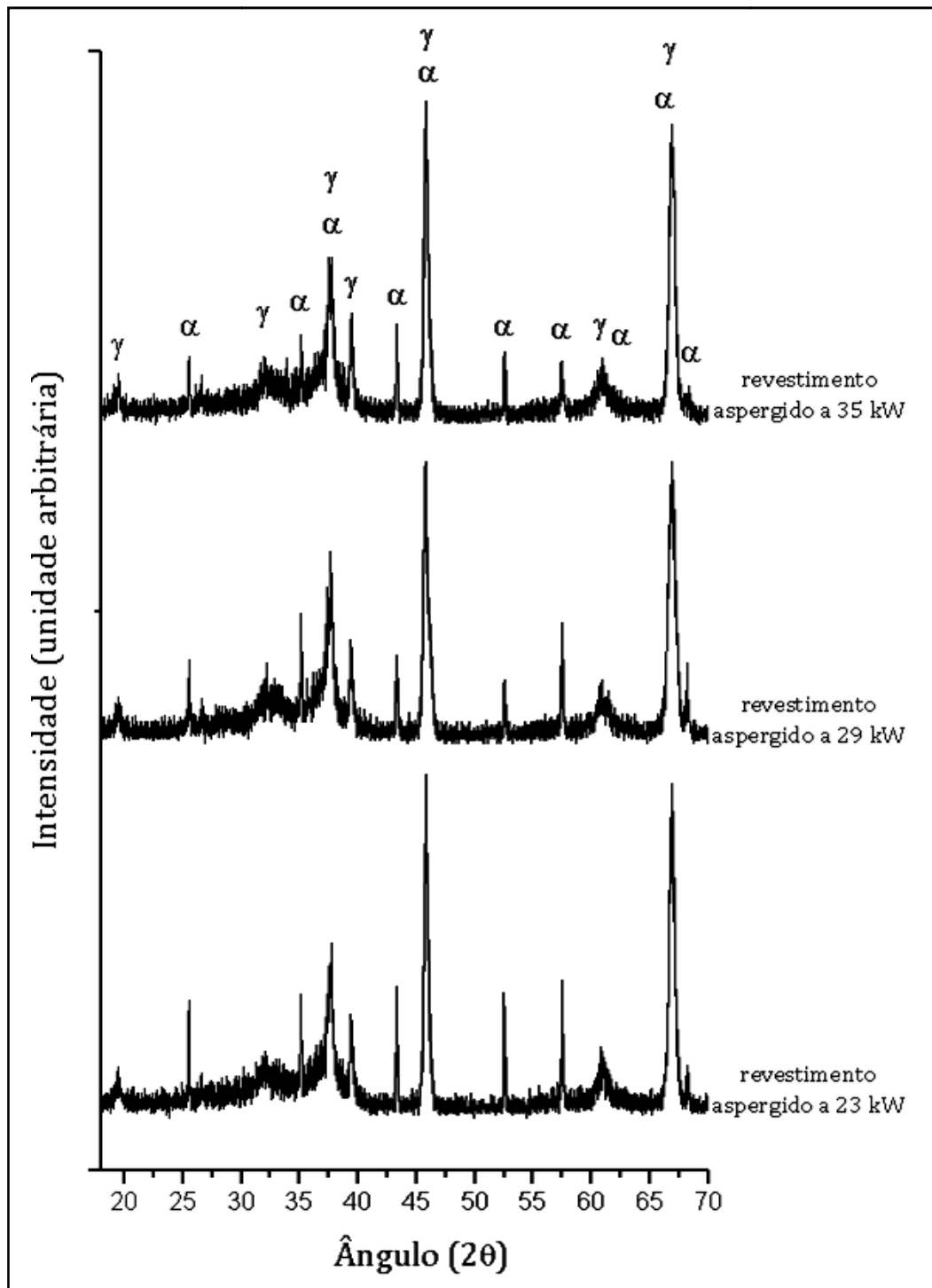


Figura 4.1 – Difrátogramas de raio X da alumina aspergida, utilizando diferentes potências na pistola de plasma. Os símbolos  $\alpha$  e  $\gamma$  representam respectivamente as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ .

Ainda de acordo com a Figura 4.1, o revestimento de alumina apresenta em sua difração de raio X picos da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  com maiores intensidades, enquanto para a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  têm menores intensidades, o que indica uma maior quantidade da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  em relação a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Isso está coerente com o trabalho de M. Gualtieri, M. Prudenziati e A. Gualtieri (2006), que também encontraram em revestimentos de alumina aspergidos por plasma a coexistência dessas fases (cerca de 84% de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ; 12% alumina amorfa e 3,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  - valores em peso).

D. Zois *et al.* (2008), como pode ser visto na Figura 4.2, também encontraram predominância da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  e também o aumento na proporção cristalina para potências de deposição mais elevadas, porém negligenciaram a presença da fase amorfa.

Desta forma, existem durante a deposição taxas de resfriamentos distintas, pois ocorre a presença da fase metaestável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , fase amorfa, além da fase estável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

Devido às altas taxas de resfriamento das partículas no momento de impacto com o substrato metálico, é previsível uma intensa e instantânea restrição à deformação da partícula pela diminuição da temperatura, como resultado da troca térmica entre a partícula e o substrato e a consequente diminuição da plasticidade da partícula.

No resfriamento em água, a taxa de resfriamento das partículas tende a ser significativamente menor, pois as partículas percorrem uma distância de 300 mm até serem coletadas pela água. A distância percorrida em um meio gasoso a temperaturas bem mais baixas do que a região mais aquecida da chama (mais próxima ao bocal da pistola de aspersão) faz com que as partículas percam calor mais lentamente na parte final dos 300 mm de trajetória do que ao encontrarem o substrato metálico após 100 mm de trajetória na parte de temperatura mais elevada da chama (ver Figura 3.11).

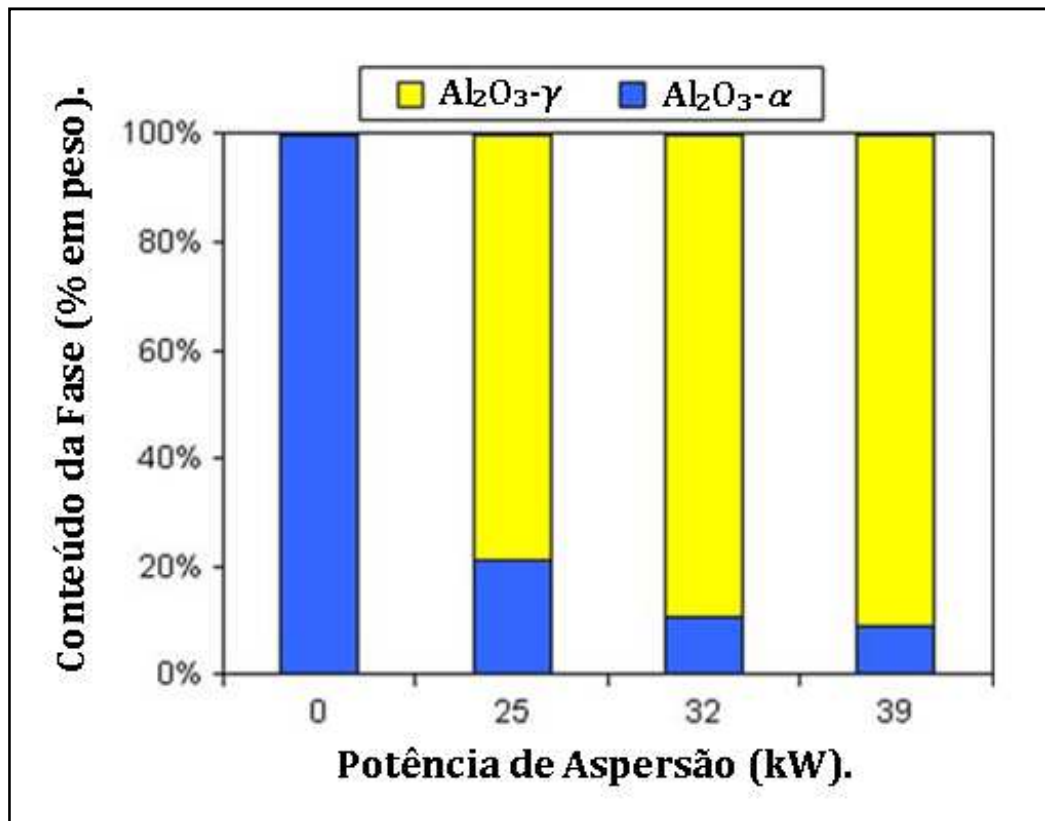


Figura 4.2 – Percentual das fases presentes em um revestimento de alumina aspergido por plasma frente diferentes potências de deposição. Fonte: D. Zois *et al.* (2008).

Assim, pela taxa de resfriamento menos intensa na aspersão sobre a água, a fração fundida da partícula na chama tende a solidificar como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , diferentemente do que ocorre com taxas de resfriamento impingidas de quando do impacto contra o substrato. É por esse resfriamento mais brusco que surgem as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  e amorfa nos revestimentos sobre o substrato metálico.

A alumina amorfa surgiria então preferencialmente pelas partículas que sofrem as mais altas taxas de resfriamento sob a área frontal de deposição, zona de mais intenso aquecimento. Quando essas partículas impactam contra o substrato, experimentariam uma altíssima taxa de transferência térmica, levando à formação de fase amorfa.

A transferência térmica das partículas que define sua taxa de resfriamento é afetada pela temperatura do meio e por propriedades como condutividade térmica, calor específico e densidade. Com um aumento da energia de deposição, há um aumento



da temperatura das partículas, maior fusão das partículas, o que pode levar a uma redução da presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  no revestimento.

Nesse sentido, para aumentar a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  em revestimentos aspergidos termicamente sobre um dado substrato é necessário reduzir a energia na aspersão (menor potência do plasma), o que de acordo com J. Zhang *et al.* (2008), diminui a eficiência de deposição, aumentando também a porosidade do revestimento.

No estudo de A. Pogrebnyak *et al.* (2000), uma análise na relação da composição das fases e nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos revestimentos de alumina obtidos por *Plasma-Detonation* mostraram que um aumento no conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  assim como outras fases metaestáveis, leva a um decréscimo da dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Por outro lado, estes componentes melhoram a adesão do revestimento e aumentam a densidade do revestimento.

Resultados semelhantes obtiveram L. Li *et al.* (2007), utilizando o processo de aspersão por *HVOF*. Esses pesquisadores concluíram que a alta taxa de resfriamento de uma lamela de alumina em substratos de alumínio, aço e silício resultam na supressão da cristalização e promovem a formação de uma lamela predominantemente amorfa.

As Figuras 4.3 a 4.8 apresentam a vista de topo de revestimentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pode-se identificar lamelas parcialmente espalhadas e também lamelas totalmente espalhadas. Devido a sua alta velocidade das partículas durante a deposição, as partículas não-plásticas o suficiente para espalhar no impacto podem ricochetear, o que poderia explicar, na análise por MEV, a ausência de partículas irregulares (não fundidas) na superfície superior do revestimento.

Uma comparação entre as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 permite identificar uma sequência onde as lamelas estão crescentemente mais espalhadas. Na Figura 4.6, pode se observar em detalhe lamelas com zonas de material não espalhado, sobrepondo a lamela caracteristicamente bem espalhada, para uma alumina aspergida com plasma de potência de 29 kW.

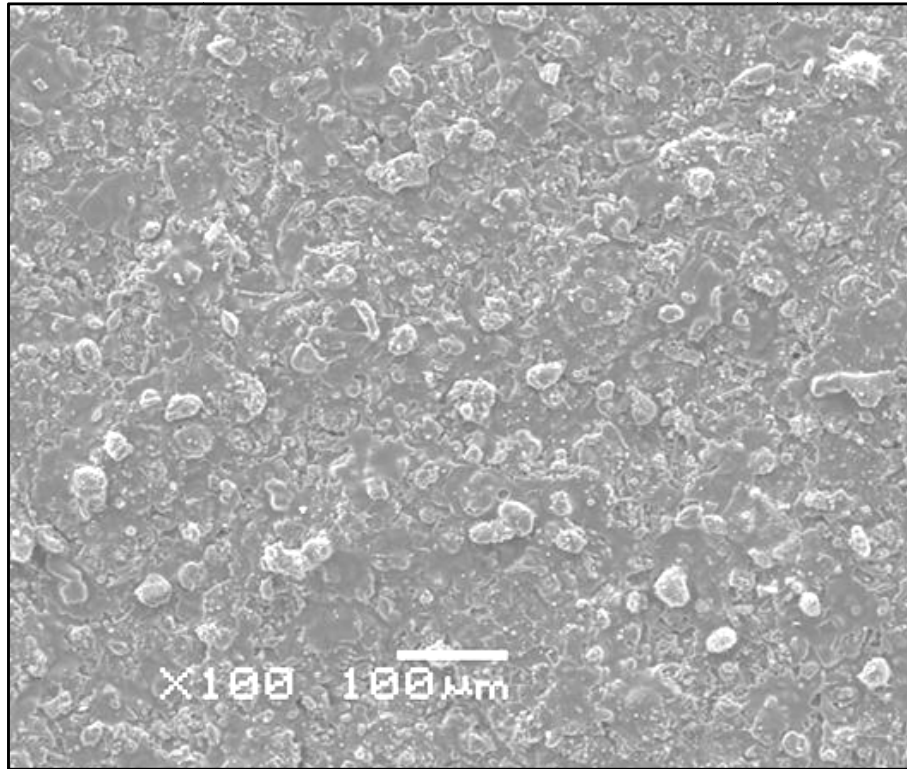


Figura 4.3 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 23 kW.

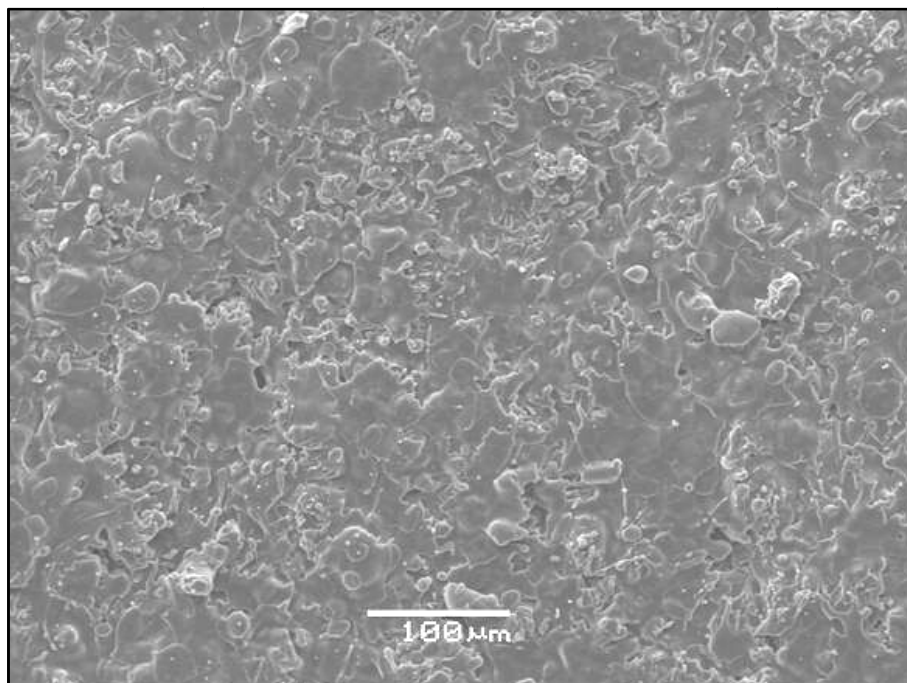


Figura 4.4 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 29 kW.

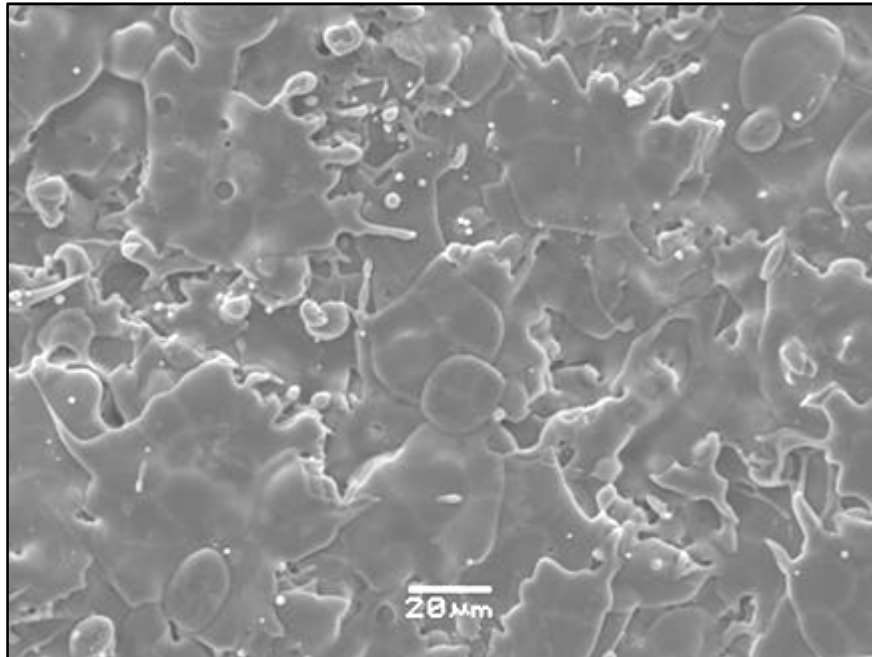


Figura 4.5 – Imagem por MEV da vista de topo do revestimento de alumina aspergida com uma pistola de 35 kW.

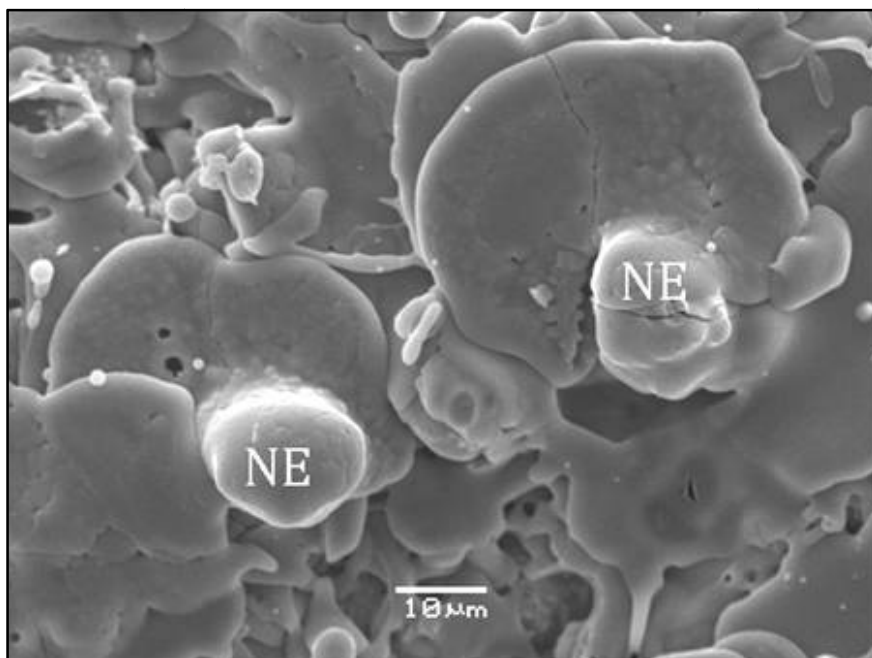


Figura 4.6 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 29 kW. As lamelas podem se apresentar totalmente espalhadas ou em alguns casos com regiões não espalhadas (NE).

A micrografia da Figura 4.7 apresenta lamelas mais bem espalhadas, sugerindo um maior estado de plasticidade da alumina no momento do impacto contra a superfície. Contribui para essa constatação o fato de as bordas das lamelas estarem aparentemente mais arredondadas que as lamelas da Figura 4.6. Essa maior plasticidade pode ser imputada à maior potência do plasma utilizado na aspersão da alumina da Figura 4.7 (35 kW), comparada a da alumina da Figura 4.6 (29 kW).

As trincas visivelmente presentes nas lamelas da Figura 4.7 e Figura 4.8 são uma mistura complexa de tensões liberadas principalmente por causa do processo de resfriamento: retração diferencial entre o revestimento e o substrato, redução volumétrica diferencial entre distintas fases presentes no revestimento:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e alumina amorfa.

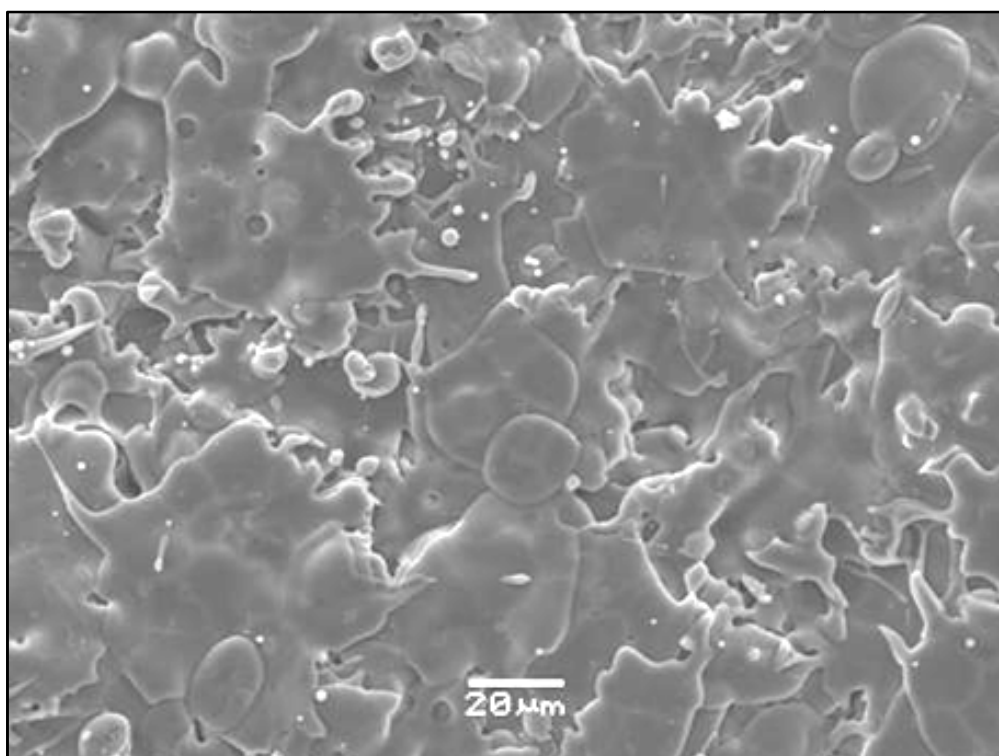


Figura 4.7 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 35 kW.

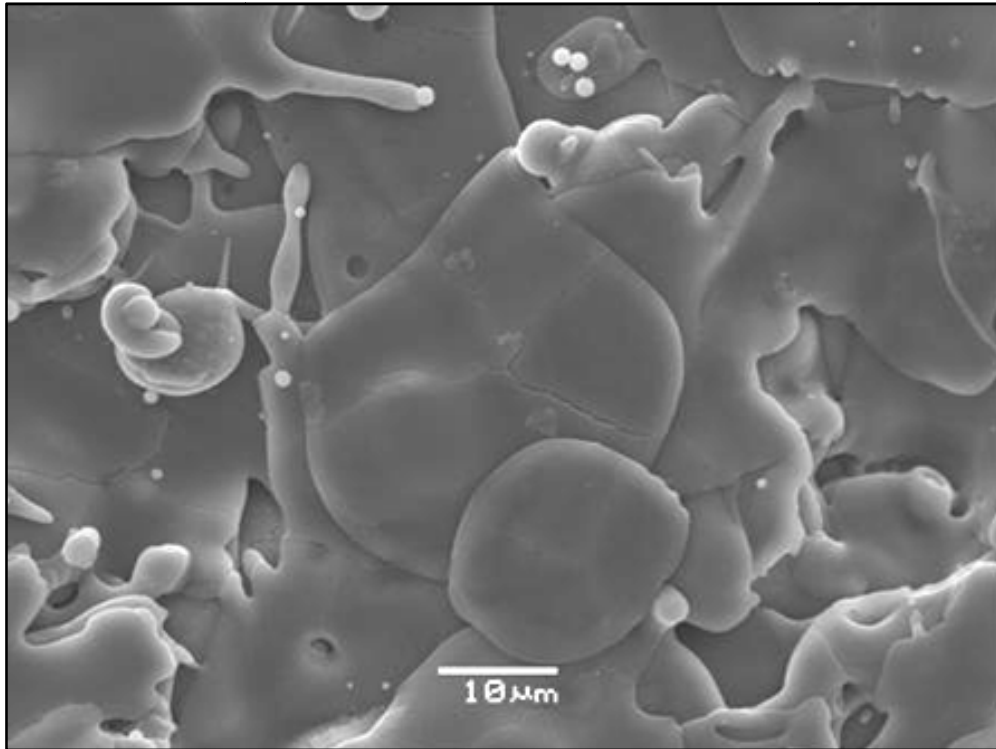


Figura 4.8 – Imagem por MEV em detalhe da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina aspergida a uma potência de 35 kW, onde as lamelas se apresentaram totalmente espalhadas.

#### 4.1.2 – *Aspersão em Água*

As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam imagem por MEV de partículas de alumina aspergidas (com potência do plasma, respectivamente, de 23 kW, 29 kW e 35 kW) em direção a um recipiente com água. Nota-se que as partículas coletadas diferem do formato irregular do pó de aspersão, mostrado na Figura 3.2. O formato esférico das partículas sugere que essas fundiram totalmente ou preponderantemente. Já as que apresentam regiões arredondadas e regiões irregulares e arestas sofreram provavelmente fusão apenas incipiente ou superficial. Por fim, aquelas que mantiveram sua forma irregular não ultrapassaram a temperatura de fusão (ver Figura 4.10).

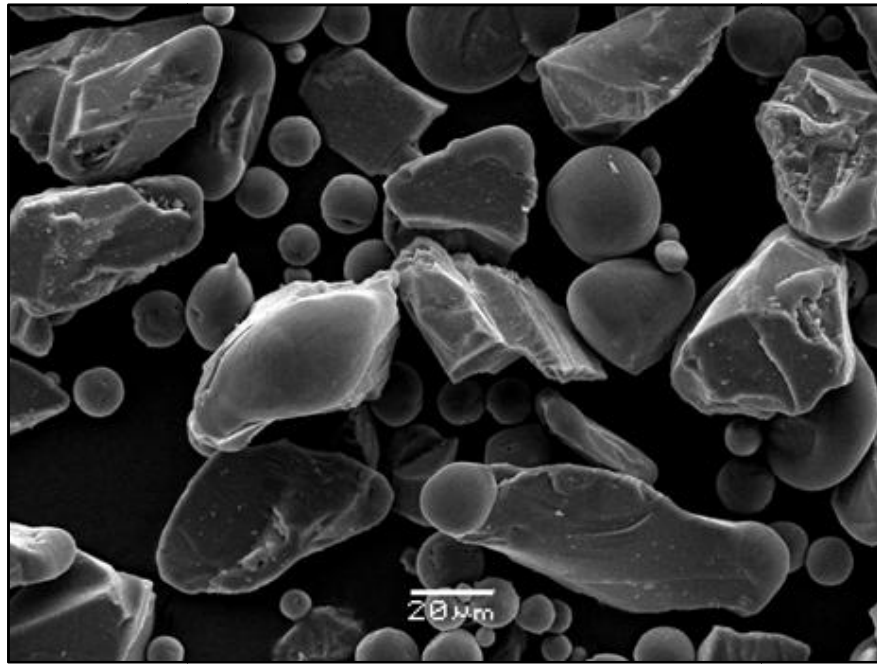


Figura 4.9 – Imagem por MEV em detalhe das partículas de alumina aspergidas com uma potência de 23 kW e coletadas em água.

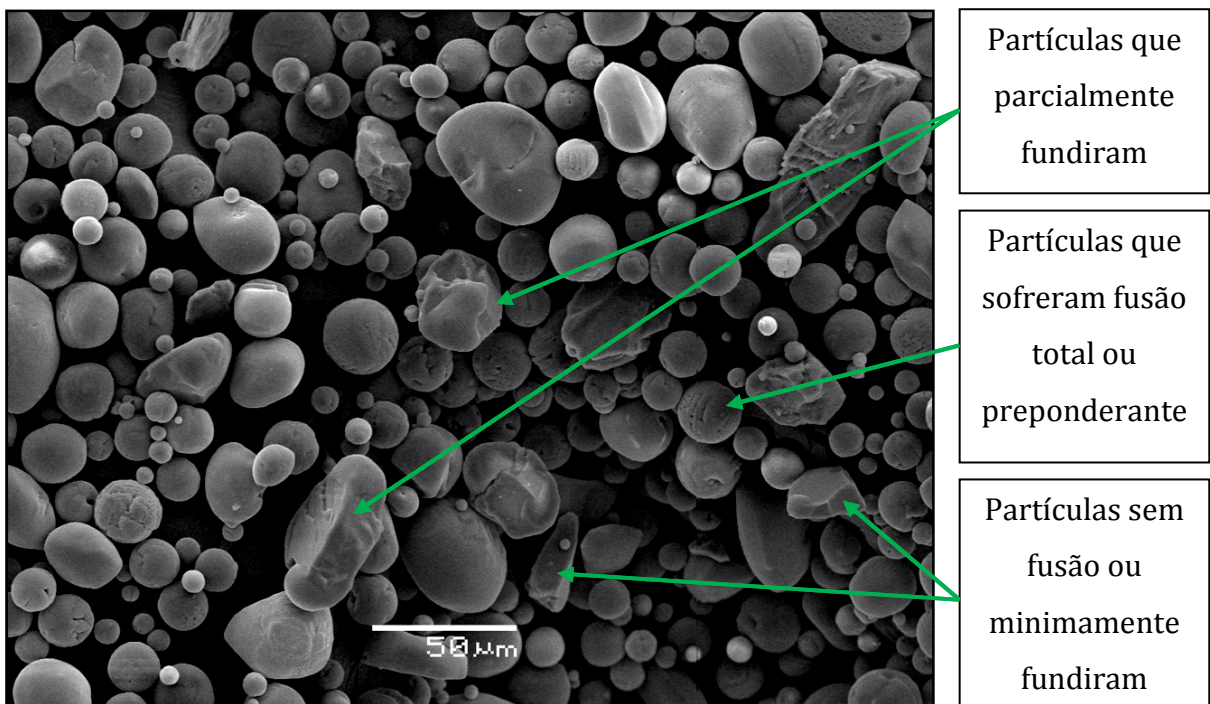


Figura 4.10 – Imagem por MEV das partículas de alumina aspergidas com uma potência de 29 kW e coletadas em água.

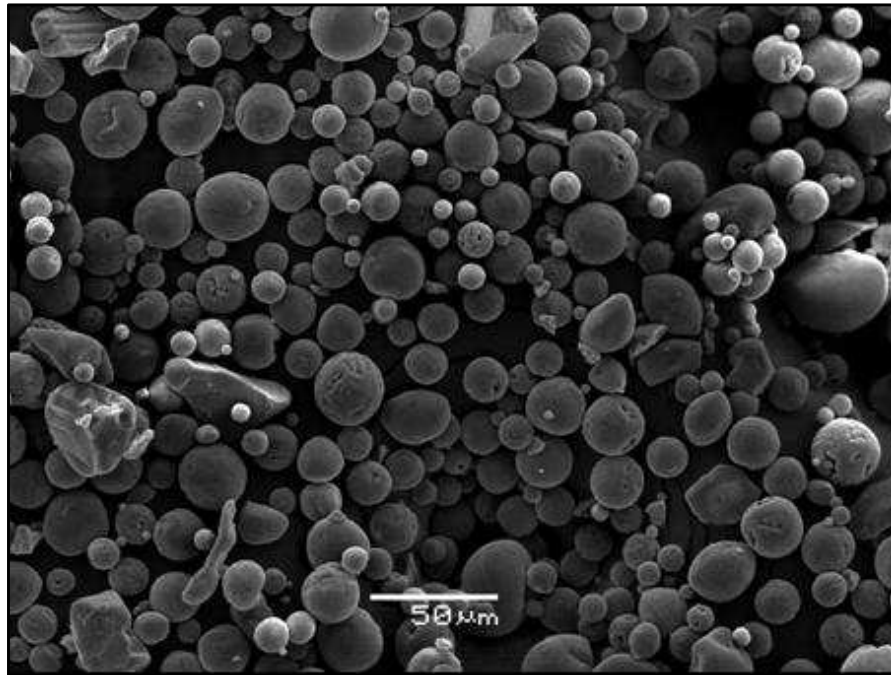


Figura 4.11 – Imagem por MEV de partículas de alumina aspergidas com uma potência de 35 kW e coletadas em água.

Esses resultados devem ser considerados a partir do histórico de cada partícula durante o seu processo de aspersão rumo ao recipiente com água. A chama plásmica apresenta enorme gradiente de temperatura, tanto longitudinal quanto transversalmente, sendo a zona central mais próxima do bocal a de maiores temperaturas. Como cada partícula de pó assume uma trajetória diferente na chama, as partículas sofrem diferentes taxas de aquecimento, atingem diferentes temperaturas máximas e sofrem diferentes taxas de resfriamento na parte final de sua trajetória.

Pelas Figuras 4.9 a 4.11, constata-se que o aumento da potência do plasma utilizado na aspersão propiciou um significativo aumento no número de partículas fundidas. As partículas esféricas, bem menores que as do tamanho médio do pó aspergido, são provavelmente fragmentos de partículas maiores que durante a sua trajetória na chama sofreram fusão e fragmentação, devido à elevada fluidodinâmica dos gases no sistema.

A Figura 4.12 compara as difrações de raio X das partículas de alumina aspergidas em um recipiente com água para as potências de aspersão de 23 e 35 kW.

Pela análise desses difratogramas, constata-se que a alumina aspergida apresentou-se sob duas estruturas cristalinas:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , com picos de baixa intensidade. É possível notar que o aumento da potência de aspersão promoveu picos da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  com uma intensidade ligeiramente superior.

O surgimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  na aspersão por chama plásmica é bastante conhecido e está vinculado à fusão e solidificação de parte da alumina aspergida. Originalmente, no pó de aspersão, a alumina apresenta-se com a estrutura termodinamicamente estável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Ao fundir, devido à elevada temperatura da chama plásmica, algumas partículas ou regiões suas resfriam bruscamente, pelas elevadas taxas de resfriamento que sofrem no contato das partículas com a água, as partículas cristalizam na estrutura metaestável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ . Para taxas de resfriamento ainda maiores, é possível o surgimento de uma estrutura amorfa.

Ainda na Figura 4.12, com as fases da alumina coletada em água presentes no revestimento, se comparadas com as fases obtidas no revestimento (Figura 4.1), mostram-se bem diferentes. A alumina aspergida sobre substrato apresenta fase amorfa e os seus picos da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  são de maiores intensidades, o que indica uma maior orientação da estrutura cristalina, enquanto as partículas capturadas em água têm maiores intensidades para a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

Os modelos de C. Levi *et al.* (1998), a partir da história térmica de pós de alumina atomizados eletrohidrodinamicamente, estimaram que com uma taxa de resfriamento de aproximadamente  $10^5$  K/s, há a formação de alumina amorfa; a taxas de resfriamento inferior, a fase metaestável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  pode ser formada diretamente a partir da fase líquida e a taxas de resfriamento entre 1 e 100 K/s, somente  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  se forma.

No entanto, a elevada distância entre a chama e o recipiente com água (300 mm) contribui para uma menor taxa de resfriamento das partículas: as temperaturas em distâncias a partir de 50 mm do bocal da pistola de aspersão não são tão elevadas (ver Figura 3.11 e Tabela 3.1). Isso sugere que as partículas ou regiões suas que fundem não resfriam bruscamente, em taxas suficientemente altas para a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ .



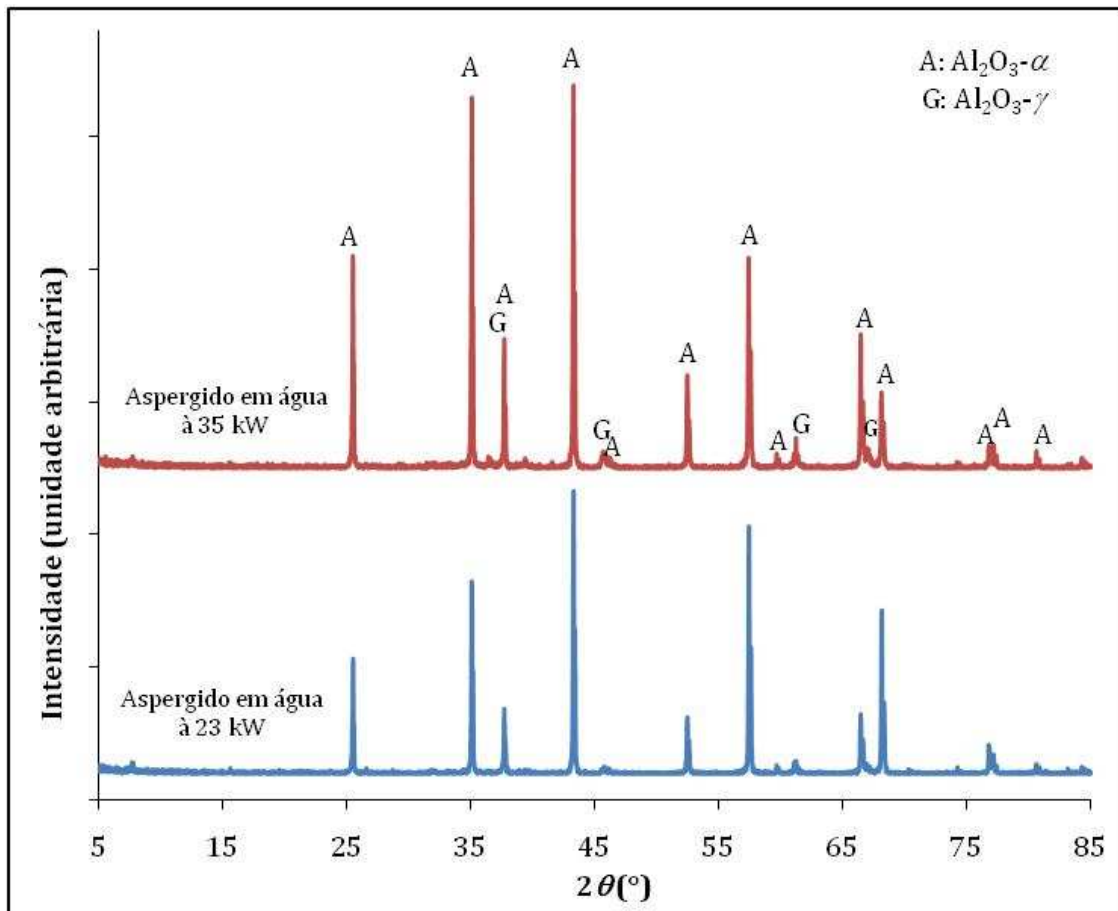


Figura 4.12 – Difratogramas da alumina aspergida com diferentes potências na pistola de plasma e coletadas em água.

#### 4.1.3 – Tamanhos de Cristalito

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise por *Single-Line* a partir das difrações de raios X da alumina aspergida sobre um substrato. O tamanho médio de cristalito para a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  foi calculado entre 18 e 26 nm. Para a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  o tamanho de cristalito foi calculado entre 116 e 120 nm. É bem conhecida a limitação da análise por *Single-Line* de cristalitos com tamanho entre 50 e 100 nm, porém a constatação do maior alargamento dos picos de difração de raios X para a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  sugere que esta tem tamanhos de cristalito menores que os da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

Em se tratando da alumina aspergida em água, a análise por *Single-Line* não forneceu resultados confiáveis devido à elevada relação entre intensidade dos picos e sua largura, indicando a presença de cristais de tamanho na escala micrométrica.

Tabela 4.1 – Tamanho de cristalito para diferentes condições de aspersão.

Potencia de deposição	Local onde foi aspergida a alumina	Tamanho de cristalito (nm) da $Al_2O_3-\gamma$	Tamanho de cristalito (nm) da $Al_2O_3-\alpha$
23 kW	Água	*	>150
35 kW	Água	*	>150
23 kW	Substrato metálico	24	120
29 kW	Substrato metálico	18	116
35 kW	Substrato metálico	26	120

\* não houve a formação da fase  $Al_2O_3-\gamma$

T. Chraska e A. King (1999) analisaram por microscopia eletrônica de transmissão (MET) uma lamela de zircônia aspergida por plasma, identificando grãos colunares com comprimento variando entre 30 e 70 nm em regiões próximas ao substrato (maior taxa de resfriamento) e um comprimento de grão variando entre 40 a 110 nm em regiões intermediárias da lamela e em regiões próximas ao topo da lamela (menor taxa de resfriamento) valores entre 50 e 150 nm.

Assim, por analogia à lamela de zircônia, as zonas não espalhadas na parte superior da lamela podem ser preferenciais para a formação de  $Al_2O_3-\alpha$  ou mais favoráveis à formação de  $Al_2O_3-\gamma$  ao invés da formação de fase amorfa. No revestimento, a presença de fase amorfa e os pequenos tamanhos de cristalito confirmam que a taxa de resfriamento deve apresentar valores elevados. Ambos, as presenças de fase amorfa e da  $Al_2O_3-\gamma$  confirmam resfriamento não homogêneo durante a deposição.

## 4.2 – Aspersão de Alumina e Titânia

O pó contendo 60% em peso de alumina e 40% em peso de titânia após aspersão térmica a plasma sobre substrato metálico transformou-se em um revestimento de titânia (rutilo), com presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  considerando os resultados de difração de raios X apresentados na Figura 4.13.

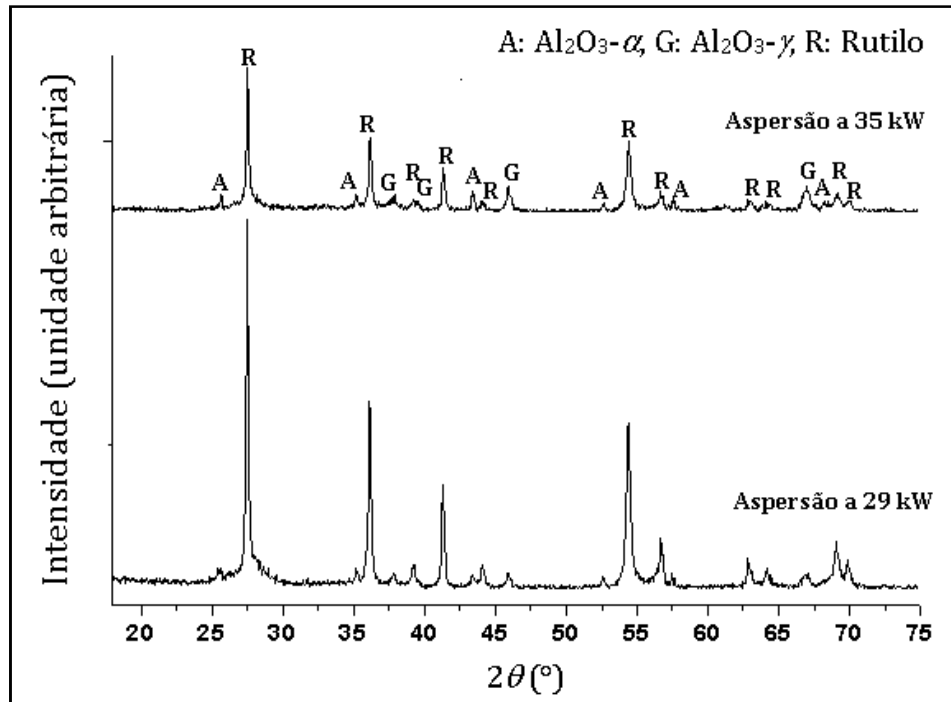
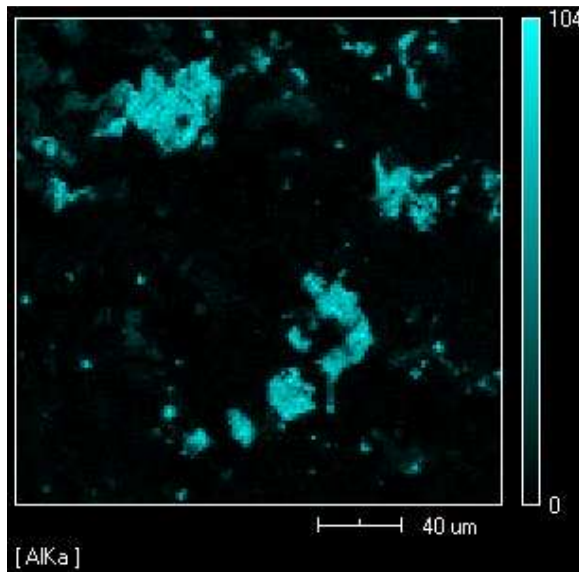
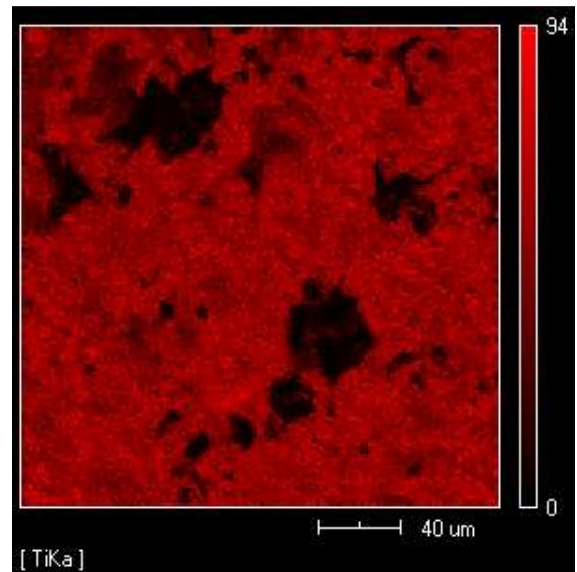


Figura 4.13 – Difratoograma de raios X do revestimento aspergido de uma mistura de 60% de alumina e 40% de titânia (em peso) sob potência de deposição de 29 e 35 kW.

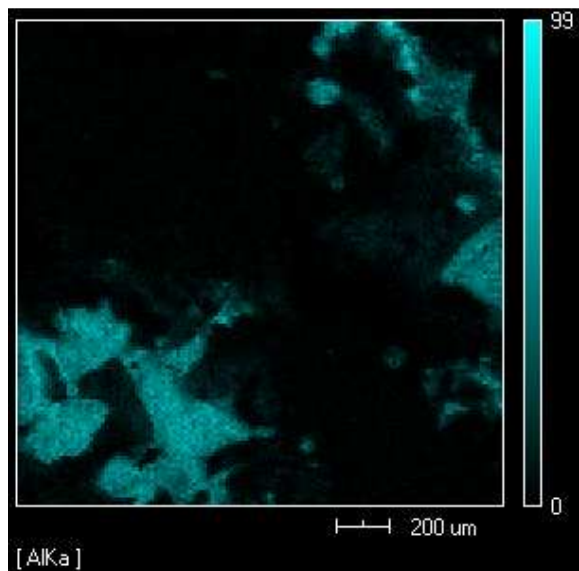
Os difratogramas da Figura 4.13 mostram picos de maior intensidade para a fase rutilo. Nas Figuras 4.14 e 4.15, os mapas composicionais EDX do revestimento aspergido de uma mistura de 60% de alumina e 40% de titânia (em peso) sob potência de deposição de 29 kW denotam maior presença do íon titânio (Figura 4.14a e 4.14c) em relação ao íon Al (Figura 4.14b e 4.14d), enquanto que na Figura 4.15, os mapas composicionais EDX para a potência de deposição de 35 kW mostram a distribuição dos íons alumínio (Figura 4.15a e 4.15c) e titânio (Figura 4.15b e 4.15d) em níveis similares.



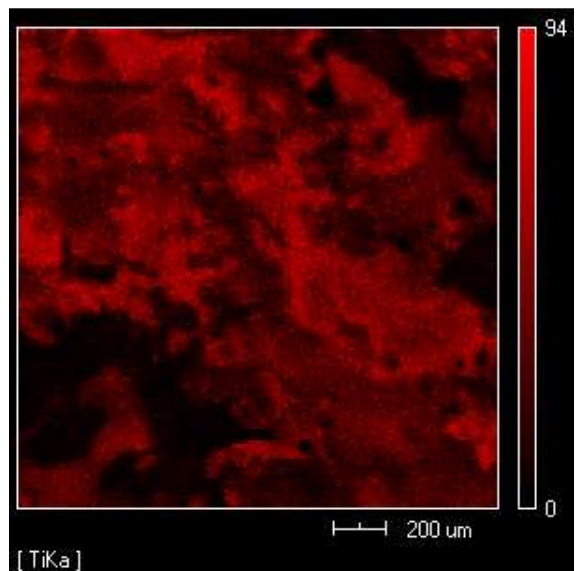
(a)



(b)

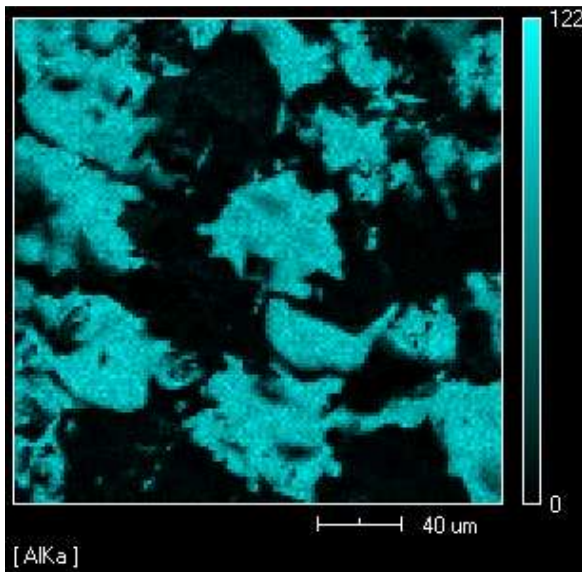


(c)

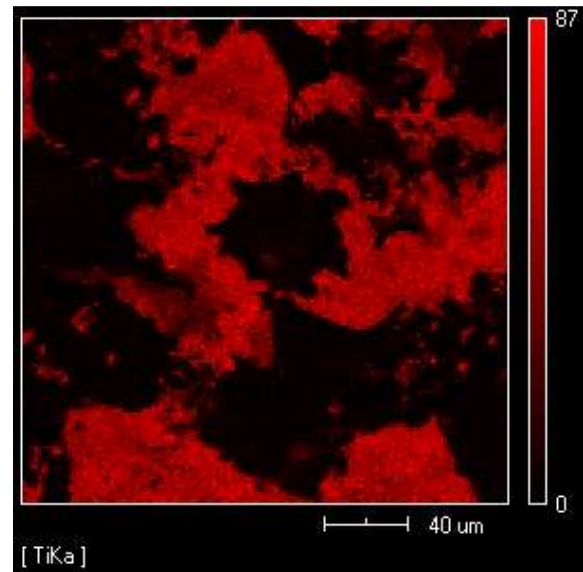


(d)

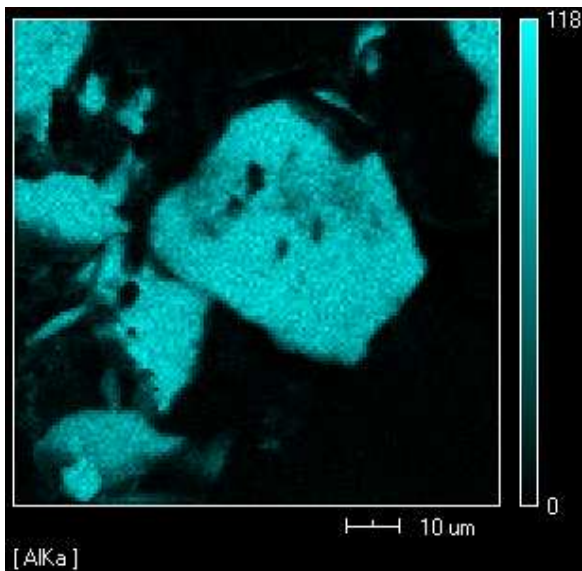
Figura 4.14 – Mapa composicional EDX da parte superior (vista de topo da última camada depositada) do revestimento aspergido a partir de uma mistura contendo em peso 60% de alumina e 40% de titânia e sob potência de deposição de 29 kW: (a) do alumínio em aumento de 300x, (b) do titânio em aumento de 300x, (c) do alumínio em aumento de 800x e (d) do titânio em aumento de 800x.



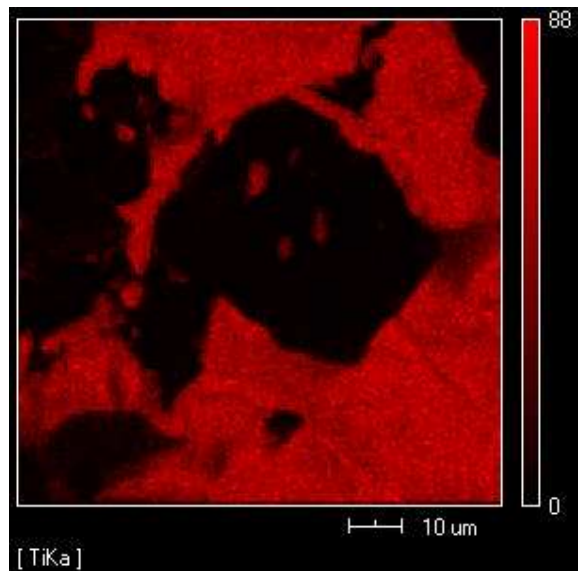
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.15 – Mapa composicional EDX da parte superior (vista de topo da última camada depositada) do revestimento aspergido a partir de uma mistura contendo em peso 60% de alumina e 40% de titânia e sob potência de deposição de 35 kW: (a) do alumínio em aumento de 300x, (b) do titânio em aumento de 300x, (c) do alumínio em aumento de 800x e (d) do titânio em aumento de 800x.

A deposição da alumina juntamente a titânia favorece a deposição da titânia, como são indicados pelos resultados de difração de raio X e também pelos mapas de EDX. Dessa forma, é necessária uma potência de deposição mais elevada para aumentar a presença de alumina no revestimento e isto também favorece a sua presença como fase amorfa.

G. Shanmugavelayutham *et al.* (2006) também encontraram revestimentos com preponderância de rutilo em revestimentos aspergidos por plasma a partir de misturas de pó com 60% e 40% em peso de alumina e titânia respectivamente. Nesse trabalho, os autores também encontraram incipiente aumento na quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  com o aumento da potência de deposição.

Para explicar a maior quantidade de titania nos revestimentos, G. Shanmugavelayutham *et al.* (2006) desenvolveram um modelo numérico para o histórico térmico de partículas de alumina e titânia com diâmetros de 20, 30 e 40  $\mu\text{m}$  submetidas à aspersão por pistolas de plasma com diferentes potências. Foi encontrada maior facilidade para o aquecimento e resfriamento de partículas com 20  $\mu\text{m}$ , ou seja, partículas maiores (40  $\mu\text{m}$ ) não alcançam temperaturas tão elevadas quanto às de 20  $\mu\text{m}$ , porém as partículas de 40  $\mu\text{m}$  não reduzem tão significativamente suas temperaturas na trajetória de deposição quanto às de 20  $\mu\text{m}$ .

G. Shanmugavelayutham *et al.* (2006) encontraram maiores temperaturas para partículas de titânia em relação as de alumina frente os diâmetros de 20, 30 e 40  $\mu\text{m}$  e diferentes potências de deposição. P. Ananthapadmanabhan *et al.* (2003) estudando também por modelamento numérico o histórico térmico de partículas de um pó com 60% e 40% em peso de, respectivamente, alumina e titânia, encontraram para partículas com 40  $\mu\text{m}$  e diferentes potências de plasma maiores temperaturas nas partículas de titânia.

Por esses resultados de simulação numérica (G. SHANMUGAVELAYUTHAM *et al.*, 2006; P. ANANTHAPADMANABHAN *et al.*, 2003), deduz-se que partículas entre 20 e 40  $\mu\text{m}$  possuem temperatura muito similar no momento de sua colisão com o substrato. Entretanto, partículas muito grandes (maiores que 40  $\mu\text{m}$ ), mesmo que mantenham a

temperatura máxima durante a sua trajetória de aquecimento, poderão ter temperaturas insuficientes para deposição.

A alumina apresenta uma temperatura de fusão ao redor de 2045 °C, enquanto que a titânia esta temperatura é ao redor de 1825 °C. Esta diferença de temperatura de fusão e as propriedades da alumina e titânia apresentadas Tabela 4.2 – menor calor latente de fusão e menor calor específico favorecem mais à fusão da titânia do que da alumina.

Tabela 4.2 – Propriedades da alumina e da titânia. Fonte: W. Martienssen e H. Warlimont (2005).

Propriedade	Alumina	Titânia
Temperatura de Fusão (°C)	2045	1825
Calor Latente de Fusão (cal/g)	256	142,7
Condutividade Térmica (W/m.K)	19-30	3-4
Capacidade Térmica (J/kg.K)	850-1050	700-800
Densidade	3.97-3.986	4,25

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a vista de topo de revestimentos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Pode-se identificar lamelas parcialmente espalhadas e também lamelas totalmente espalhadas na Figura 4.16. Devido à alta velocidade das partículas durante a deposição, as partículas não-plásticas o suficiente para espalhar no impacto podem ricochetear, o que poderia explicar, na análise por MEV, a ausência de partículas irregulares (não fundidas) na superfície superior do revestimento.

Uma comparação entre as Figuras 4.16 e 4.17 permite identificar uma sequência onde as lamelas estão crescentemente mais espalhas.

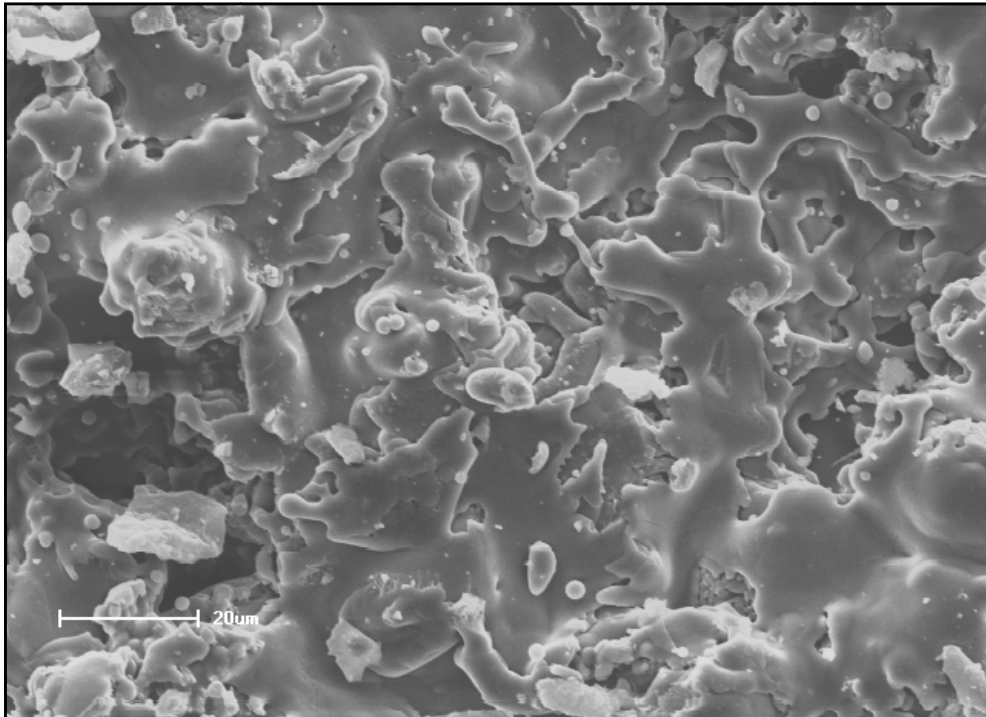


Figura 4.16 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina e titânia aspergida a uma potência de 29 kW.

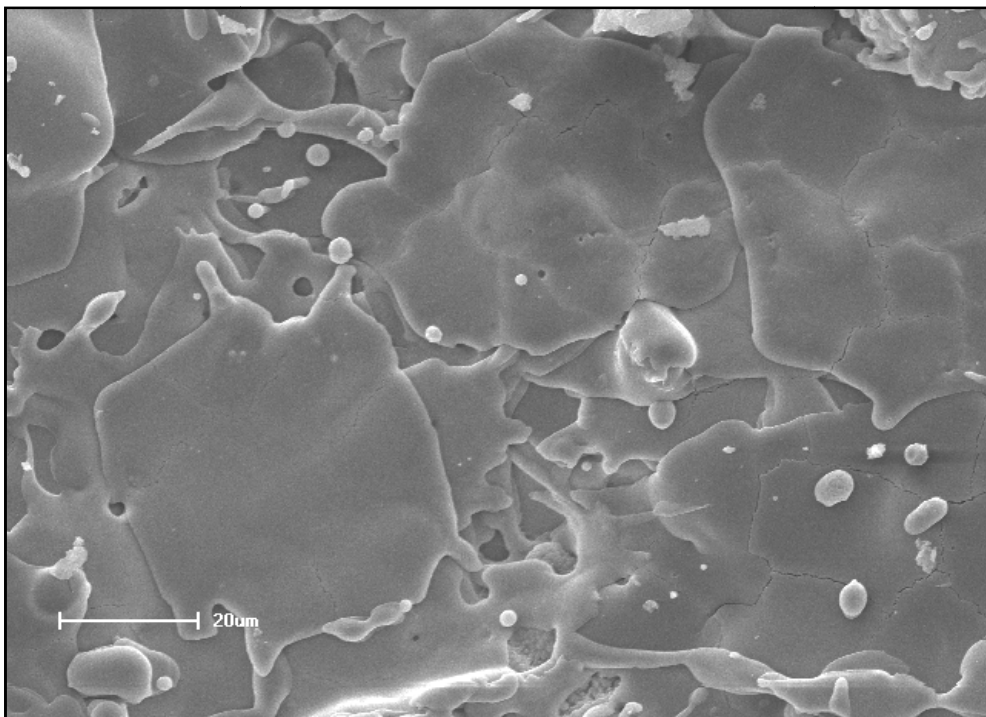


Figura 4.17 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da alumina e titânia aspergida a uma potência de 35 kW.



Com base ainda nos difratogramas de raios X da Figura 4.13, verifica-se que não houve aumento significativo da cristalinidade da alumina com o aumento da potência de deposição, a qual torna a temperatura de chama mais elevada e, conseqüentemente, leva as partículas aspergidas a maiores temperaturas em média. Porém, houve redução na intensidade dos picos da titânia. Deste modo, o aumento da potência de deposição promoveu provavelmente uma maior formação de fase amorfa e fases cristalinas de menor tamanho de cristalito.

De fato, os tamanhos de cristalito para alumina e titânia depositados em substrato metálico passaram de 69 para 63 nm com a fase rutilo e de 38 para 25 nm com a  $Al_2O_3-\gamma$ , quando a potência de deposição foi aumentada de 29 kW para 35 kW (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Tamanho médio de cristalito, obtido pelo método *single-line*, para diferentes potências da pistola de plasma.

Potência plasma	Tamanho de cristalito (nm) rutilo	Tamanho de cristalito (nm) da $Al_2O_3-\gamma$
29 kW	69	38
35 kW	63	25

### 4.3 – Aspersão da Tialita\*

A Figura 4.18 apresenta os difratogramas dos pós de tialita\* sintetizados no escopo deste trabalho após aspersão sobre substrato metálico, em função do solvente (água, álcool etílico e etilenoglicol) utilizado em sua síntese por coprecipitação. É possível identificar nos 3 difratogramas a presença de tialita  $\beta$ . O regime térmico a que o pó de tialita\* sintetizado é submetido durante a aspersão (forte aquecimento a elevada temperatura e resfriamento a elevadas taxas) é provavelmente a razão pela qual o revestimento contém quase que somente como fase cristalina a tialita sem a presença das fases  $Al_2O_3-\alpha$  e rutilo, identificadas nos difratogramas dos pós como sintetizados.

Entretanto, a aspersão destes mesmos pós em água faz surgir outras fases além da tialita. Houve a formação de pequenas quantidades de rutilo, assim como também traços de anatásio. Os resultados de difração de raio X correspondentes são mostrados na Figura 4.19.

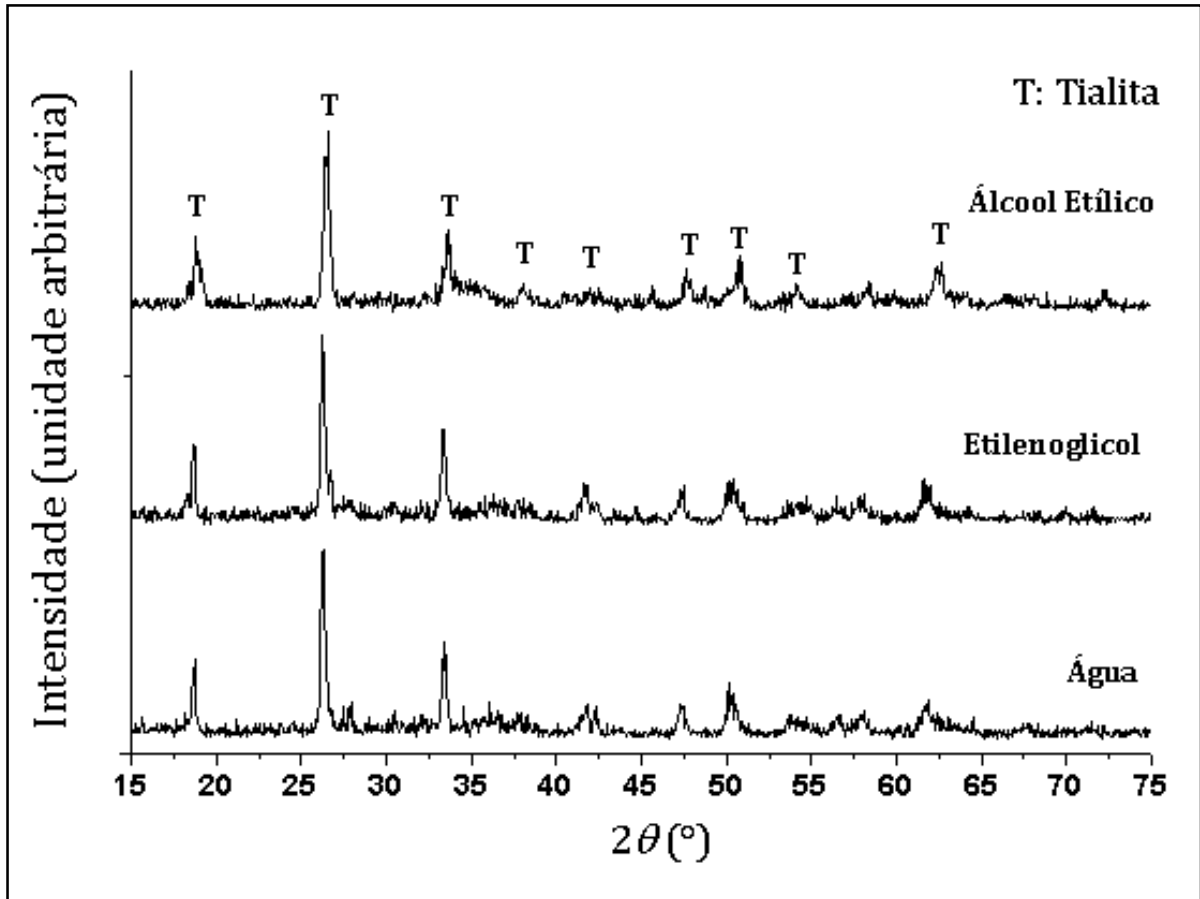


Figura 4.18 – Difratoograma de raios X do revestimento obtido pela aspersão sobre substrato metálico do pó de tialita\* (potência do plasma: 29 kW).

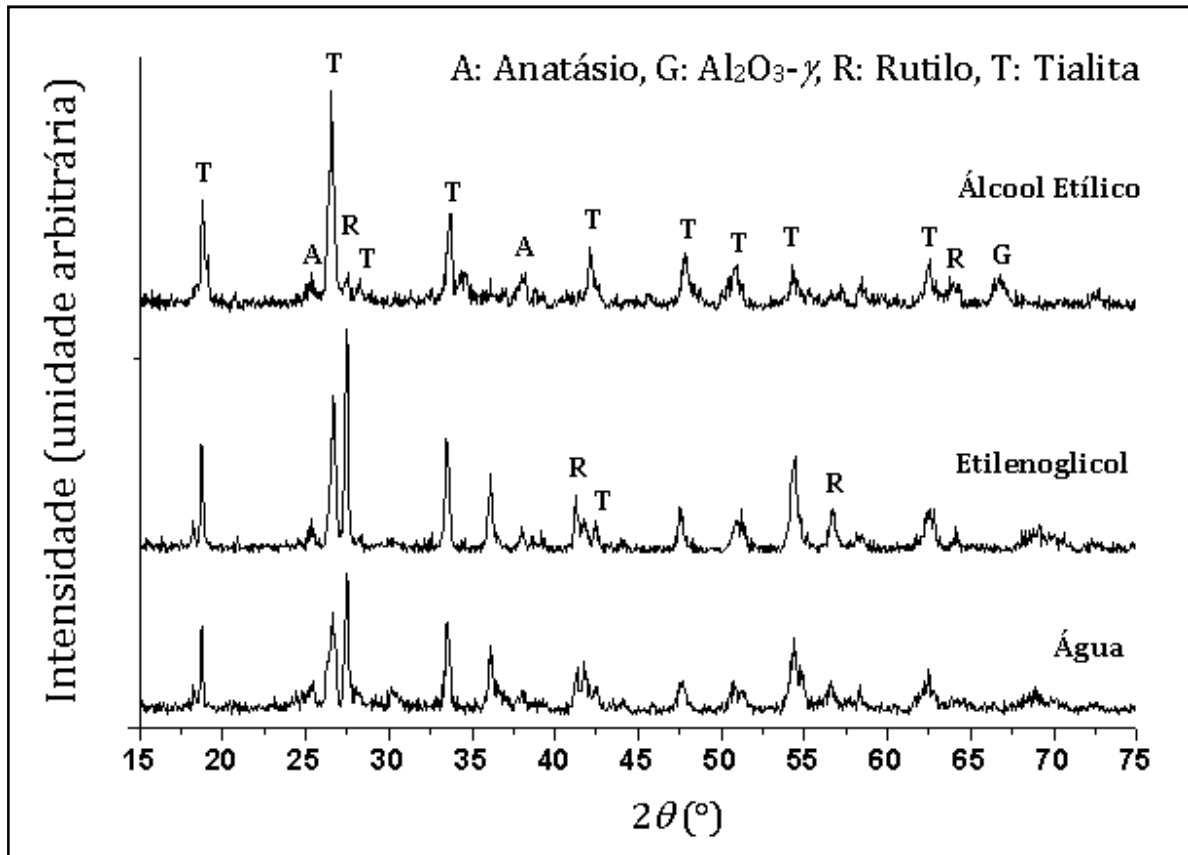


Figura 4.19 – Difratoograma de raios X do revestimento obtido pela aspersão em água do pó de tialita\* (potência do plasma: 29 kW).

A Figura 4.20 apresenta a vista de topo de revestimentos de tialita\*. Pode-se identificar lamelas parcialmente e também totalmente espalhadas. Devido a alta velocidade das partículas durante a deposição, as partículas não-plásticas (o suficiente para espalhar no impacto) podem ricochetear, o que poderia explicar, na análise por MEV, a ausência de partículas irregulares (não fundidas) na superfície superior do revestimento.

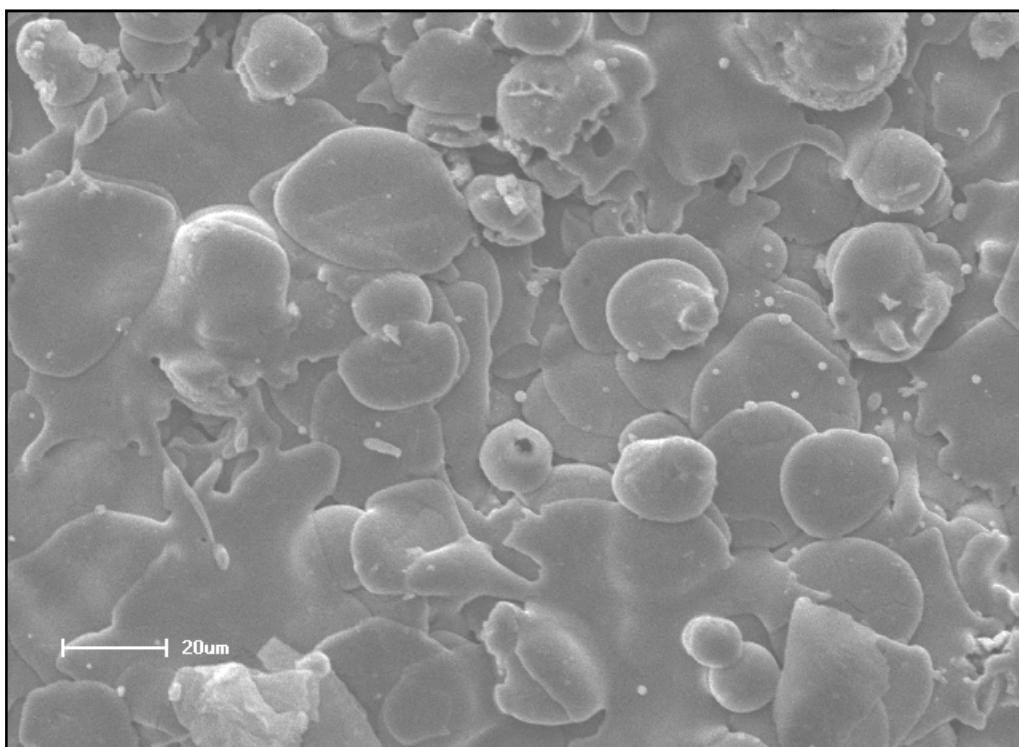


Figura 4.20 – Imagem por MEV da vista superior do revestimento mostrando a última camada de deposição da tialita\* aspergida a uma potência de 29 kW.

A Figura 4.21 apresenta imagem por MEV de partículas de tialita\* aspergidas em direção a um recipiente com água. Nota-se que as partículas coletadas diferem do formato irregular do pó de aspersão, mostrado na Figura 3.8. O formato esférico das partículas sugere que essas fundiram totalmente ou preponderantemente. Já as que apresentam regiões arredondadas e regiões irregulares e arestas sofreram provavelmente fusão apenas incipiente ou superficial. Por fim, aquelas que mantiveram sua forma irregular não ultrapassaram a temperatura de fusão.

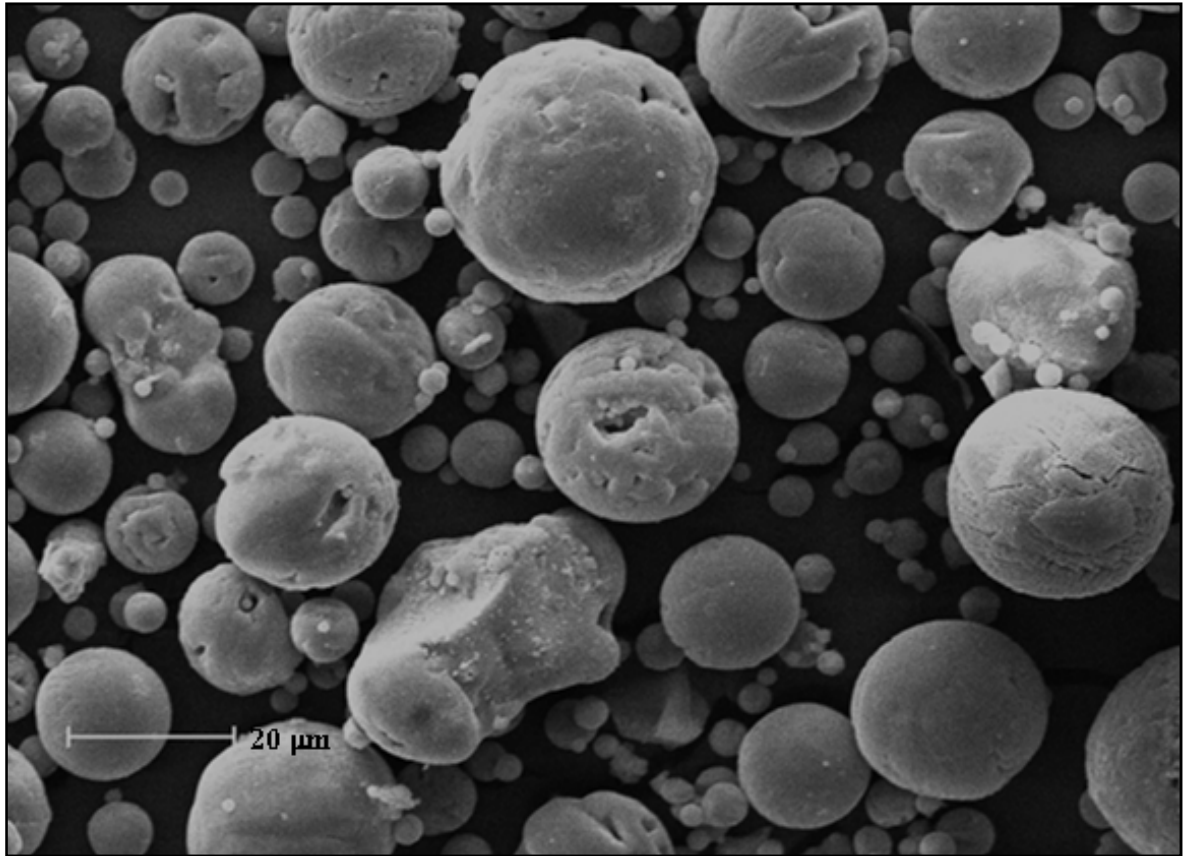


Figura 4.21 – Imagem por MEV de partículas de tialita\* aspergidas com uma potência de 29 kW e coletadas em água.

Mesmo que as partículas coletadas em água possam ter sofrido diferentes históricos térmicos, uma vez que as partículas não fundidas estão insuscetíveis ao ricocheteamento, os resultados mostram que a tialita pode formar-se em condições de resfriamento não tão severas quanto às existentes em uma deposição no substrato metálico.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.4, os tamanhos médios de cristalitos da tialita foram inferiores quando a aspersão foi realizada no substrato metálico comparado ao aspergido em água. Isso pode ser devido as condições distintas quanto à taxa de resfriamento – maior taxa de resfriamento em substrato metálico e conseqüentemente menor tamanho de cristalito.

Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito para diferentes condições de aspersão.

Local para onde houve a aspersão	Solvente empregado na coprecipitação da tialita*	Tamanho de cristalito (nm) da fase tialita	Tamanho de cristalito (nm) da fase rutilo
Substrato metálico	álcool etílico	24	*
Água	álcool etílico	36	*
Substrato metálico	etilenoglicol	28	*
Água	etilenoglicol	38	55
Substrato metálico	água	30	*
Água	água	34	45

\* não houve a formação da fase rutilo.

#### 4.3.1 – Tratamentos Térmicos

Quando a tialita\* sintetizada por coprecipitação foi submetida a tratamentos térmicos entre 400 e 1000 °C, a fase anatásio é identificada na difração de raio X, conforme Figuras 4.22 a 4.24 e Tabela 4.5.

A presença de rutilo ou  $Al_2O_3-\alpha$  não é observada em calcinações até 800 °C. Após o tratamento térmico em 1000 °C, a formação das fases termodinamicamente estáveis do sistema  $Al_2O_3-TiO_2$ ,  $Al_2O_3-\alpha$  e rutilo, são observados (Tabela 4.5). Entretanto, é verificada ainda a presença da fase anatásio.

Quando o tratamento térmico é realizado na temperatura de 1200 °C, resulta nas fases estáveis  $Al_2O_3-\alpha$  e rutilo (Tabela 4.5) devido à suficiente energia térmica para a difusão alcançar a estabilidade termodinâmica.

O diagrama de fases para o sistema  $Al_2O_3-TiO_2$  prevê a formação da fase tialita somente em temperaturas um pouco abaixo de 1200 °C (Figura 2.1). Entretanto, no

tratamento térmico a 800 °C, mais nitidamente a 900 °C, é identificada a formação parcial da fase tialita  $\beta$  (Tabela 4.5 e Figura 4.23) no pó coprecipitado obtido com o solvente etilenoglicol.

O processo de preparação e diferentes parâmetros de preparação dos materiais nanocristalinos afetam a estrutura resultante e então o comportamento das transformações de fases. L. Stanciu *et al.* (2004) também encontraram tialita em um pó obtido por coprecipitação e tratado termicamente em 1100 °C com patamar de 10 minutos.

Já M. Nagano *et al.* (1999) encontraram a presença de tialita a partir de um pó coprecipitado quando este foi tratado termicamente a 1000 °C em um patamar de 1 hora, porém os autores não verificam esta mesma presença em tratamentos térmicos realizados em 900 e 1100 °C.

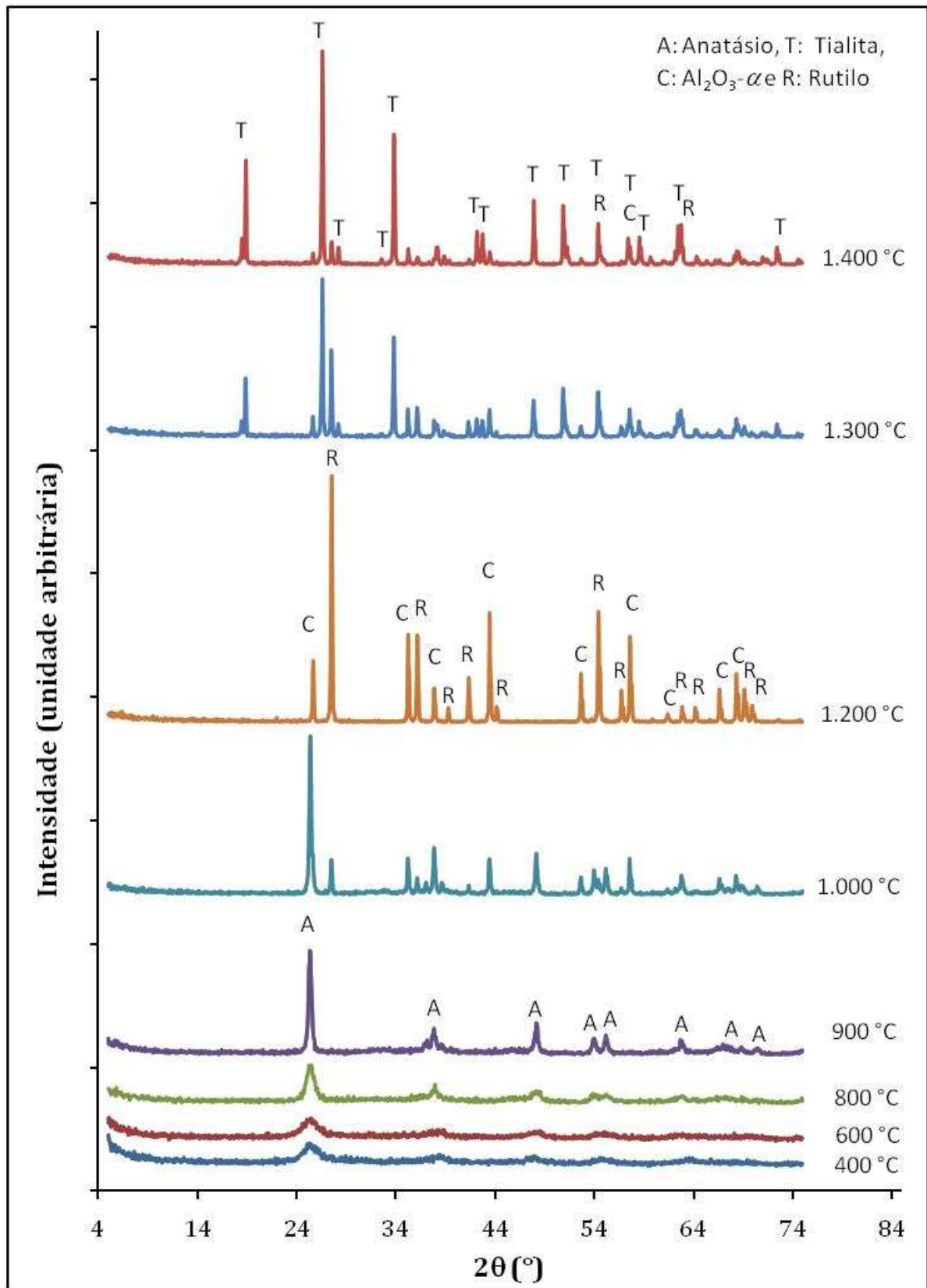


Figura 4.22 – Difratoograma de raios X do pó de tialita\* obtido com o solvente álcool etílico e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas.



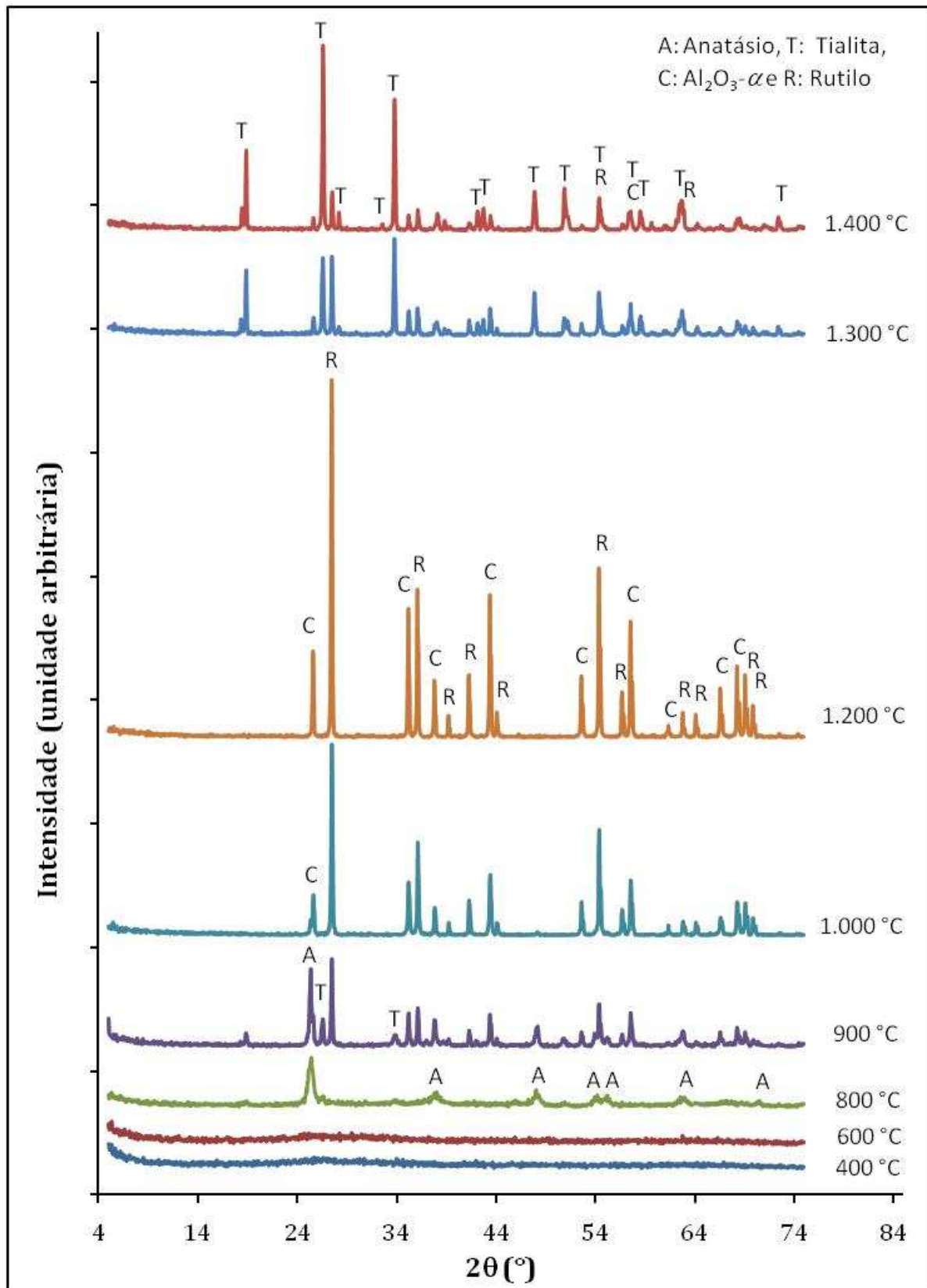


Figura 4.23 – Difratoograma de raios X do pó de tialita\* obtido com o solvente etilenoglicol e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas.

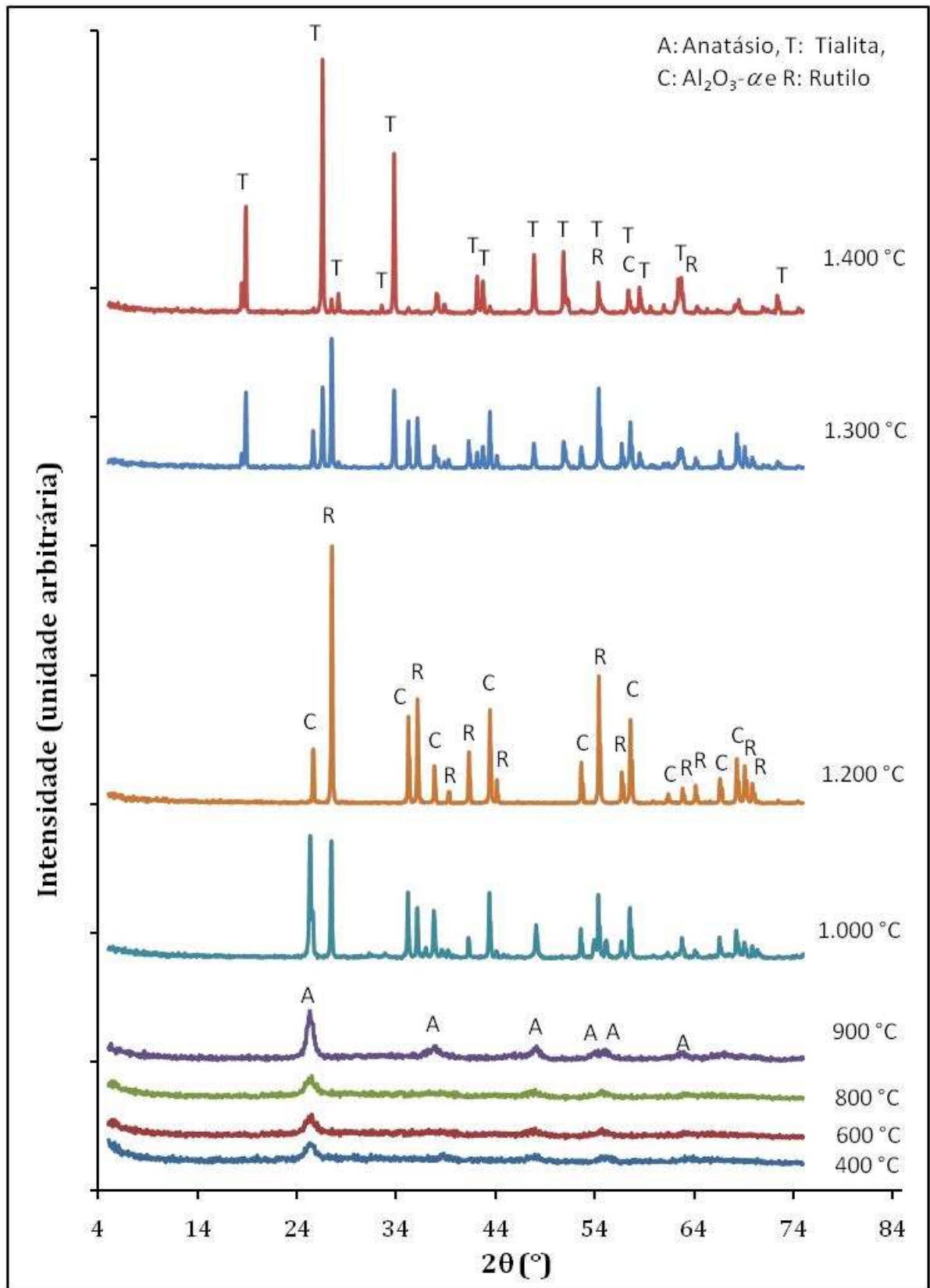


Figura 4.24 – Difratoograma de raios X do pó de tialita\* obtido com o solvente água e tratado termicamente entre 400 e 1400 °C e patamar de 6 horas.

Tabela 4.5 - Fases cristalográficas presentes após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (6 horas de patamar) dos produtos obtidos no processo coprecipitação.

Temperatura	Solvente: álcool etílico	Solvente: etilenoglicol	Solvente: água
400 °C	Anatásio e Amorfo	Amorfo	Anatásio e Amorfo
600 °C	Anatásio e Amorfo	Amorfo	Anatásio e Amorfo
800 °C	Anatásio e Amorfo	Anatásio, Amorfo e Tialita $\beta$ (minoritária)	Anatásio e Amorfo
900 °C	Anatásio e Amorfo	Rutilo, Anatásio, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , Tialita $\beta$ e Amorfo	Anatásio e Amorfo
1000 °C	Anatásio (majoritária), rutilo e $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	Rutilo (majoritário), Anatásio (traços) e $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	Rutilo, Anatásio e $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$
1200 °C	Rutilo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	Rutilo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$	Rutilo e $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$
1300 °C	Rutilo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ e Tialita $\beta$	Rutilo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ e Tialita $\beta$	Rutilo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ e Tialita $\beta$
1400 °C	Tialita $\beta$ (majoritária), $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , rutilo	Tialita $\beta$ (majoritária), $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , rutilo	Tialita $\beta$ (majoritário), rutilo (minoritário), $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ (traços)

A presença de tialita em temperaturas abaixo da qual é termodinamicamente estável está correlacionada a sua estrutura, a qual de alguma maneira deve diferir nos pós coprecipitados obtidos com diferentes solventes.

Sob tratamento térmico a temperatura de 1300 °C, temperatura na qual a tialita é a fase termodinamicamente estável, houve a identificação de rutilo e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  além da tialita (Tabela 4.5). Esta última constatação poderia ser explicada pela não formação ou desconversão da tialita durante o resfriamento deste pó tratado termicamente a 1300 °C, porém estes mesmos pós tratados termicamente a 1400 °C resultaram na obtenção de tialita como fase majoritária.

Pode-se concluir que a taxa de formação da tialita a uma temperatura próxima ao limite inferior de sua formação prevista pelo diagrama de fases (~1180 °C) é relativamente lenta, assim como sua desconversão também é lenta nas temperaturas onde o diagrama de fases não a prevê, pois o resfriamento no forno é lento e não foi o suficiente para uma total desconversão da tialita.

A Figura 4.25 mostra que pó sintetizado de tialita\* utilizando etilenoglicol como solvente sob tratamento térmico a 900 °C apresenta somente anatásio como fase cristalina após patamar de 30 minutos segundo resultado de difração de raio X.

Quando o tratamento térmico é realizado a 1000 °C e 30 minutos de patamar, surge a fase tialita. Com base nos resultados de difração, a fase tialita  $\beta$  se sobressai com seus picos maiores intensidades em relação as demais fases cristalinas.

Porém, quando o tratamento térmico é realizado a 1100 °C e 30 minutos de patamar, há forte redução da presença da fase tialita e intensa presença da fase rutilo. Neste mesmo tratamento, a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  tem situação intermediária às fases anteriores.

Os resultados obtidos com tratamentos térmicos em patamares menores indicam que a tialita forma-se primeiramente em relação às fases estáveis do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

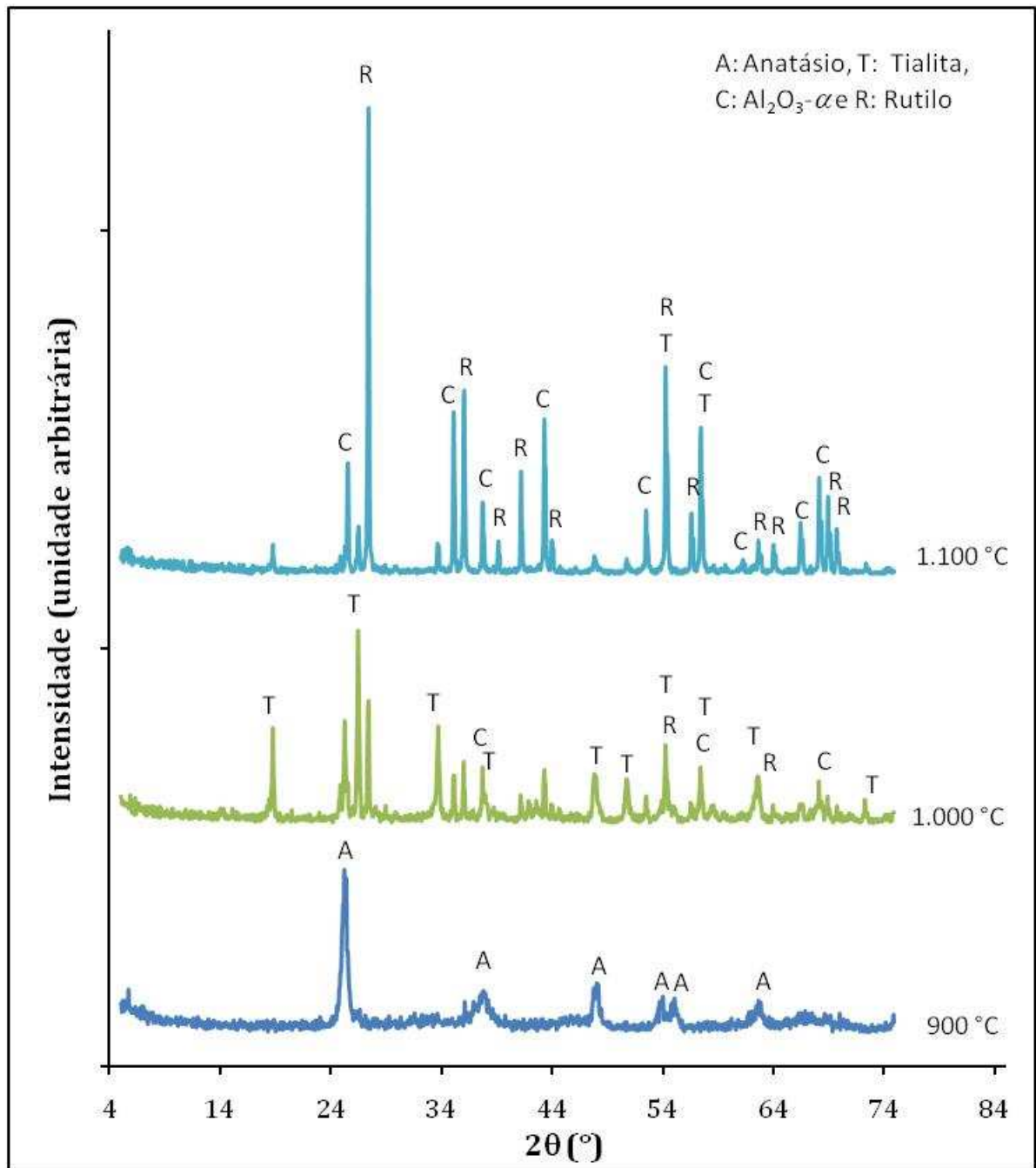


Figura 4.25 - Difratoograma de raio X do pó de tialita\* utilizando-se etilenoglicol como solvente sob tratamento térmico com patamar de 30 minutos em temperaturas de 900 à 1100 °C.

#### 4.3.2 – Tamanho de Cristalito em Função do Tratamento Térmico da Tialita\*

Nos tratamentos térmicos entre as temperaturas de 400 e 1000 °C, são mostrados nas Figuras 4.26 a 4.28 que o tamanho médio de cristalito da fase anatásio cresce à medida que a temperatura de tratamento aumenta. Porém, os tamanhos médios de cristalitos não ultrapassam 30 nm.

Justamente o máximo tamanho médio de cristalito da fase anatásio é na temperatura de tratamento a qual surgem as fase rutilo e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , as quais apresentaram um tamanho médio de cristalito superior ao valor encontrado para a fase anatásio.

Isto posto, é de se presumir que a fase anatásio é termodinamicamente estável quando sua área de superfície for alta, ou seja, seus tamanhos de cristalitos forem pequenos – abaixo de 30 nm, pois de acordo com a Figura 2.3, a energia superficial é tão mais importante quanto menor a área de superfície e isto deve estar favorecendo a fase anatásio nestas condições.

A fase tialita aparece novamente em temperaturas de tratamento entre 1300 e 1400 °C com tamanhos médios de cristalito na faixa entre 50 e 100 nm para os pós investigados (Figuras 4.26 a 4.28). As fases rutilo e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  também apresentam tamanhos médios de cristalito na mesma ordem de tamanho da tialita, porém entre temperaturas de tratamento entre 1000 e 1300 °C.

Se por um lado, conforme diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , as temperaturas superiores a 1200 °C são favoráveis à formação de tialita, por outro lado, no resfriamento destes pós, as temperaturas inferiores a 1200 °C não são favoráveis a fase tialita, porém este processo de desconversão da tialita em alumina e titânia é lenta, uma vez que esta é identificada em temperatura ambiente.

Os tamanhos médios de cristalito das fases rutilo e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  não aumentaram significativamente nos tratamentos térmicos realizados. Isto poderia ser explicado para este pó, o qual tem existência termodinamicamente estável da alumina e titânia somente abaixo de 1200 °C, então o que foi formado de fases de alumina e titânia abaixo desta temperatura não teve tempo suficiente para crescer seus cristalitos, uma vez que os tratamentos térmicos de temperatura inferior a 1200 °C não foram suficientes para este

crescimento de cristalitos e os tratamentos superiores 1200 °C propiciaram a formação da tialita. Esta fase, quando resfriada em forno, teve condição de se desconverter parcialmente em rutilo e alumina. Os resultados supõem que esse processo tenha sido bastante lento, já que não houve desconversão total. Assim, é de se esperar que as novas fases a partir da tialita terão pequenos tamanhos de cristalito.

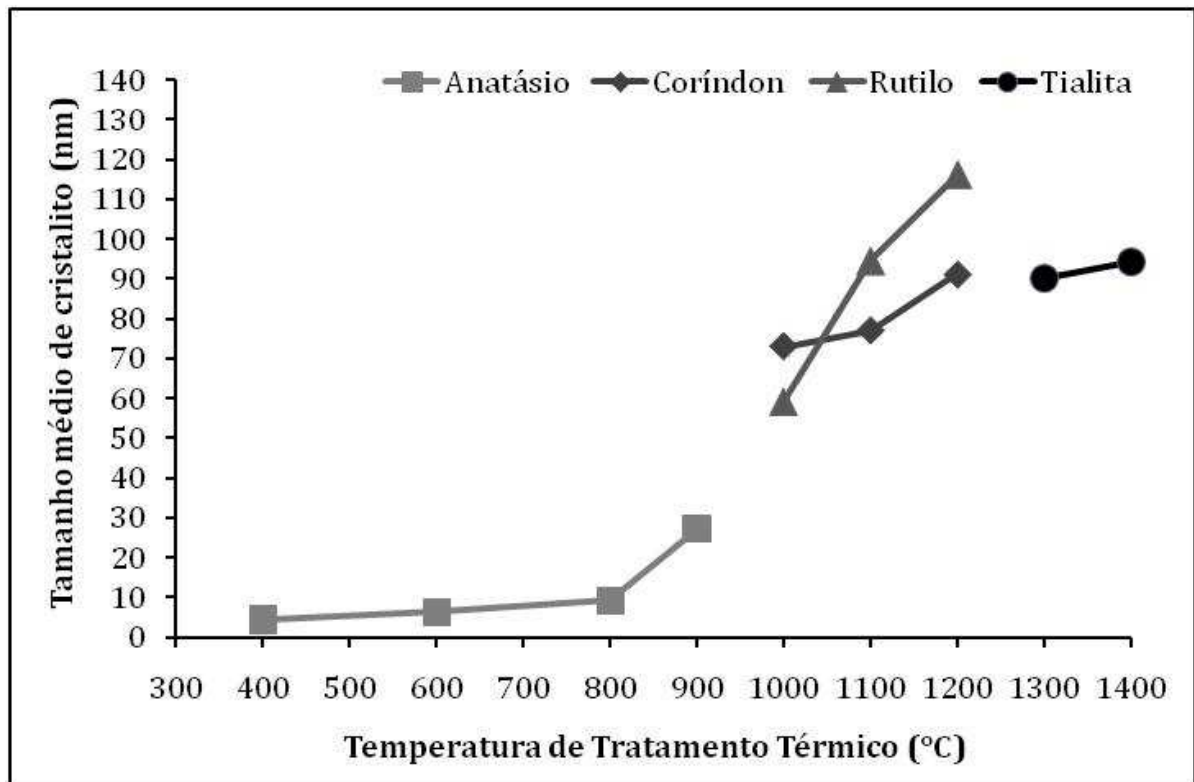


Figura 4.26 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita\* coprecipitado utilizando-se álcool etílico como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).

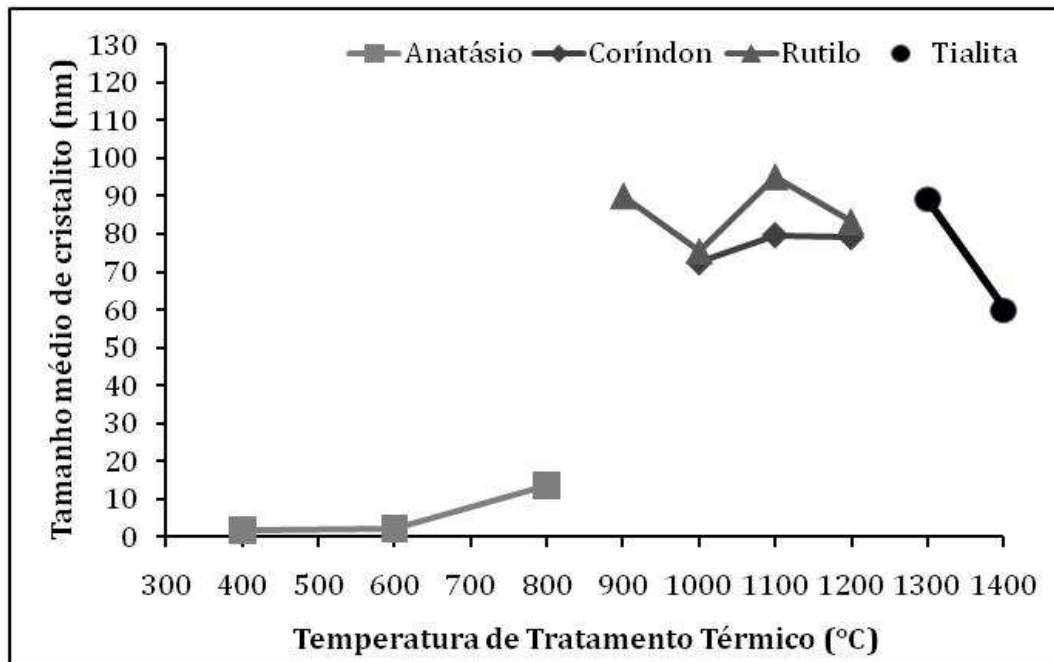


Figura 4.27 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita\* coprecipitado utilizando-se etilenoglicol como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).

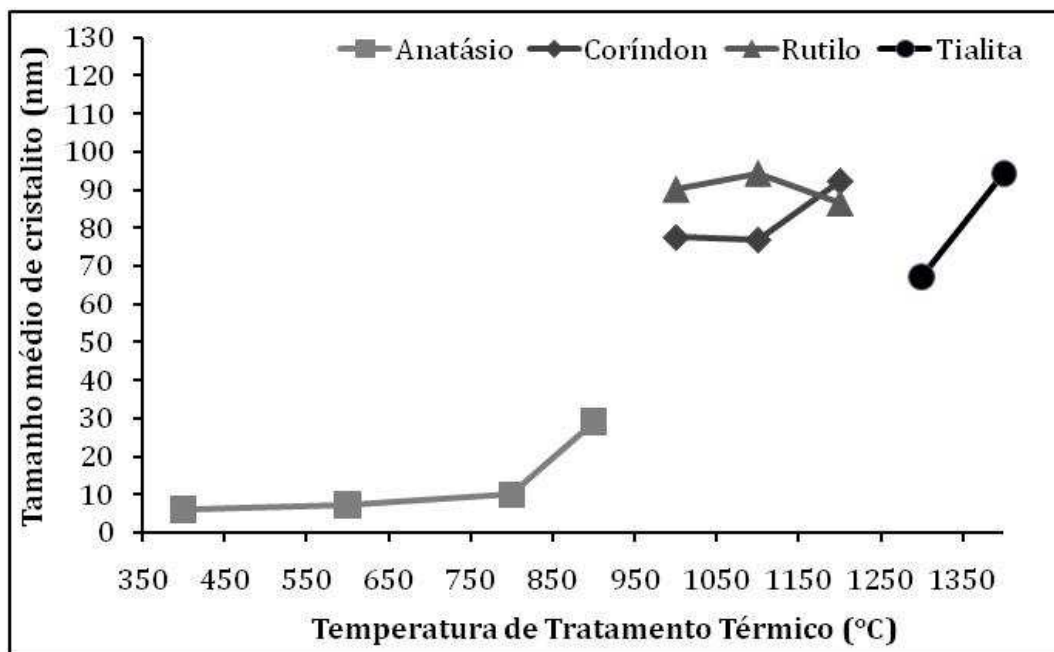


Figura 4.28 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó de tialita\* coprecipitado utilizando-se água destilada como solvente, em função dos tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C (patamar de 6 horas).



O tratamento térmico com tempo de patamar menor no pó de tialita\* coprecipitada com etilenoglicol resultou em tamanhos médios de cristalito para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  e a titânia análogos no pó que foi tratado termicamente com 6 horas de patamar (Figura 4.27). Quando este pó foi submetido a tratamentos térmico entre 900 e 1100 °C com patamar de 30 minutos, este se apresentou com diâmetro médio de cristalito com valores um pouco menor (Figura 4.29). O aumento da temperatura de tratamento térmico para até 1100 °C e patamar de 30 minutos não elevaram de maneira significativa o tamanho médio de cristalito da tialita como mostra a Figura 4.29.

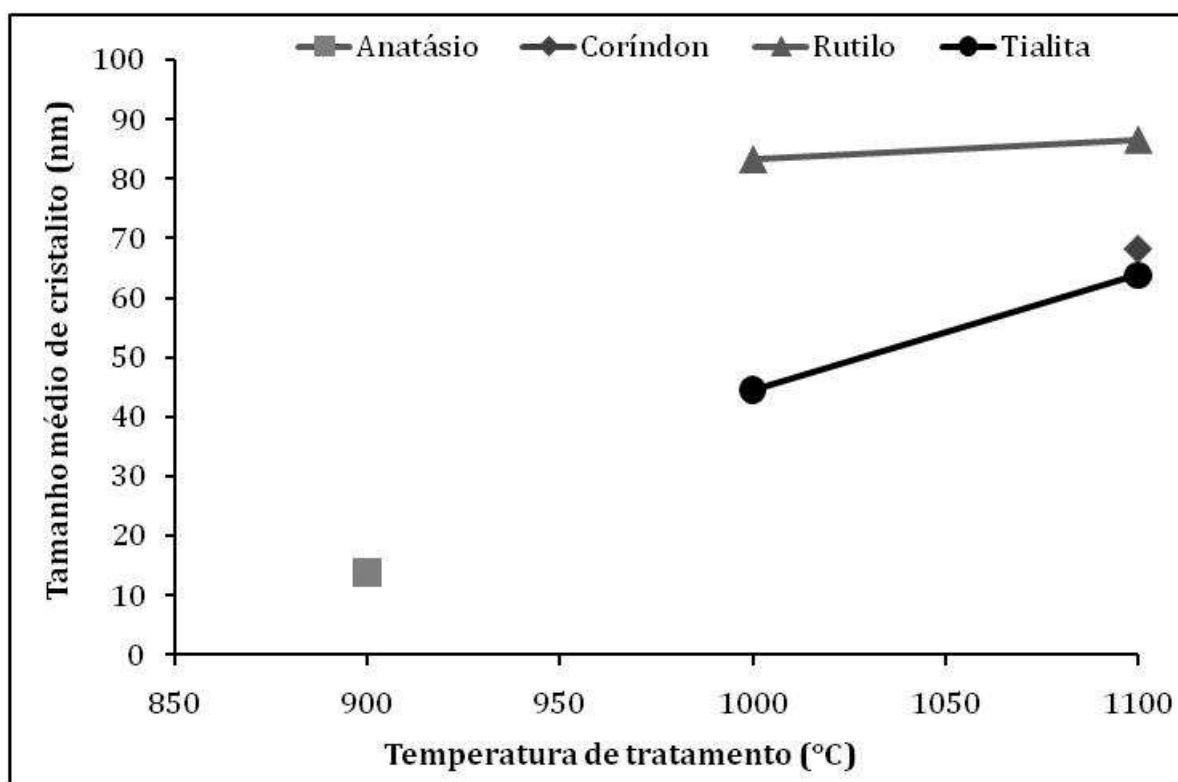


Figura 4.29 – Variação do tamanho médio de cristalito para o pó tialita\* coprecipitado e utilizando etilenoglicol como solvente em função de tratamentos térmicos entre 900 e 1100 °C (patamar de 30 minutos).

#### **4.4 – Correlação entre os Resultados Obtidos na Aspersão por Plasma para a Alumina, Titânia e o Titanato de Alumínio**

O processo de aspersão térmica a plasma é competente ao promover considerável quantidade de pó a sua fusão. A partir desta condição, o pó é submetido em um substrato a uma taxa de resfriamento elevadíssima.

Embora o plasma na aspersão térmica atinja temperaturas muito altas, isso não assegura que as partículas tenham um choque de alta energia contra o substrato, tanto térmica como cinética, o que reflete na formação das lamelas. Pode-se esperar que as zonas compactas dos revestimentos são produzidas pelas partículas com alto grau de fusão, que se aderem melhor às irregularidades do substrato e às camadas previamente depositadas.

A cristalização de uma fase na solidificação de um líquido ocorre por nucleação e crescimento. À medida que o superresfriamento aumenta, a velocidade de transformação também aumenta, pois o raio crítico dos núcleos da nova fase é cada vez menor, proporcionalmente à queda de temperatura (ver Figura 2.14). No entanto, se o super-resfriamento for muito alto, irá dificultar a difusão atômica, impedindo os átomos de atingirem os sítios necessários para uma solidificação na forma cristalina, formando assim uma fase amorfa.

O tamanho de cristal dentro de uma lamela em um revestimento obtido por aspersão depende da taxa de nucleação e do crescimento dos cristais a partir da fase líquida. Em geral, altas taxas de resfriamento produzem altas taxas de nucleação, inibindo o crescimento cristalino, fazendo com que as lamelas sejam policristalinas. Os grãos formados dentro da partícula impactante são muito pequenos, menores que os obtidos por processos convencionais de processamento dos materiais. Isto pode ser observado facilmente através do alargamento dos picos de difração de raio X.

Na deposição por plasma de uma partícula no substrato, surgem condições para que esta tenha um super-resfriamento crítico, elevado o suficiente para a formação de um número extremamente grande de sítios de nucleação, o que colabora para a formação de pequenos cristalitos. Porém, a deposição das partículas no substrato não é

homogênea, haja visto que a estrutura da alumina aspergida sobre um substrato em parte é cristalina e em parte é amorfa.

Fases metaestáveis cristalinas podem se formar a partir do líquido resfriado rapidamente. A razão para que isso ocorra está na fase que nucleia a partir do líquido super-resfriado ser aquela com a mais baixa barreira de energia para a nucleação. Se a fase que nucleia for uma fase metaestável, esta pode ser retida à temperatura ambiente, se resfriada rapidamente.

A Figura 4.30 ilustra como poderia ser a formação cristalina a partir do estado líquido no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . As fases metaestáveis deste sistema surgem prioritariamente. Neste caso,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  anatásio e tialita se formariam a partir do estado líquido em uma primeira etapa. Embora a variação de energia livre resultante ( $\Delta G$ ) seja favorável à fase estável e a diferença de energia resultante entre uma fase metaestável e uma fase estável seja pequena; há uma considerável barreira energética ( $\Delta G^*$ ) para que as fases estáveis sejam formadas.

A  $\Delta G^*$  necessária para a formação das fases estáveis a partir das fases metaestáveis é representada em detalhe na Figura 4.31, onde é mostrada a forte influência da área superficial ( $A$ ) na energia livre resultante ( $\Delta G$ ) quando os agrupamentos atômicos têm pequenos tamanhos de raio ( $r$ ). O valor da  $\Delta G^*$  ocorre em um tamanho de raio crítico ( $r^*$ ), no qual acontece o maior domínio da área superficial ( $A$ ) em relação ao volume ( $V$ ) deste agrupamento de átomos. Para tamanhos de núcleo maiores que o raio crítico ( $r^*$ ) há a formação de um núcleo, o qual pode crescer devido à redução da  $\Delta G$  e este pode se tornar um núcleo estável a partir de um raio de tamanho  $r_0$ .

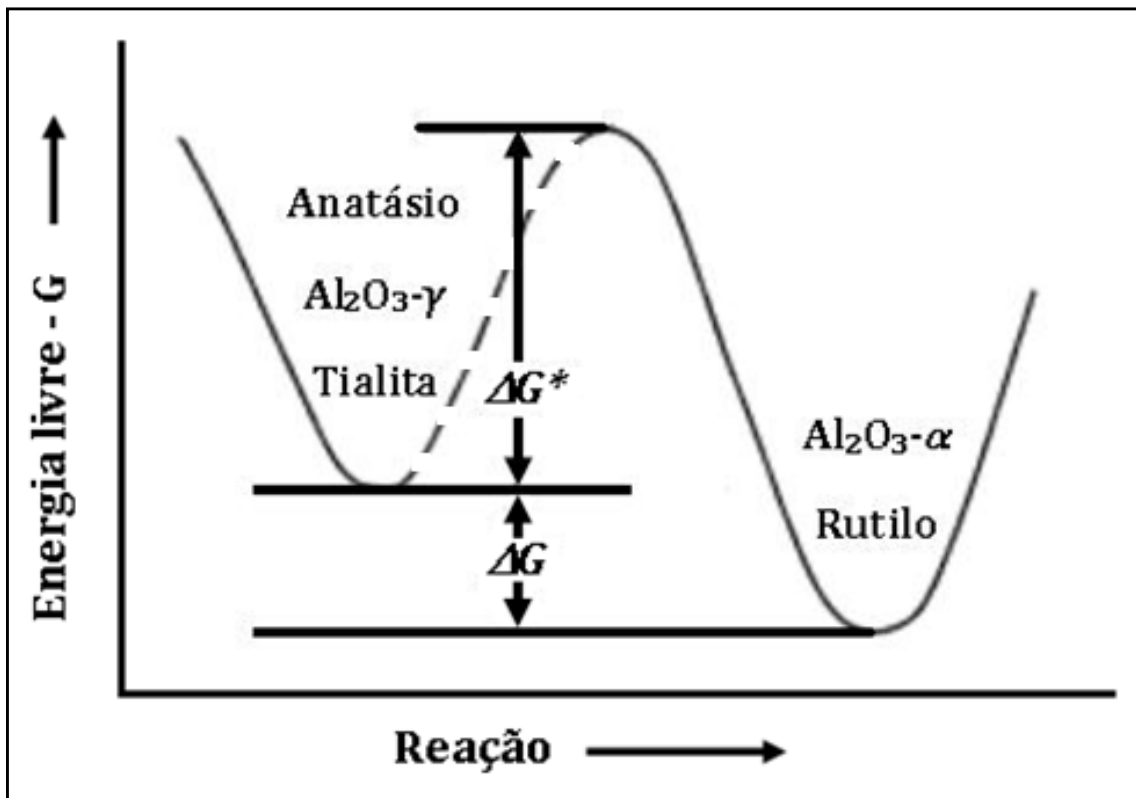


Figura 4.30 – Ilustração simplificada da variação de energia livre ( $\Delta G$ ) e da energia de ativação ( $\Delta G^*$ ) necessária para alcançar as fases encontradas no equilíbrio do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. A linha pontilhada representa o caminho mais simples, porém esse caminho pode adquirir inúmeras formas – vai depender do tratamento realizado.

A formação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$  pode ser também analisada em termos do processo de nucleação e crescimento a partir da fase líquida. Os resultados de S. Ansell *et al.* (1997) mostraram que a fusão da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  é acompanhada de um importante rearranjo estrutural e a mudança na coordenação do Al de octaédrico para tetraédrico. A alumina líquida exibe coordenação semelhante a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ , o que leva a uma formação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$  de modo mais simplificado que a formação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ . As posições octaédricas do Al encontradas na estrutura cristalina da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  ocorrem em somente um nível de 2% da alumina líquida (C. LANDRON *et al.*, 2001).

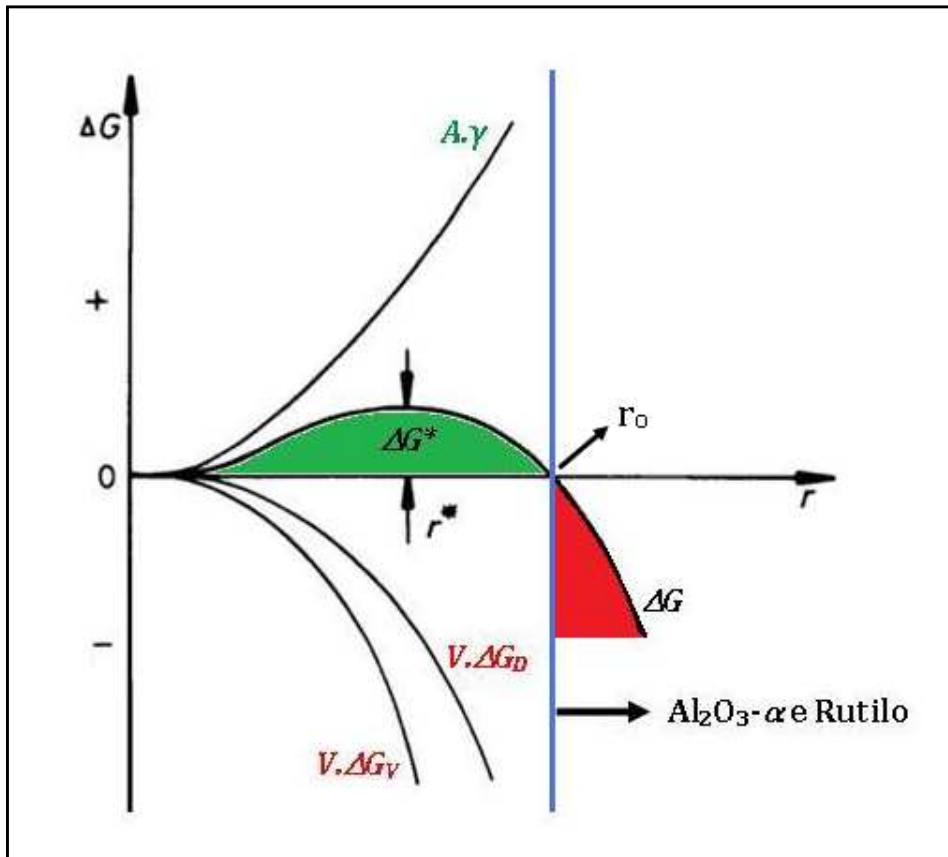


Figura 4.31 – Variação de energia livre ( $\Delta G$ ) e energia de ativação necessária para transformação das fases metaestáveis em fases encontradas no equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Adaptado de D. Porter e K. Easterling (2000) para expor que a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e rutilo formam-se a partir de um raio de tamanho  $r_0$ .

A formação da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  estaria assim baseada em uma menor barreira de energia de nucleação a partir da fase líquida do que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Isto significa que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  nucleia-se preferencialmente à  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , a partir da fase líquida, isto se for superresfriada suficientemente a ponto de que seus cristais sejam pequenos o suficiente para que a sua área superficial favoreça ao alcance da estabilidade.

O superresfriamento pode ser diferente de partícula para partícula, dependendo da taxa de resfriamento individual, que por sua vez depende das propriedades termodinâmicas de cada partícula, do substrato e/ou das camadas previamente depositadas. Deste modo, é possível que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  seja diretamente nucleada em

algumas partículas, dependendo das condições de aspersão – em situações de menores taxas de resfriamento.

Outra explicação para a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  nos revestimentos é que o material usado para a aspersão é a própria fase estável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , então qualquer partícula que não fundir completamente vai apresentar esta fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  em sua composição.

A  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  formou-se em uma situação de extrema taxa de resfriamento, mas não tão alta para forma-se amorfa, em uma condição onde não houve a possibilidade de um crescimento de cristalito. Desta forma, a formação da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  pode ser explicada então através da cinética de nucleação, desde que a taxa de resfriamento da fase líquida seja suficientemente alta.

Esta condição de resfriamento, para o caso da alumina aspergida a plasma em um substrato, restringiu a formação de sua fase obtida em condições de equilíbrio. Na aspersão a plasma da titânia, a sua fase em condições equilíbrio continuou sendo majoritária após aspersão a plasma em um revestimento. Já no caso da tialita\*, prevaleceu sua fase obtida fora das condições de equilíbrio, ou seja, formou-se preponderantemente tialita no revestimento aspergido a plasma em um substrato.

Os experimentos demonstraram que as transformações de fases a partir de uma alta temperatura (superior a temperatura de fusão) suprimiram a formação da fase estável sempre que o tamanho de cristalito foi pequeno (nanométrico), ou seja, fases com cristalitos menores que certo tamanho crítico apresenta em sua composição cristalina, fases metaestáveis.

Com isso, a formação de fases metaestáveis pode ter origem na energia superficial, a qual se torna mais significativa quanto menor o tamanho de cristalito.

Os materiais nanocristalinos são caracterizados por grãos ultrafinos e uma ampla fração de interfaces. Estas interfaces afetam o comportamento das transformações de fases em nanocristais. Quando a energia superficial é superior a energia de volume, tem-se uma barreira energética para a transformação de fase, conforme apresentado na Figura 4.31.

A determinação de um tamanho crítico para um cristalito, abaixo do qual a energia associada à sua superfície atuaria no sentido da obtenção de fases metaestáveis,

a temperaturas não previstas pela termodinâmica do sistema, deve considerar que materiais nanocristalinos geralmente são obtidos sob condições de não-equilíbrio, afetando sua morfologia e cristalinidade, o que dificulta a definição de um modelo preciso para análise.

Desde que, o processo de preparação e diferentes parâmetros de obtenção dos materiais nanocristalinos afetam a estrutura resultante e, como consequência as eventuais transformações de fases. Pós amorfos sofrerão nucleação em baixas temperaturas ( $< \frac{1}{2}$  da temperatura de fusão) para a sua transformação em uma fase cristalina e dependerão da difusão atômica, a qual neste caso é lenta para ultrapassar a barreira energética ( $\Delta G^*$ ) e levar à transformação a uma fase estável, como foi mostrado na Figura 4.31.

No processamento da alumina, titânia e tialita, houve a formação de tamanhos de cristalitos nanométricos quando a taxa de resfriamento foi extremamente elevada ou quando estes eram predominantemente amorfos e foram tratados termicamente em baixas temperaturas relativas à suas temperaturas de fusão. No entanto, as difrações de raio X indicaram que quando se tem pequenos tamanhos de cristalitos (nanocristais) também existe a presença de fase amorfa.

A Figura 4.32 mostra isoladamente o difratograma de raio X do pó de tialita\* (solvente: etilenoglicol) após aspensão em substrato metálico. Nesse difratograma, percebe-se uma elevação da linha de base entre 20 e 50° de  $2\theta$ , o que é característico da presença de fase amorfa (indicada no gráfico por uma linha vermelha). Em contraponto, a Figura 4.33 mostra que não há indícios de fase amorfa no difratograma deste mesmo material, quando tratado termicamente a 1400 °C durante 6 horas, porém há outras fases cristalinas, as quais são fases estáveis termodinamicamente.

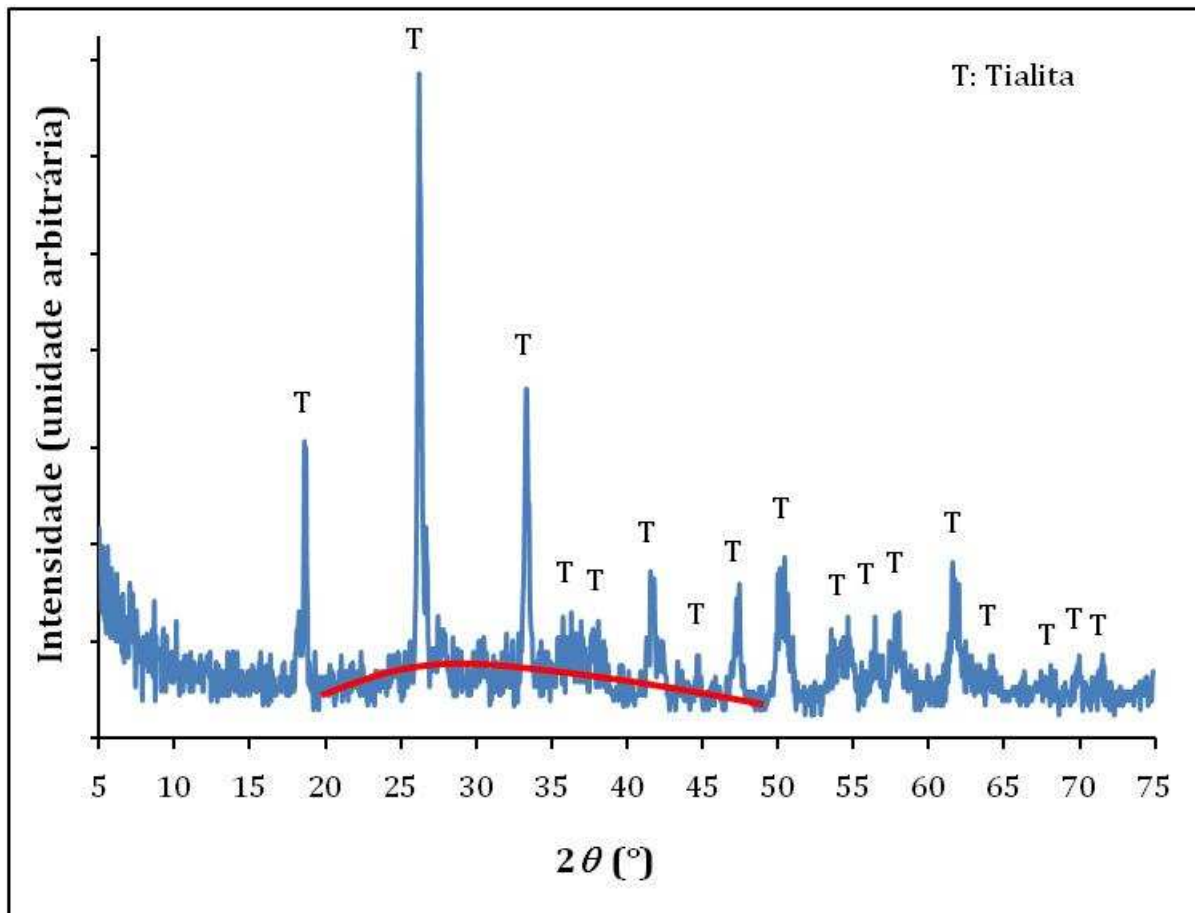


Figura 4.32 - Difratoograma de raio X da tialita\* coprecipitada utilizando etilenoglicol após aspergida em revestimento metálico. A curva vermelha denota presença de fase amorfa.

Se por um lado tem-se com um tratamento de forte super-resfriamento (aspersão a plasma) o amorfismo em conjunto com fase metaestável, por outro lado, têm-se a partir de um tratamento térmico em um material predominantemente amorfo as fases cristalinas metaestáveis em conjunto com a fase estável.



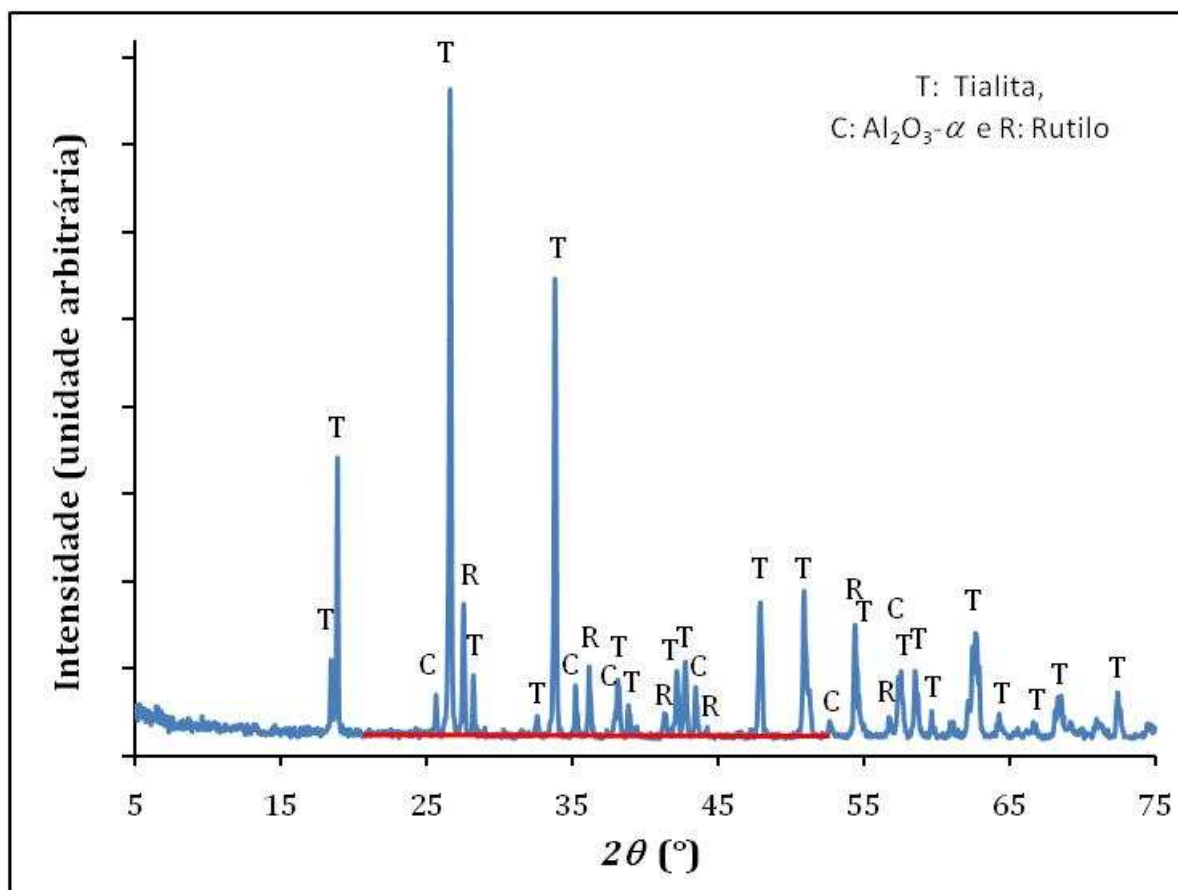


Figura 4.33 - Difratoograma de raio X do pó de tialita\* coprecipitada utilizando etilenoglicol após tratamento térmico a 1400 °C durante 6 horas. A linha vermelha denota não presença de fase amorfa.

A tialita\* foi processada de duas formas distintas: da primeira forma, o refinamento de grão está relacionado à elevada taxa de resfriamento – a qual diminui a nucleação e o crescimento de grãos, podendo gerar fases amorfas; na segunda maneira, o refinamento de grão não está relacionado à taxa de resfriamento, mas ao tratamento térmico em temperaturas na ordem da metade de sua fusão, no qual ocorre a cristalização de fases de maneira lenta, fora do equilíbrio. Assim, tem-se tanto a formação como a desconversão da fase tialita em uma velocidade relativamente lenta.

Outro ponto conectado às fases constituintes é o tamanho de cristalito, o qual apresenta menores valores quando se obtém a fase metaestável (tialita) juntamente com fase amorfa - ~28 nm após aspensão térmica do pó de tialita\* obtido pela coprecipitação em etilenoglicol. Porém, o tamanho de cristalito é maior no caso onde se obtém a fase

metaestável com outras fases cristalinas - ~60 nm após tratamento térmico do pó de tialita\* obtido pela coprecitação em etilenoglicol a 1400 °C durante 6 horas.

Também, para o pó de tialita\* obtido pela coprecitação em etilenoglicol, quando tratado termicamente a 1000 °C durante 30 minutos, tem-se fase metaestável com fases estáveis cristalinas e também fase amorfa, resultando novamente, para quando se tem fase amorfa, um menor tamanho de cristalito: ~45 nm.

Com isso, a relação entre a ocorrência de fase amorfa e pequeno tamanho de cristalito está conectada pela difusão, a qual é um fenômeno termicamente ativado (depende do tempo e da temperatura). A ocorrência de fase amorfa indica que as condições de tratamento térmico (tempo e temperatura) foram insuficientes para formação em um material estritamente cristalino, ou seja, foi uma condição a qual não houve expressiva difusão.

Assim, existem concomitantemente fase amorfa e nanocristais, pois não houve condições para formar núcleos em número suficiente para extinguir a fase amorfa e os núcleos formados não obtiveram condições para relevante crescimento e extinção da fase amorfa, pois estes núcleos que se formaram atingiram tamanhos nanométricos.

Diferentes taxas de resfriamento podem gerar diferentes fases, assim como diferentes tratamentos térmicos de pós amorfos formarão diferentes fases. Como consequência, para os materiais polimórficos investigados, o tamanho de cristalito e/ou as condições intrínsecas de estabilidade de fases determinaram a fase final resultante do processo térmico a que foram submetidos.

Em se tratando da fase anatásio, esta não foi obtida quando depositado por aspensão a plasma em um substrato, porém foi obtida a partir de um pó quase amorfo quando tratado em temperaturas inferiores a 1000 °C. Já a tialita foi obtida nas condições que ocorrem na sua deposição em um substrato pela aspensão a plasma.

Esta competição entre polimorfismo e energia superficial, com diferentes polimorfos estabilizados em escala nanométrica foi um fenômeno comum na formação de fases não obtidas por um estado de equilíbrio termodinâmico da alumina, titânia e do titanato de alumínio e isto sempre quando havia pequeno tamanho de cristalito. Desta

maneira, é possível inferir que a energia superficial foi o fator determinante na formação da tialita, da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  e do anatásio, fora das condições de equilíbrio termodinâmico.

Pelo exposto, na aspersão a plasma surgem condições de resfriamento extremamente bruscas da alumina, da titânia e do titanato de alumínio, é possível obter revestimentos com nanocristalitos em fases metaestáveis, porém como o aquecimento e o resfriamento não são homogêneos na aspersão, haverá também nos revestimentos cristais micrométricos e também fase amorfa.

Então a observação de fases metaestáveis em amostras aquecidas abaixo da sua temperatura de formação segue os princípios termodinâmicos e cinéticos. A fase estável final sempre ocorrerá sob um crescimento de grão, como resultado da difusão termicamente ativada.

As fases obtidas da alumina, titânia e titanato de alumínio que não são aquelas obtidas em condições de equilíbrio termodinâmico devem se formar primeiramente e devem desconverter se houver tempo e temperatura para que haja crescimento dos grãos.

Portanto, revestimentos aspergidos por plasma terão fortes tendências à formação de fases amorfas e fases nanocristalinas após deposição, como demonstrou de forma determinante os resultados de difração de raio X.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

-A estrutura cristalina de um material formado por aspersão térmica a plasma está fortemente relacionada com a velocidade e temperatura da partícula que será depositada, a qual resulta em uma elevada taxa de seu resfriamento durante o momento de formação do revestimento.

-A alumina após aspersão térmica a plasma apresentou as seguintes fases:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  amorfo e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ . Cada uma das fases formadas está relacionada a um histórico térmico diferente; a fase amorfa formou-se nas taxas de resfriamento mais elevadas, enquanto que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  nas taxas de resfriamento mais brandas e conseqüentemente, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  em taxas de resfriamento intermediárias.

-Quando a alumina cristalizou na sua fase  $\gamma$  apresentou tamanho de cristalito nanométrico. Já a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  apresentou cristalito em escala micrométrica.

-O aumento da potência do plasma na aspersão térmica da alumina reduziu tenuemente os tamanhos de cristalito, porém revelou um aumento da fase amorfa.

-A redução da potência de deposição na aspersão térmica a plasma tem uma pequena contribuição no aumento da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , porém pode favorecer ao aumento de lamelas não totalmente espalhadas, o que pode conferir uma redução na densificação do revestimento e exigir maior tempo de deposição.

-O pó com 60-40% em peso de, respectivamente, alumina e titânia após aspersão a plasma em substrato metálico resultou na formação de rutilo como fase cristalina preponderante. Houve ainda formação de fases amorfas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  e traços de alumina na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ . Tanto o rutilo como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  apresentaram cristalitos nanométricos.

-Nos pós quase amorfos e com composição estequiométrica de tialita, os revestimentos obtidos apresentaram tialita  $\beta$  como fase cristalina e com tamanho de cristalito nanométrico.

-Tratamentos térmicos nos pós quase amorfos e com composição estequiométrica de tialita revelaram que esta pode se formar na sua fase  $\beta$  em temperaturas menores que as previstas no diagrama de fases.

-Os pós quase amorfos e com composição estequiométrica de tialita tratados termicamente com patamar de 6 horas nas temperaturas de 1300 e 1400 °C resultaram após resfriamento lento a formação das fases tialita  $\beta$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  e rutilo, todos com pequenos tamanhos de cristalito.

-A tialita  $\beta$  mesmo não sendo a fase prevista pelo diagrama de equilíbrio em temperaturas menores de 1200 °C, continuou ocorrendo em temperatura ambiente a partir de seu resfriamento lento – resfriamento não forçado em um forno. Deste modo, a desconversão da tialita  $\beta$  para alumina e titânia apresenta baixa velocidade de transformação.

-Se, por um lado, tem-se com um tratamento de intenso superresfriamento (aspersão a plasma) a presença de fase amorfa em conjunto com fase metaestável, por outro lado, têm-se a partir de um tratamento térmico em um material predominantemente amorfo as fases cristalinas metaestáveis em conjunto com a fase estável e/ou fase amorfa.

-O tamanho de cristalito mostrou ser um fator comum em fases obtidas, cuja influência não é prevista no diagrama de equilíbrio, pois só possível a obtenção de fases metaestáveis quando seus tamanhos de cristalito são pequenos – abaixo de 100 nm. Deste modo, evidenciou-se que as propriedades superficiais têm papel fundamental para estabilização de fases obtidas foras do equilíbrio, uma vez que a redução no tamanho de cristalito aumenta significativamente a área superficial.

-Com o aquecimento a temperaturas que promovam a autodifusão, o tamanho de cristalito cresce em função da redução da área superficial. A transformação de fases é um fenômeno paralelo durante o tratamento térmico de sólidos nanoestruturados. Portanto, os polimorfos da alumina, titânia e o titanato de alumina têm a estabilidade inter-relacionada com o tamanho de cristalito. Os tamanhos de cristalitos são parâmetros importantes para governar o comportamento de uma transformação de fase.

## 6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento desta tese pode-se sugerir como trabalhos futuros os seguintes estudos:

-Investigação do mecanismo de formação da tialita  $\beta$  a partir de um pó preponderantemente amorfo em temperaturas abaixo das previstas pelo diagrama de fases.

-Verificação da morfologia em microscopias eletrônica de varredura e de transmissão dos cristalitos de tialita formados de pós preponderantemente amorfo com composição estequiométrica de tialita via aspersão a plasma e a partir de tratamentos térmicos em forno.

-Verificação do tamanho de cristalito resultante por diferentes metodologias (MET, Raman, Rietveld e outros) para a alumina e a titânia aspergidos por diferentes processos de aspersão – por Chama Oxi-acetilênica (*Flame Spray*), HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*), Plasma, entre outros.

-Comparação entre revestimentos obtidos a partir de pós nanométricos e micrométricos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANANTHAPADMANABHAN, P. V.; THIYAGARAJAN, T. K.; SREEKUMAR, K. P.; SATPUTE, R. U.; VENKATRAMANI, N.; RAMACHANDRAN, K. Co-spraying of Alumina-Titania: Correlation of Coating Composition and Properties with Particle Behaviour in the Plasma Jet. **Surf. Coat. Technol.**, v. 168, n. 2-3, p. 231-240, 2003.

ANSELL, S.; KRISHNAN, S.; WEBER, J.K.R.; FELTEN, J.J.; NORDINE, P.C.; BENO, M.A.; PRICE, D.L.; SABOUNGI, M.L. Structure of Liquid Aluminum Oxide. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 3, p. 464-466, 1997.

ASHENFORD, D. E.; LONG, F.; HAGSTON, W. E.; LUNN, B.; MATHEWS, A. Experimental and Theoretical Studies of the Low-Temperature Growth Of Chromia and Alumina. **Surf. Coat. Technol.**, v. 116-119, p. 699-704, 1999.

ASKELAND, D.R. **The Science and Engineering of Materials**, 3rd ed., PWS Publishing, 855 p., 1994.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces. **Adsorpt. Sci. Technol.**, v. 21, n.8, p. 721-738, 2003.

BABIAK, Z.; WENZ, T.; ENGL, L. **Modern Surface Technology** - Fundamentals of Thermal Spraying, Flame and Arc Spraying. Friedrich-Wilhelm Bach (Editor), Kai Möhwald (Editor), Andreas Laarmann (Editor), Thomas Wenz (Editor), Wiley-VCH, 346 p., 2006.

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Am. Ceram.**, v. 82, n. 4, p. 825-832, 1999.

BAGWELL, R.B.; MESSING, G.L.; HOWELL, P.R. The Formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Relevance of a "Critical Size" and: Diffusional Nucleation or "Synchro-Shear"?. **J. Mat. Sci.**, v. 36, n. 7, p. 1833-1841, 2001.

BAUMANN, T.F.; GASH, A.E.; CHINN, S.C.; SAWVEL, A.M.; MAXWELL, R.S.; SATCER, J.H. Synthesis of High-Surface-Area Alumina Aerogels without the use of Alkoxide Precursors. **Chem. Mat.**, v. 17, p. 395-401, 2005.

BLONSKI, S.; GAROFALINI, S.H. Molecular-Dynamics Simulations of  $\alpha$ -Alumina and  $\gamma$ -Alumina Surfaces. **Surf. Sci.**, v. 295, n. 1-2, p. 263-274, 1993.

BOULOS, M. I. New Frontiers In Thermal Plasma Processing. **Pure Appl. Chem**, V. 68, n. 5, p. 1007-1010, 1996.

BOULOS, M. I. Thermal Plasma Processing. **IEEE T. Plasma Sci.**, v. 19, n. 6, p 1078-1089, 1991.

BRAUN, J. H. Titanium Dioxide - A Review. **J. Coating Technol.**, v. 69, n. 868, p. 59-72, 1997.

BUSCAGLIA, V.; NANNI, P. Decomposition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 10, p. 2645-2653, 1998.

BUSCAGLIA, V.; NANNI, P.; BATTILANA, G.; ALIPRANDI, G.; CARRY, C. Reaction Sintering of Aluminium Titanate: I-Effect of MgO Addition. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 13, n. 5, p. 411-417, 1994.

BUSCAGLIA, V.; NANNI, P.; BATTILANA, G.; ALIPRANDI, G.; CARRY, C. Reaction Sintering of Aluminium Titanate: II - Effect of Different Alumina Powders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 13, n. 5, p. 419-426, 1994.

BYE, G.C.; SIMPKIN, G.T. Effect of Chromium and Iron in Solid-Solution on Point of Zero Charge of Alumina. **J. Appl. Chem.**, v. 28, p. 116-118, 1978.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. th edition. JOHN WILEY AND SONS, INC., 832 p., 2007.

CAMARATTA, R. **Obtenção de Tialita Através da Preparação de Pós por Sol-Gel com o Auxílio da Aspersão por Plasma**. 2007. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos



Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CAMARATTA, R.; ZIMMER A., BERGMANN, C. P. Tialite Formation from its Quasi-Amorphous Stoichiometric Co-Precipitated Powder by Thermal Spray Process. **Surf. Coat. Technol.**, v. 203, n. 23, p. 3626–3630, 2009.

CAMPBELL, F. C. **Elements of Metallurgy and Engineering Alloys.** ASM INTERNATIONAL, 672 p., 2008.

CHRASKA, T.; KING, A. H. Growth of Columnar Grains During Zirconia-Yttria Splat Solidification. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 18, n. 18, p. 1517-1519, 1999.

CRAWMER, D. E. Coating. **Structures, Properties, and Materials.** Handbook of Thermal Spray Technology, J. R. Davis (Ed.), ASM INTERNATIONAL, 338 p., 2004.

DARYL, E .C. **Thermal spray processes.** Handbook of Thermal Spray Technology, J. R. Davis (Ed.), ASM INTERNATIONAL, 338 p., 2004.

FAHMI, A.; MINOT, C.; SILVI, B.; CAUSA, M. Theoretical Analysis of the Structures of Titanium Dioxide Crystals. **Phys. Rev. B**, v.47, n.18, p.11717-11724, 1993.

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, M.; VARDELLE, A.; BIANCHI, L. Plasma Spray: Study of the Coating Generation. **Ceram. Int.**, v. 22, n. 4, p. 295-303, 1996.

**GUALTIERI, M. L.; PRUDENZIATI, M.; GUALTIERI, A. F.** Quantitative Determination of the Amorphous Phase in Plasma Sprayed Alumina Coatings using the Rietveld Method. **Surf. Coat. Technol.**, v. 201, n. 6, p. 2984-2989, 2006.

HOFFMANN, S.; NORBERG, S. T.; YOSHIMURA, M. Structural Models for Intergrowth Structures in the Phase System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . **J. Solid. State Chem.**, v. 178, n. 9, p. 2897-2906, 2005.

HUANG, Y. X.; SENOS, A. M. R. Effect of the Powder Precursors Characteristics in the Reaction Sintering of Aluminum Titanate. **Mater. Res. Bull.**, v. 37, n.1, p. 99-111; 2002.

JANES, R.; EDGE, M.; RIGBY, J.; MOURELATOU, D.; ALLEN, N. S. The Effect of Sample Treatment and Composition on the Photoluminescence of Anatase Pigments. **Dyes Pigments**, v. 48, n. 1, p. 29-34, 2001.

KATO, E.; DAIMON, K.; TAKAHASHI, T. Decomposition Temperature of  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 5-6, p. 355-356, 1980.

KNIGHT, R.; SMITH, R. W. **Thermal spray forming of materials, Powder Metal Technologies and Applications**. Vol 7, ASM Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1146 p., 1998.

KRUMM, S. The Erlangen Geological and Mineralogical Software Collection. **Comput. Geosci.**, v. 25, n.4, p. 489-499, 1999.

KUCUK, A.; LIMA, R.S.; BERNDT, C. C. Influence of Plasma Spray Parameters on In-Flight Characteristics of ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Particles. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 4, p. 685-692, 2001.

LANDRON, C.; HENNET, L.; JENKINS, T. E.; GREAVES, G. N.; COUTURES, J. P.; SOPER, A. K. Liquid Alumina: Detailed Atomic Coordination Determined from Neutron Diffraction Data Using Empirical Potential Structure Refinement. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, n. 21, p. 4839- 4842, 2001.

LANG, S. M.; FILMORE, C. L.; MAXWELL, L. H. The System Beryllia-Alumina-Titania - Phase Relations and General Physical Properties of 3-Component Porcelains. **J. Res. U. S. Nat. Bur. Stand.**, v. 48, p. 298-312, 1952.

LEVI, C. G.; JAYARAM, V.; VALENCIA, J. J.; MEHRABIAN, R. Phase Selection in Electrohydrodynamic Atomization of Alumina. **J. Mater. Res.**, v. 3, n. 5, p. 969-983, 1988.

LEVIN, I; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.

LI, L.; KHARAS, B.; ZHANG, H.; SAMPATH, S. Suppression of Crystallization During High Velocity Impact Quenching of Alumina Droplets: Observations and Characterization. **Mat. Sci. Eng. A-Struct.**, v. 456, n. 1-2, p. 35-42, 2007.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. ARTLIBER, 148 p., 2001.

LODZIANA, Z.; NORSKOV, J.K.; STOLTZE, P. The Stability of the Hydroxylated (0001) Surface of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 24, p. 11179-11188, 2003.

MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. **Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data**. SPRINGER VERLAG NY, 1120 p., 2005.

MCHALE, J. M.; AUROUX, A.; PERROTTA, A. J.; NAVROTSKY, A. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. **Science**, v. 277, n. 8, p. 788-791, 1997.

MEYER, H. Über das Schmelzen Von Pulvern im Plasmastrahl, Ber. Dtssch. Keram. Ges., v. 41, n. 2, 1964.

NAGANO, M; NAGASHIMA, S; MAEDA, H; KATO, A. Sintering Behavior of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  Base Ceramics and their Thermal Properties. **Ceram. Int.**, v. 25, n. 8, p. 681-687, 1999.

NAVROTSKY, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. **Geochem. Trans.**, v. 4, n.6, p. 34–37, 2003.

PATIL, K. C.; HEGDE, M. S.; RATTAN, T.; ARUNA, S. T.; **Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications**. 1. ed. WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, 364 p., 2008.

POGREBNIYAK, A. D.; TYURIN, Y. N.; IVANOV, Y. F.; KOBZEV, A. P.; KUL'MENT'EVA, O. P.; IL'YASHENKO, M. I. Preparation and Investigation of the Structure and Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Plasma-Detonation Coatings. **Tech. Phys. Lett.**, v. 26, n. 11, p. 960–963, 2000.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. NELSON THORNES, 528 p., 2000.

RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F.; ELDER, S. H.; ZABAN, A.; BORSE, P. H.; KULKARNI, S. K.; DORAN, G. S.; WHITFIELD, H. J. Energetics of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . **PNAS**, v. 99, suppl. 2, p. 6476-6481, 2002.

ROUTSCHKA, G. **Pocket Manual Refractory Materials: Basics - Structures - Properties**. 2 ed. VULKAN-VERLAG ESSEN, 512 p, 2007.

ROUTSCHKA, G.; WUTHNOW, H. **Pocket Manual Refractory Materials: Design, Properties and Testing**. 3. ed. MCGRAW-HILL EDUCATION, 646 p, 2008.

SHANMUGAVELAYUTHAM, G.; SELVARAJAN, V.; THIYAGARAJAN, T. K.; PADMANABHAN, P. V. A.; SREEKUMAR, K. P.; SATPUTE, R. U. In-Flight Particle Behaviour and its Effect on Co-Spraying of Alumina-Titania. **Curr. Appl. Phys.**, v. 6, n. 1, p. 41-47, 2006.

STAHR, C. C.; SAARO, S.; BERGER, L. -M.; DUBSKY, J.; NEUFUSS, K.; HERRMANN, M. J. Dependence of the Stabilization of  $\alpha$ -Alumina on the Spray Process. **J. Therm. Spray Tech.**, v. 16, n. 5-6, p. 822-830, 2007.

STANCIU, L.; GROZA, J. R.; STOICA, L.; PLAPCIANU, C. Influence of Powder Precursors on Reaction Sintering of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . **Scr. Mater.**, v. 50, n. 9, p. 1259-1262, 2004.

THOMAS, H. A. J.; STEVENS, R. Aluminum Titanate - A Literature Review. Part 1: Microcracking Phenomena. **Br Ceram Trans J**, v. 88; p. 144-151, 1989.

TSETSEKOU, A. A Comparison Study of Tialite Ceramics Doped with various Oxide Materials and Tialite-Mullite Composites: Microstructural, Thermal And Mechanical Properties. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, n. 4, p. 335-348, 2005.

TUCKER JR, R. C. **Thermal spray coatings, Surface Engineering**, Volume 5, ASM Handbook, ASM INTERNATIONAL, p 497-509, 1994.

WINEFORDNER, J. D.; ELVING, P. J. **Treatise on Analytical Chemistry**, Part 1, Volume 13, Thermal Methods, WILEY-INTERSCIENCE, 1993, 432 p.

ZAHARESCU, M.; CRISAN, M.; CRISAN, D.; DRAGAN, N.; JITIANU, A.; PREDA M.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  Preparation Starting with Reactive Powders Obtained by Sol-Gel Method. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 9, p. 1257-1264, 1998.

ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **J. Mater. Chem.**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

ZHANG, J.; CHEN, H.; SEKINO, T.; KIM, S.H.; LEE, S.W. Residual Stress Determination in Plasma Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. **J. Ceram. Proc. Res.**, v. 9, n. 3, p. 317-320, 2008.

ZOIS, D.; LEKATOU, A.; VARDAVOULIAS, M.; PANAGIOTOPOULOS, I.; VAZDIRVANIDIS, A. A Comparative Microstructural Investigation of Nanostructured and Conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Deposited by Plasma Spraying. **J. Therm. Spray Technol.**, v. 17, n. 5-6, p. 887-894, 2008.