



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

“Preparação de Whiskers de Mulita Proveniente do Topázio Natural em Condições Controladas para Aplicações em Materiais Compósitos”

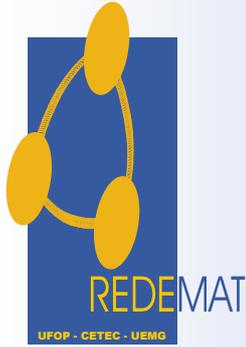


Autor: Renato Reis Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni



Outubro de 2014



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Renato Reis Monteiro

Preparação de Whiskers de Mulita Proveniente do Topázio
Natural em Condições Controladas para Aplicações em Materiais
Compósitos

Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Ouro Preto, Outubro de 2014.

M775p

Monteiro, Renato Reis.

Preparação de whiskers de mulita proveniente do topázio natural em condições controladas para aplicações em materiais compósitos [manuscrito] / Renato Reis Monteiro. - 2014. 141f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Sabioni Antônio Claret Soares.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Redemat. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração Análise e Seleção de Materiais.

1. Topázio - Teses. 2. Mulita - Teses. 3. Terras raras - Teses. 4. Materiais compostos - Teses. I. Sabioni, Antônio Claret Soares. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 666.762.14:553.84

DEDICATÓRIA

A minha esposa Cristina e a minha filha Gabriela

O que for a profundezza do teu ser, assim será teu desejo.

O que for teu desejo, assim será tua vontade.

O que for a tua vontade, assim serão os teus atos.

O que forem os teus atos, assim será teu destino.

Brihadaranyaka Upanishad IV, 4.5

AGRADECIMENTOS

Agradeço – primeiro, a Deus por mais um objetivo alcançado.

À reitora profa. Dra. Adélia Maria Carvalho de Melo Pinheiro e ao vice-reitor prof. Dr. Evandro Senna Freire da Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC – pela política de incentivo e de ajuda à pós-graduação.

Aos professores dos cursos de Engenharia da UESC, que mesmo enfrentando dificuldades em cargas horárias excessivas, tornaram possível o meu afastamento temporário.

Ao prof. Dr. Antônio Claret S. Sabioni pela amizade e sábia orientação dada no desenvolvimento deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

A REDEMAT-UFOP pelo apoio técnico.

Aos professores Geraldo Magela da Costa (Laboratório de Difração de Raios X - DEQUI-ICEB-UFOP), Jorge Luiz Humberto (Laboratório de Química Orgânica e Carboidratos – DEQUI-ICEB-UFOP), Rosa Malena (Laboratório de Sistemas Particulados - DEMIN-UFOP). Sempre atenciosos e dedicados, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho na parte de preparação e caracterização. Têm comigo o meu mais alto apreço e, em especial, o prof. Geraldo Magela, que sempre, quando solicitado, dava-me uma atenção especial.

Ao Ney Pinheiro Sampaio do NanoLab – REDEMAT, que, sempre alegre e prestativo, tirava as inúmeras micrografias MEV que solicitava. O meu muito obrigado pelo seu profissionalismo e ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Difusão em Materiais (DEFIS-ICEB-UFOP), João Nepomuceno Veiga de Souza, Roberto Paulo Barbosa Ramos, Emiliane Advíncula Malheiros e Viviane Maciel de Almeida, pela amizade e bons momentos que passamos juntos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 A MULITA	5
3.1.1 Estrutura da mulita	6
3.1.1.1 Fórmula química da mulita	11
3.1.1.2 Parâmetro de rede da mulita	13
3.1.1.3 Concentração de Al ₂ O ₃ na mulita	14
3.1.2 Fusão incongruente da mulita	17
3.1.3 Aplicações da mulita cerâmica.....	23
3.2 SÍNTESES DA MULITA	24
3.2.1 Mulita formada por reação no estado sólido	25
3.2.2 Mulita derivada do estado líquido	26
3.2.3 Mulita derivada da solução sol-gel	27
3.2.4 Mulita produzida por meio do processo no estado de vapor.....	27
3.3 INCORPORAÇÃO DE CÁTIIONS NA MULITA	28
3.4 WHISKERS	30
3.4.1 Processo de produção de whisker	34
3.4.1.1 Formação de whisker a partir da fusão	34
3.4.1.2 Formação de whisker por reações de transporte de gás	35
3.5 O TOPÁZIO NATURAL.....	38
3.5.1 Estrutura do topázio	39
3.5.2 Composição química do topázio	40
3.5.3 Decomposição do topázio	40

3.5.4	O fluorotopázio	42
3.6	TERRAS RARAS	43
3.6.1	Propriedades das terras raras	44
3.6.2	Aplicações das terras raras	46
3.6.3	O óxido de lantânio – La_2O_3	47
3.6.4	O óxido de ítrio – Y_2O_3	48
CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL.....		50
4.1	MATERIAIS.....	50
4.2	METODOLOGIAS.....	50
4.2.1.	Elaboração das amostras.....	50
4.2.1.1	Preparação do pós de topázio incolor.....	50
4.2.1.2	Análise granulométrica do pós de topázio e dos óxidos de terras raras.....	51
4.2.1.3	Preparação das misturas dos pós.....	51
4.2.1.4	Confecção das pastilhas.....	52
4.2.2	Sinterização das pastilhas verdes.....	52
4.2.3	Processos de desagregação do whiskers formados.....	53
4.2.4	Processo de caracterização dimensionais dos whiskers.....	53
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS PASTILHAS.....	54
4.3.1	Análises Térmicas.....	54
4.3.2	Análise cristalográfica.....	54
4.3.3	Caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos de whiskers de mulita.....	54
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		55
5.1	ANÁLISES TÉRMICAS	55
5.1.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG) diferencial	55
5.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS- X.....	58
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MULITAS FORMADAS	66
5.3.1	Parâmetros de rede das mulitas	66

5.3.2	Composição química das mulitas	67
5.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS WHISKERS POR MEV.....	69
5.4.1	Micrografia MEV dos whiskers de mulita pura formados nas amostras compactadas.....	69
5.4.2	Micrografia MEV dos whiskers de mulita dopados com La ₂ O ₃ formados nas amostras compactadas.....	71
5.4.3	Micrografia MEV dos whiskers de mulita dopados com Y ₂ O ₃ formados nas amostras compactadas.....	75
5.5	A FASE VÍTREA.....	82
5.5.1	A fase vítrea formada pelas amostras dopadas com La ₂ O ₃	82
5.5.2	A fase vítrea formada pelas amostras dopadas com Y ₂ O ₃	86
5.6	CARACTERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE ASPECTOS.....	91
5.7	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS WHISKERS.....	94
5.8	DESAGREGAÇÃO DOS WHISKERS FORMADOS NO INTERIOR DAS AMOSTRAS.....	100
5.8.1	Formação de whiskers no interior da amostra e sua desagregação.....	100
5.8.2	Formação de whiskers em amostras não compactadas e sua desagregação.....	102
5.8.2.1	Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e sua desagregação.....	103
5.8.2.2	Formação de whiskers em amostra de mulita dopada não compactada e sua desagregação.....	106
5.8.3	Formação de whiskers em amostras compactadas misturadas com amido e sua desagregação.....	110
5.8.3.1	Formação de whiskers em amostra de mulita pura compactada misturada com amido e sua desagregação....	113
5.8.3.2	Formação de whiskers em amostra de mulita dopada compactada misturada com amido e sua desagregação....	114
5.8.4	Formação de whiskers em amostra não compactadas misturada com amido e sua desagregação.....	119

5.8.4.1	Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e misturada com amido.....	119
5.8.4.2	Formação de whiskers em amostra de mulita dopada não compactada e misturada com amido	121
5.8.5	Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e misturada com amido tratada a 1330°C-10min.....	124
5.9	COMPARAÇÃO ENTRE OS WHISKERS DESAGREGADOS.....	126
5.9.1	Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita pura.....	126
5.9.2	Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita dopada com La_2O_3	127
5.9.3	Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita dopada com Y_2O_3	128
5.10	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	129
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....		131
	Sugestões para futuros trabalhos	133
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		134

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
3.1 Estrutura do cristal de silimanita (Fischer and Schneider, 2005)	7
3.2 Estrutura da mulita projetada sobre o plano (001) (McConnel and Heine, 1985)	8
3.3 Representação mais detalhada da estrutura da mulita (Fischer and Schnei., 2005)	9
3.4 Estrutura da mulita projetada sobre o plano (001) (Deer <i>et al.</i> ,1982)	10
3.5 Valores da densidade de várias mulitas (Cameron, 1977a)	11
3.6 Variação dos parâmetros de rede da mulita com o aumento da concentração de Al ₂ O ₃ . (Cameron, 1977b).....	13
3.7 Variação do parâmetro “a” com várias percentagens de Al ₂ O ₃ (Hariya, 1969)	17
3.8 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando a fusão incongruente da mulita (Bowen e Greig).	18
3.9 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando a fusão incongruente da mulita e a faixa de solubilidade sólida de Al ₂ O ₃ na mulita (Shears e Archibald)	19
3.10 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando a fusão congruente da mulita e a solubilidade sólida do Al ₂ O ₃ na mulita (Toropov e Galakhov)	20
3.11 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando a fusão congruente da mulita (Aramaki e Roy)	21
3.12 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando fusão congruente e fusão incongruente (linha vermelha) (Tromel <i>et al.</i>)	21
3.13 Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ mostrando o equilíbrio estável e metaestável, com temperatura na faixa de 600 a 2100°C (Aksay e Pask)	22
3.14 Ilustrações dos whiskers do catálogo de anúncios da Shanghai Covio.....	32
3.15 Representação do topázio (Gaines et al., 1997)	39
5.1 Análise de DSC e de TG dos pós de topázio, La ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃	55
5.2 Análises de DSC e de TG dos pós de topázio dopados.....	57

5.3	Difratograma do topázio puro e das mulitas formadas a 1300°C e 1400°C-1h, devido à calcinação do topázio	59
5.4	Difratograma do Y ₂ O ₃ puro	59
5.5	Difratograma do La ₂ O ₃ puro	60
5.6	Difratograma do La ₂ O ₃ tratado a 900°C-1h	61
5.7	Difratogramas das amostras de topázio dopadas com La ₂ O ₃	61
5.8	Difratogramas das amostras de topázio dopadas com Y ₂ O ₃	62
5.9	Micrigrafia MEV dos whiskers de mulita formados na superfície da amostra Mul-1300.....	70
5.10	Micrografia MEV dos whiskers de mulita formados na superfície da amostra Mul-1400.....	71
5.11	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL3-1300.....	72
5.12	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL3-1400.....	73
5.13	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL5-1300.....	74
5.14	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL5-1400.....	75
5.15	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY3-1300.....	76
5.16	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY3-1400.....	77
5.17	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY5-1300.....	78
5.18	Micrografia MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY5-1400.....	79

5.19	Comparação geral de todos os whiskers formados, puros e dopados.....	81
5.20	Difratogramas das amostras TL5 tratadas nas temperaturas de 950°C, 1050°C, 1150°C e 1250°C durante 10min.....	83
5.21	Micrografia MEV da superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1050°C-10min.....	84
5.22	Micrografia MEV da superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1150°C-10min.....	84
5.23	Micrografia MEV dos whiskers observados na superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1250°C-10min.....	85
5.24	Difratogramas das amostras dopadas com Y ₂ O ₃ tratadas nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C durante 10min.....	86
5.25	Micrografia MEV da amostra TY5 tratada a 1100°C-10min sem compactação	87
5.26	Micrografia MEV da amostra TY5 tratada a 1200°C-10min.....	88
5.27	Micrografia MEV da amostra TY5 tratada a 1250°C-10min.....	88
5.28	Micrografia MEV da amostra TY5 tratada a 1300°C-10min.....	89
5.29	Mapa do elemento La na superfície de uma amostra TL5 tratada a 950°C-10min.....	90
5.30	Mapa do elemento La na superfície de uma amostra TY5 tratada a 1200°C-10min.....	91
5.31	Comparação da razão de aspecto das mulitas dopadas com La ₂ O ₃	93
5.32	Comparação da razão de aspecto das mulitas dopadas com Y ₂ O ₃	93
5.33	Comparação da quantidade de centros de nucleações formados nas superfícies das amostras dopadas.....	95
5.34	Whiskers observados na superfície de fratura da amostra Mul-1400.....	98
5.35	Whiskers observados na superfície de fratura da amostra TL5 – 1400.....	98
5.36	Whiskers observados na superfície de fratura da amostra TY5 – 1400.....	99
5.37	Tipos de formações de whiskers.....	101
5.38	Whiskers formados na amostra Mul.Solta-1400, pó de topázio não compactado e tratado a 1400°C–1h.....	103
5.39	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1400, pó de topázio não compactado e tratado a 1400°C–1h.....	104
5.40	Micrografia dos whiskers formados na amostra Mul.Solta-1300.....	105
5.41	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1300.....	106

5.42	Micrografia dos whiskers formados na amostra.TL5.Solta-1400.....	107
5.43	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra TL5.Solta-1400.....	107
5.44	Micrografia dos whiskers da amostra TY5.Solta-1400.....	108
5.45	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra TY5.Solta-1400.....	109
5.46	Análise de DTG e de TG das amostras misturadas com amido.....	111
5.47	Difratogramas das amostras T.Mul-1400, T.TL5-1400, T.TY5-1400.....	113
5.48	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra T.Mul-1400.....	113
5.49	Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.TL5-1400.....	115
5.50	Micrografia dos whiskers da amostra T.TY5-1400.....	115
5.51	Micrografia dos whiskers formados na superfície da amostra T.TY5-1400.....	116
5.52	Micrografia da superfície de fratura da amostra T.TY5-1400, atacada com uma solução aquosa de 15% de HF por 4h.....	117
5.53	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra T.TY5-1400.....	117
5.54	Micrografia dos whiskers da amostra T.Mul.Solta-1400.....	120
5.55	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra T.Mul.Solta-1400.....	121
5.56	Micrografia dos whiskers formados na amostra T.TL5.Solta-1400.....	122
5.57	Micrografia dos whiskers desagregados a amostra T.TL5.Solta-1400.....	122
5.58	Micrografia dos whiskers formados na amostra T.TY5.Solta-1400.....	123
5.59	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra T.TY5.Solta-1400.....	124
5.60	Micrografia dos whiskers formados na amostra T.Mul.Solta-1330.....	125
5.61	Micrografia dos whiskers desagregados da amostra T.Mul.Solta-1330.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
3.1 Configuração eletrônica, estado de oxidação e posições na estrutura da mulita dos íons dopantes Chaudhuri, (1999)	29
3.2 Tipos de whiskers produzidos pela Shanghai Covio.....	32
3.3 Índices de aproveitamento do topázio de Massangana, Rodrigues (1991).....	38
3.4 Comparação das dimensões da célula unitária e ângulos axiais entre o fluorotopázio e o topázio natural Abdel (2012).....	43
4.1 Composição em peso do topázio incolor	51
4.2 Análise granulométrica dos pós	51
4.3 Identificação das amostras	52
5.1 Parâmetros de rede, volumes e densidades das mulitas	66
5.2 Variação dos parâmetros de rede, volume e densidade entre o topázio natural e as mulitas formadas pela sua decomposição.....	67
5.3 Caracterização das mulitas formadas.....	68
5.4 Dimensões, razões de aspecto e coeficientes de variações dos whiskers formados nas superfícies das amostras compactadas.....	92
5.5 Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras não compactadas.....	109
5.6 Diferença da temperatura de mulitização entre as amostras tratadas com amido e sem amido.....	112
5.7 Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers separados, formados nas amostras compactadas e com adição de amido.....	119
5.8 Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras com adição de amido e não compactadas.....	126
5.9 Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras de mulitas puras.....	127
5.10 Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras dopadas com La_2O_3	127
5.11 Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras dopadas com Y_2O_3	128

5.12	Comparação das dimensões e das razões de aspectos de vários whiskers de mulita obtidos por diferentes processos de sínteses da mulita.....	130
------	--	-----

RESUMO

Whiskers são fibras cerâmicas com elevado grau de perfeição cristalina e com resistências próximas à teórica. Possuem uma característica denominada razão de aspecto – razão entre o comprimento e a espessura – que, quanto maior for esta razão, mais resistente e isento de defeitos são os whiskers. Whiskers de mulita foram obtidos pela decomposição térmica de pós de topázio natural $[Al_2SiO_4(OH_{1-x},F_x)_2]$ puros e dopados com 3 e 5% em peso de La_2O_3 e Y_2O_3 e verificados quanto ao comportamento da razão de aspecto dos whiskers formados. Na maioria das pesquisas cita os whiskers formados na superfície externa de uma amostra e pouco se declara sobre os whiskers que são formados no interior desta mesma amostra, mas quase nada se fala a respeito de como separar estes whiskers. Neste trabalho foi feito um estudo com o objetivo de obter uma maior formação de whiskers no interior das amostras e a desagregação destes whiskers para aplicações em materiais compósitos.

As amostras de pós de topázio puros e dopados com óxidos de terras raras foram inicialmente misturadas mecanicamente e, amido foi adicionado em uma parte destas amostras. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1300 e 1400°C por 1h, na forma compactada e não compactada.

A microestrutura da mulita formada foi caracterizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização das fases formadas foi realizada pela análise de difração de raios-X (DRX). Os whiskers de mulita puros e dopados apresentaram uma razão molar $Al_2O_3:SiO_2$ próxima a 2:1, rica em alumina. A adição de óxidos de terras raras reduziu a razão de aspecto e a temperatura de mulitização do topázio. Todo La_2O_3 foi incorporado pela mulita durante a decomposição térmica do topázio, mas o Y_2O_3 não foi inteiramente incorporado, uma parte formou as fases cristalinas $Y_2Si_2O_7$ e $Y_2O_{3-\delta}$, sendo $\delta = 0,33$, conforme análise de DRX.

As amostras sinterizadas sem compactação e as compactadas, mas misturadas com amido, foram as que apresentaram a maior formação interna de whiskers e também obtiveram a melhor desagregação destes whiskers. Entretanto, para as amostras dopadas com Y_2O_3 o desenvolvimento e a separação dos whiskers não foram possíveis.

Palavras-chave: Topázio, mulita, terras raras, whisker.

ABSTRACT

Whiskers are ceramic fibers with a high degree of crystalline perfection and close to the theoretical resistance. They have a feature called aspect ratio - the ratio between the length and thickness - that the higher this ratio, the more sturdy and free of defects are whiskers. Mullite whiskers were obtained by thermal decomposition of powders of natural topaz [$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}_{1-x}\text{F}_x)_2$] pure and doped with 3 and 5% by weight of La_2O_3 and Y_2O_3 , and verified the behavior of the aspect ratio of the whiskers formed. Most research speaks of whiskers formed on the external surface of a sample and says little about the whiskers that are formed within same sample, but almost no talk about how to separate these whiskers. In this work a study was done with the objective of obtaining a greater formation of whiskers within the samples and the disaggregation of these whiskers for applications in composite materials.

The samples of powders of pure and doped topaz rare earth oxides are first mixed mechanically, and starch was added to some of these samples. The samples were sintered at temperatures 1300 and 1400°C for 1h, both compacted and loosed form.

The microstructure of mullite formed was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the characterization of phase formation was performed by analyzing X-ray diffraction (XRD). The whiskers of pure and doped mullite showed a molar ratio Al_2O_3 : SiO_2 close to 2:1, rich in alumina. The addition of rare earth oxides reduced aspect ratio and the temperature of mullitization topaz. All La_2O_3 was incorporated by mullite during thermal decomposition of topaz, but Y_2O_3 was not fully incorporated into a part formed crystalline phases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{O}_{3-\delta}$, with $\delta = 0.33$, according to XRD analysis.

The samples sintered compacted and loosed, but mixed with starch, showed the most internal training whiskers and also obtained the best disaggregation of these whiskers. However, for samples doped with Y_2O_3 development and separation of whiskers was not possible.

Keywords: Topaz, mullite, rare earths, whisker.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A mulita é um aluminossilicato que tem sido extensivamente investigado nas últimas décadas, em razão das suas excelentes propriedades mecânicas, resistência ao choque térmico, resistência à fluência, baixa condutividade térmica e estabilidade a altas temperaturas (Satoshi, 2001). É o único composto, termodinamicamente, estável no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, na faixa de 70,5 a 74,0% em peso de Al_2O_3 . Nesta faixa, de acordo com a concentração molar de alumina e sílica, sua fórmula química varia de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ e, por isso, é, normalmente, denominada de mulita 3:2 ou 2:1. A mulita é utilizada como material de engenharia, para aplicações em altas temperaturas, como material poroso para fabricação de filtros, em sistemas de proteção térmica, como reforço em compósitos de matriz cerâmica, polimérica ou metálica, como material tribológico e outras aplicações.

Apesar de todas estas aplicações, a mulita é um mineral raro na natureza. Os poucos depósitos existentes são reservas pequenas, inviabilizando a exploração econômica e, em função da raridade desses depósitos, eles são protegidos por convenção internacional. Mulita foi descoberta pela primeira vez na ilha de Mull, na costa oeste da Escócia – de onde deriva seu nome – e, a princípio, pensava-se que se tratasse do mineral silimanita.

Em virtude de sua pouca ocorrência na natureza, as mulitas utilizadas nas indústrias e nos laboratórios de pesquisas são todas sintéticas e, muitas vezes, o processo de obtenção é dispendioso. Normalmente, mulita sintética obtida é a 3:2 rica em sílica (Torrecillas, 1999).

Dependendo do material utilizado na síntese da mulita, ela se cristaliza na sua grande maioria, formando grãos equiaxiais. Porém, existem alguns poucos processos que formam estruturas aciculares, tipo agulhas, denominadas de “whiskers”. Whiskers são estruturas resistentes, excelentes para impedir a propagação de trincas, quando empregadas como reforço cerâmico. Possuem várias aplicações, são de difícil obtenção e possuem custo elevado de fabricação. São monocristais micrométricos e como consequência de suas pequenas dimensões, possuem um elevado grau de perfeição

crystalina. Eles podem ser alongados elasticamente até 3%, valor alto se comparado com o menos de 0,1% para a massa cerâmica (Mitchell, 2003). Possuem uma característica denominada razão de aspecto – razão entre o comprimento e a espessura – muito grande variando de 10 a 100. Quanto maior a razão de aspecto do whisker, maior será sua resistência. Isso implica fazer a espessura tão pequena quanto possível, obtendo menos falhas que podem se propagar quando submetido a algum tipo de esforço (Akeland, 1996).

Whiskers são difíceis de produzir e de custo elevado (Zhang, 2009). Existem vários métodos para produzir whiskers de mulita e entre, alguns desses métodos envolvem processos químicos, que apresentam inconveniências para a produção em alta escala tais como, os manuseios de produtos e resíduos químicos. Um desses métodos consiste na síntese de fluorotopázio $Al_2(SiO_4)F_2$, que é um topázio $Al_2SiO_4(OH_{1-x},F_x)$ rico em flúor, em temperaturas entre 750 e 950°C (Talmy, 1990). A decomposição térmica, acima de 1200°C, do fluorotopázio sintético, tem como produto final whiskers de mulita.

Neste trabalho, é apresentado um processo alternativo para a produção de whiskers de mulita, sem processamento químico, de baixo custo, que se baseia no aproveitamento de topázio natural incolor como a matéria prima básica. O topázio incolor é abundante, em diversas regiões brasileiras e sem nenhuma aplicação específica; no uso como gema, seu valor é inexpressível. Os resíduos originários da lapidação do topázio colorido, e estes apresentam alto valor gemológico, também, podem ser usados na formação da mulita. Por meio da sua decomposição térmica, o topázio natural transforma-se em mulita, por uma via natural e, não envolve aquisições de produtos químicos. A mulita formada é de alta pureza, sem presença de fase vítrea, com a relação molar $Al_2O_3:SiO_2$ próxima a 2:1 e rica em alumina (Monteiro, 2004).

Neste processo, pó de topázio natural foi misturado, separadamente, com pós de óxidos de terras raras - La_2O_3 e Y_2O_3 . Para cada óxido foi usada a proporção de 3 e 5% em peso, que misturados ao pó de topázio, foram tratados a 1300°C e 1400°C por 1h, a fim de verificar o comportamento da razão de aspecto dos whiskers formados. A escolha das terras raras foi em decorrência das suas propriedades interessantes como alto ponto de fusão, baixa expansão térmica, além da formação de fase vítrea, quando adicionados a aluminossilicatos, o que proporciona a formação de whiskers de mulita.

Na maioria das pesquisas sobre a obtenção de whiskers, para aplicações em materiais compósitos, é reportada a formação dos whiskers na superfície das amostras.

Em poucas pesquisas aborda-se sobre os whiskers que são formados no interior de uma amostra, mas quase nada se afirma a respeito de como separar estes whiskers. A formação de whiskers, no interior de uma amostra e a separação destes whiskers são fatores primordiais para a aplicação destes whiskers em materiais compósitos. Neste trabalho, é feito um estudo com o objetivo de obter uma maior formação de whiskers no interior das amostras e a separação destes whiskers para aplicações em materiais compósitos. Para atender a este objetivo, foram adicionados 40% de amido nas amostras de pós de topázio puros e dopados com óxidos de terras raras. As amostras com e sem amido foram sinterizadas nas temperaturas de 1300 e 1400°C por 1h, na forma compactada e não compactada.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Nesta pesquisa encerram-se os seguintes objetivos:

2.1 - Objetivo Geral

Obter whiskers de mulita por um processo inovador em condições controladas para aplicações em materiais compósitos.

2.2 - Objetivos Específicos

1. Sinterizar pastilhas de pó de topázio puro e com a adição de 3 e 5% em peso de óxidos de terras raras - Y_2O_3 e La_2O_3 para a obtenção de whiskers.
2. Caracterizar as estruturas cristalinas das mulitas obtidas, pura e dopadas.
3. Analisar o comportamento das razões de aspectos dos whiskers puros e dopados.
4. Desenvolver processos para a formação do maior volume possível de whiskers no interior da pastilha sinterizada.
5. Desenvolver meios de separação dos whiskers formados nas pastilhas sinterizadas.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - A MULITA

A mulita é um aluminossilicato que tem sido, extensivamente, investigado nas últimas décadas, em razão de suas excelentes propriedades mecânicas, resistência ao choque térmico, resistência à fluência, baixa condutividade térmica e estabilidade a altas temperaturas (Satoshi, 2001). É o único composto, termodinamicamente, estável no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, na faixa 70,5 a 74,0% em peso de Al_2O_3 . Mulita metaestável na faixa de 74 a 83,6% de Al_2O_3 , entretanto, pode ser obtida (Schneider, 2006).

A mulita cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial Pbam. Esta complexa estrutura acomoda variações estequiométricas (de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), graças à presença de lacunas de oxigênio.

Em comparação com a alumina, a mulita é mais leve ($\rho_{\text{alumina-}\alpha} \approx 3,88$, $\rho_{\text{mulita}} \approx 3,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e tem menor valor de dureza ($\text{HV}_{\text{alumina}} \approx 14,7\text{GPa}$, $\text{HV}_{\text{mulita}} \approx 14\text{GPa}$). O seu coeficiente de expansão térmica é baixo ($\alpha_{\text{mulita}} = 20 - 1000\text{ }^\circ\text{C} \approx 6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$), o que melhora a resistência a choques térmicos. Sua resistência mecânica cai muito pouco quando a temperatura aumenta em comparação com a alumina a 1300°C . A maioria das mulitas cerâmicas, quando em altas temperaturas, tem uma resistência mecânica próxima à da temperatura ambiente, e algumas mulitas com segregações vítreas têm um pico de resistência em torno de 1300°C . Estas características fazem da mulita um material ideal para aplicações refratárias, particularmente quando é necessário considerar ataques por sílica ou silicatos, pois nesta situação a alumina refratária reagiria para formar mulita.

Em virtude de pouca ocorrência de mulita na natureza, a maioria dos estudos é feita por meio de mulitas sintéticas 3:2. Essas mulitas são sinterizadas a temperaturas entre 1600 a 1700°C , e como consequência, elas possuem uma fase vítrea remanescente em suas microestruturas (Torrecillas, 1999).

A fabricação de mulita sinterizada é de difícil execução. Além disso, pós de mulita não estão facilmente disponíveis no mercado. Também, os fenômenos de difusão

são lentos nestes compostos, uma característica que justifica as boas propriedades mecânicas a altas temperaturas - porque menor ocorrência de difusão significa menor fluência – mas também sinterização mais difícil. A dificuldade está em evitar presença de segregações de sílica, ao longo dos contornos de grão, o que poderia diminuir a resistência à fluência. A máxima resistência mecânica a 1300°C é função de tais segregações, aqui benéficas, porque elas aliviam as concentrações de tensões, e assim atenuam as manifestações de fragilidades (Boch, 2007).

O desenvolvimento científico e tecnológico da mulita pode ser citado, dentro de três períodos distintos, de 1924 até a atualidade. No primeiro período, as pesquisas se concentraram na caracterização estrutural da mulita, relacionando-a ao grupo de minerais da silimanita. No segundo período, que ocorreu após 1950, foram levantadas dúvidas sobre a questão da fusão incongruente da mulita, relatada por Bowen e Greig em 1924, abrindo o caminho para uma série de estudos sobre o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. No terceiro período, que teve seu início em meados da década de 1970, foi dada ênfase ao desenvolvimento da mulita como um material a ser utilizado como cerâmica avançada, para aplicações estruturais, ópticas e eletrônicas (Aksay et al., 1991; Herculano, 2007). Uma breve revisão do desenvolvimento científico e tecnológico da mulita dentro destes três períodos é descrita abaixo.

3.1.1 - Estrutura da mulita

A estrutura cristalina da mulita é muito parecida com a estrutura da silimanita, mas a sua massa específica é menor que a da silimanita que varia de 3,23 a 3,27g.cm⁻³. A fórmula química da silimanita é Al_2SiO_5 , ou $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ e possui duas fases polimorfas que são a cianita e a andaluzita.

A silimanita pertence ao sistema ortorrômbico e ao grupo espacial Pbnm, $Z = 4$, com parâmetros de rede $a = 0,748\text{nm}$, $b = 0,767\text{nm}$, $c = 0,577\text{nm}$. A estrutura da silimanita consiste de alumínio em coordenação seis com oxigênio, formando cadeias de sítios octaédricos AlO_6 paralelos ao eixo cristalográfico "c", compartilhando arestas com outros octaédricos vizinhos. A ligação lateral entre as cadeias octaédricas é feita por uma cadeia de sítios tetraédricos. Estes sítios formam uma dupla cadeia tetraédrica, paralelas ao eixo "c", alternando Al e Si em cada sítio (Al, Si) O_4 . Na silimanita, metade dos átomos de Al está em coordenação octaédrica e metade em coordenação tetraédrica, Figura 3.1.

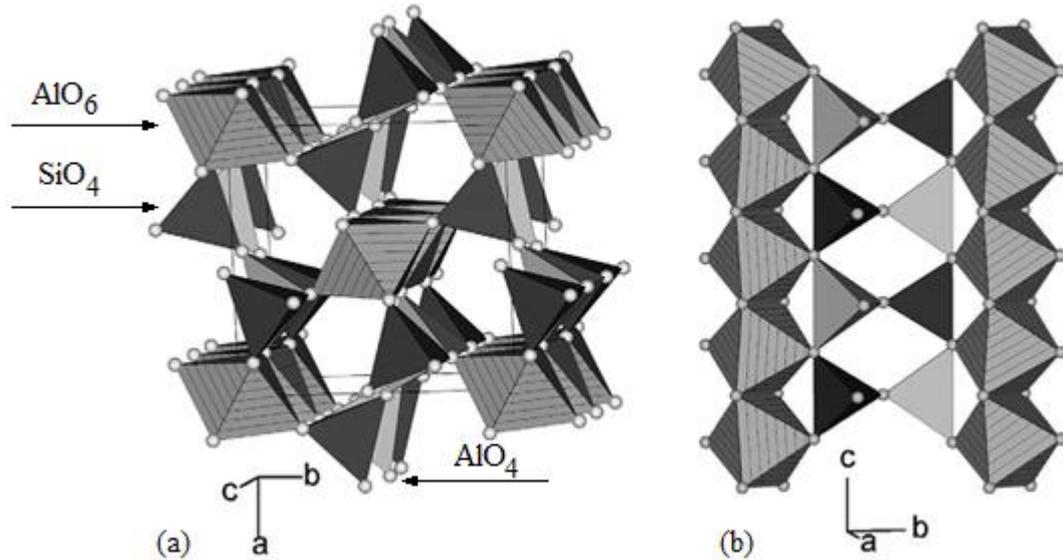
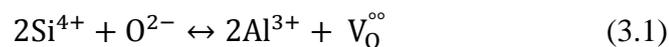


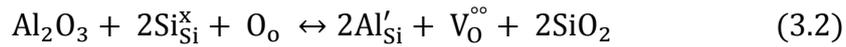
Fig. 3.1 - Estrutura do cristal de silimanita (a) projeção do eixo c (b) projeção do eixo a. (Fischer and Schneider, 2005).

A estrutura da mulita pode ser derivada com base na silimanita, pela substituição de átomos de Si pelo Al, em alguns sítios tetraédricos e remoção de alguns átomos de O para compensar a mudança na carga positiva. A mulita pode ser considerada como uma fase desordenada, intermediária entre duas fases ordenadas, silimanita e andalusita, (Al_2SiO_5 ou $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$). A mulita tem um defeito estrutural e pode ser considerada como uma silimanita desordenada, em que 19% dos oxigênios (O_c) em ligações nos sítios tetraédricos estão ausentes. Por causa dessa "desordem", a dimensão do parâmetro reticular c da mulita é a metade do parâmetro reticular c da silimanita. A mulita pertence ao sistema ortorrômbico e ao grupo espacial Pbam , $Z = 2$ com parâmetros de rede $a = 0,754\text{nm}$, $b = 0,769\text{nm}$, $c = 0,289\text{nm}$ (Deer, 1982; Cameron, 1977a)

A estrutura da mulita consiste na substituição de Si^{4+} pelo Al^{3+} . A cada dois silícios substituídos por dois alumínio, uma lacuna de oxigênio é produzida para manter o equilíbrio das cargas. A estabilidade da mulita depende da capacidade de acomodar lacunas de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$), que é descrito pela reação dada pela seguinte expressão (Angel e Prewitt, 1986):



ou, de acordo com a notação de Kroger-Vink:



em que V_0^{oo} é uma lacuna de oxigênio ionizada duas vezes positivamente.

MacConnell e Heine (1985) representaram a estrutura da mulita projetada sobre o plano (001) em que aparece a lacuna de oxigênio, como mostra a Figura 3.2. Os sítios octaédricos e tetraédricos são paralelos ao eixo c. Os oxigênios dos sítios tetraédricos foram omitidos para melhor visualização, mas uma visualização mais detalhada é mostrada na Figura 3.3.

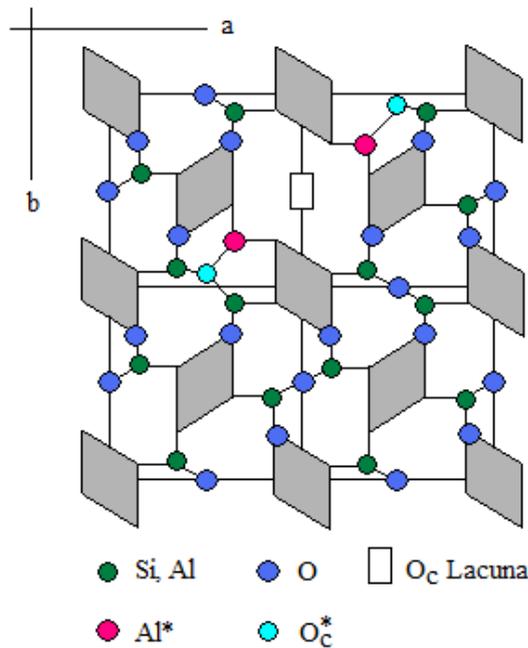


Fig.3.2 - Estrutura da mulita projetada sobre o plano (001) (McConnell and Heine, 1985).

Sendo possível derivar a estrutura da mulita, com base na silimanita pela operação de substituição $\text{O}^{2-} + 2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$, alguns íons de oxigênio devem ser removidos da estrutura. É do sítio O_C que esses oxigênios são removidos. Os dois cátions, em sítios tetraédricos adjacentes (T), ficam coordenados por somente três átomos de oxigênio e por isso deslocam-se para a posição T^* . O sítio adjacente O_C fica coordenado pelos três cátions tetraédricos, o oxigênio, é então, deslocado para fora do seu centro de simetria na direção do sítio T^* . Este novo sítio de oxigênio é designado por O_C^* na Figura 3.2, Figura 3.3 e Figura 3.4 (Padlewski *et al.*, 1992).

Se o comprimento da ligação Si/Al - O_{c^*} for de 1,73 a 1,78Å, a ocupação do sítio tetraédrico será feita pelo alumínio, mas se o comprimento for de 1,67Å, a ocupação do sítio será feita pelo silício. Na silimanita, a distância da ligação Al-O nos sítios octaédricos é de 1,91Å e nos sítios tetraédricos é de 1,77Å e a distribuição de Al e Si nos sítios tetraédricos não é aleatória.

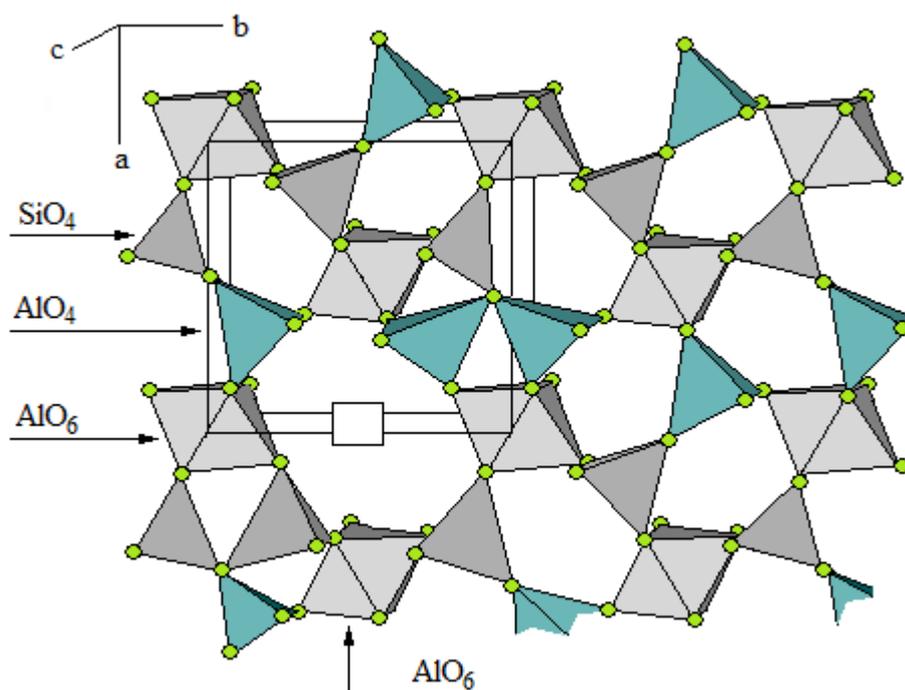


Fig. 3.3 - Representação mais detalhada da estrutura da mulita, o quadrado representa a lacuna de oxigênio (Fischer and Schneider, 2005).

Na distribuição de Al e Si entre os sítios T e T* na mulita, existe um consenso geral de que o sítio T* é mais rico em Al do que em Si. Entretanto, Sadanaga et al. (1986) consideram que esse sítio é, exclusivamente, ocupado pelo Al, mas Burnham (1962) e Durovic (1962) concluíram que é provável que uma pequena porção dos sítios T* seja ocupado pelo átomo de Si. Segundo Fischer *et al.* (1994), os sítios T podem ser ocupados por átomos de alumínio ou de silício de forma que 2,66 átomos (2,31Al + 0,35Si) ocupam esses sítios. Os sítios T* são ocupados somente por átomos de alumínio, resultando em 1,33 átomos de alumínio presentes neste sítio, o que corresponde a 1,33 átomos de oxigênio sobre o sítio O_{c^*} .

Angel e Prewitt (1986) observaram que uma pequena quantidade de átomos de Si reside no sítio T*. Mas admitiram que esse resultado pudesse ser incerto e não conclusivo em consequência da dificuldade de verificar a incorporação de pequenas

quantidades de Si, nesse sítio tetraédrico pela análise Rietveld. Segundo Burnham (1964) os sítios T* só poderiam ser ocupados por átomos de alumínio, enquanto os sítios T seriam ocupados em 50% por átomos de alumínio e 31% por átomos de silício. Em estudos mais recentes, chegou-se à conclusão de que a fração de átomos de silício e alumínio, que ocupam estas posições, (T) seria 0,375 e 0,625, respectivamente, (Schmucker *et al.*, 2005).

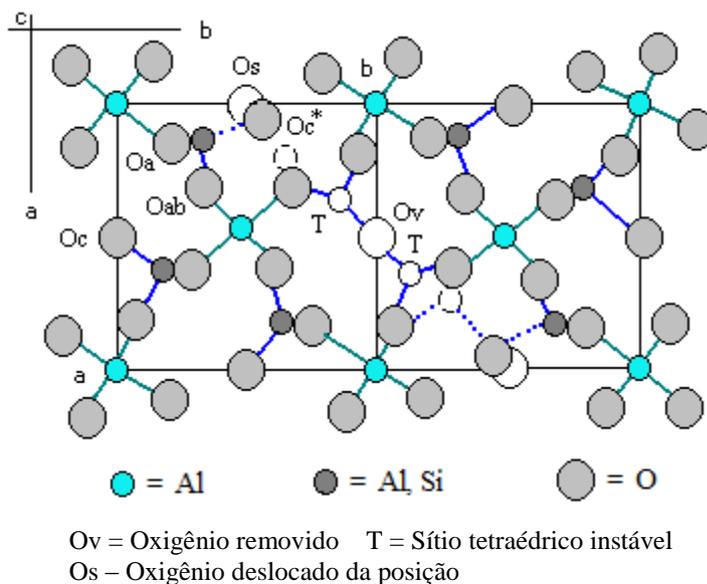


Fig. 3.4 - Estrutura da mulita projetada sobre o plano (001) (Deer *et al.*, 1982).

A estrutura da mulita tem um eixo c com cerca de 0,29nm, metade da silimanita que é de 0,577nm. A altura $Z = 1/2$ em cada célula da mulita corresponde a $Z = 1/4$ da célula da silimanita e sua estrutura assemelha-se à da silimanita. O sítio do oxigênio central (Oc) fornece a chave para o entendimento da estrutura da mulita (Cameron, 1977a).

Cameron (1977a) mediu a massa específica de diversas mulitas e concluiu que elas se ajustavam a uma curva teórica para a estrutura com $Al + Si = 6$, antes de fixar em 10 o número de átomos de oxigênio com cátions intersticiais, Figura 3.5.

Muitas mulitas, quando examinadas pela técnica de difração de raios-X em um monocristal, mostram reflexões na superestrutura, o que indica a existência de algum grau de ordenação (seja na distribuição de Si, Al, ou lacunas de oxigênio ou ambos) na estrutura do cristal. Agrell e Smith (1960) introduziram a nomenclatura D e S-mulitas para reflexões difusas ou acentuadas, respectivamente.

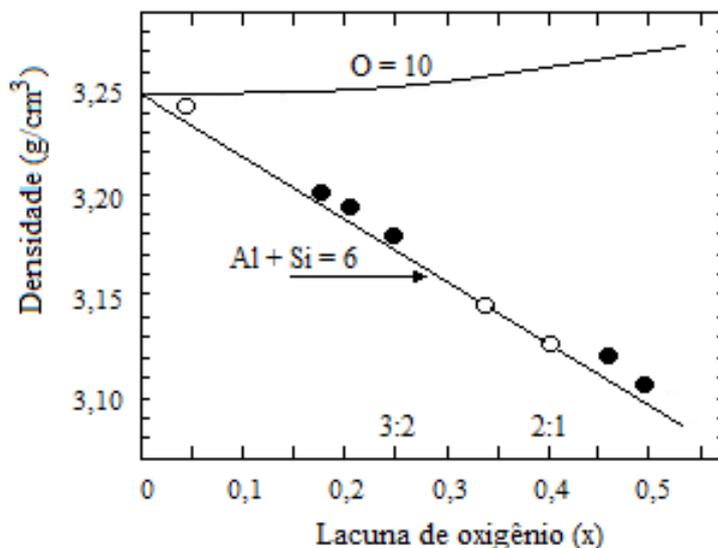


Fig. 3.5 - Valores da densidade de várias mulitas de composições diferentes, baseada na fixação do número de cátions por unidade de célula com lacunas de oxigênio (x). (●,○) determinado experimentalmente, (-) calculado (Cameron, 1977a).

3.1.1.1 - Fórmula química da mulita

Considerando que para cada dois átomos de Si^{+4} que são substituídos por dois átomos de Al^{+3} , um átomo de oxigênio é perdido, produzindo uma lacuna, para manter o equilíbrio das cargas, conforme reação $2\text{Si}^{+4} + \text{O}^{-2} \Leftrightarrow 2\text{Al}^{+3} + \text{V}_\text{o}^{\text{oo}}$. A fórmula química da mulita foi deduzida como sendo $\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{Al}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x}]^{\text{IV}}\text{O}_{10-x}$ ou $\text{Al}_{4+2x} \text{Si}_{2-2x} \text{O}_{10-x}$ (Cameron, 1977a) onde x representa o número de átomos de oxigênio perdido por célula unitária, variando em função da temperatura, numa faixa de 0,17 a 0,59, o que corresponderia a uma variação molar de 58% a 66,5% de Al_2O_3 , respectivamente. O algarismo romano VI indica átomo de alumínio em coordenação seis, e o IV, átomos de silício e alumínio em coordenação quatro. Para essa fórmula, $x = 0$ representa silimanita Al_2SiO_5 , e $x = 1$ representa alumina pura (Al_2O_3), também, denominada iota alumina, ($\text{t-Al}_2\text{O}_3$). A mulita é não estequiométrica e essa não estequiometria é ajustada pelas mudanças na concentração de lacunas de oxigênio. Para as mulitas naturais $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ os valores de x são 0,25 e 0,40, respectivamente. Quando $x < 0,20$ tem-se uma mulita rica em sílica, se $x > 0,60$ ter-se-á uma mulita rica em alumina.

O parâmetro x está relacionado com a razão Al/Si conforme a seguinte expressão:

$$x = \frac{\left[\frac{\text{Al}}{\text{Si}} - 2 \right]}{\left[\frac{\text{Al}}{\text{Si}} + 1 \right]} \quad (3.3)$$

Para os limites de solubilidades acima mencionados, os valores de Al/Si são 3 ($x = 0,25$) e 4 ($x = 0,40$). A razão Al/Si é um parâmetro útil, para descrever a composição da mulita, durante investigações por DRX e de microscopia eletrônica, uma vez que Al e Si têm pesos atômicos muito similares e seus picos na espectroscopia dispersiva de energia são efetuados de forma semelhante por fatores tais como a espessura da amostra. Mulita metaestável $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ com $x = 0,40$ é denominada de mulita fundida, uma vez que é formada por um composto que apresenta fusão, enquanto mulita com composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, com $x = 0,25$, é chamada de mulita estequiométrica ou mulita estável.

Vários pesquisadores afirmam que a mulita pode ser encontrada numa faixa de composição maior que a mencionada acima. Por exemplo, Aksay e Pask (1990) relatam uma razão Al/Si de 2,8 que é a mais baixa relação até então encontrada. Prochazka e Klug (1983) mostraram que, quando a temperatura é aumentada, ocorre uma mudança na faixa de solubilidade para maiores concentrações de alumina. Li *et al.*, (1991) relataram uma mulita metaestável com razão Al/Si igual a 6, e que precipitou Al_2O_3 durante o recozimento. Cameron (1977a) analisou mulita com razão Al/Si tão alta quanto 6,4. Descobriu, também, que, quando os seus dados experimentais foram extrapolados da mulita rica em alumina para alumina pura, as dimensões da célula unitária correspondiam às da η -alumina. Suas descobertas estão de acordo com a afirmação de Burnham (1962), de que a solução sólida da mulita, em teoria, poderia estender totalmente entre silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e alumina pura.

Durovic (1962) deu à fórmula da mulita como sendo $\text{Al}[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x \text{O}_{(11-x)/3}]$, que representa uma série de soluções sólidas de $x = 1$ (silimanita) até $x = 2$ (Al_2O_3), porém a mais amplamente usada é a fórmula de Cameron (Deer *et al.*, 1982). À medida que x aumenta, cátions de Si^{4+} são substituídos por cátions de Al^{3+} de acordo com a reação $2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \Leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{V}_\text{o}^{\text{oo}}$.

A mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ permanece no centro da série das composições derivadas da fórmula de Durovic (Deer *et al.*, 1982). Mas as mulitas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ estão situadas nos dois terminais dessas séries. A série de composições de mulita tem sido estendida por Cameron e, de acordo com sua fórmula, um composto chamado

alumina iota ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$), sintetizado por Foster (1959), existe no final da série rica em Al_2O_3 . Essa é, verdadeiramente uma mulita livre de SiO_2 . Mas no outro lado do final da série permanece como antes $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.

3.1.1.2 - Parâmetro de rede da mulita

As dimensões dos parâmetros da célula da mulita podem variar nas faixas $a = 0,753 - 0,759\text{nm}$, $b = 0,767 - 0,773\text{nm}$ e $c = 0,288 - 0,290\text{nm}$, dependendo da concentração molar de Al_2O_3 . A adição de alumina na mulita leva à expansão dimensional dos parâmetros a e b , mas não de c . O parâmetro a aumenta, linearmente, de $a = 0,754\text{nm}$, para a mulita sinterizada 3:2, chamada de "ideal", ($x = 0,25$), para $a = 0,757\text{nm}$ para a mulita 2:1 fundida, ($x = 0,4$). Ao longo dessa composição, os parâmetros c e b , também, variam, sistematicamente, porém mais suavemente quando comparados aos valores da Figura 3.6. A mulita 3:2 possui os parâmetros $a = 0,754$; $b = 0,768$; $c = 0,288\text{nm}$, e a mulita 2:1 apresenta $a = 0,757$; $b = 0,769$; $c = 0,289\text{nm}$ (Deer *et al.*, 1980).

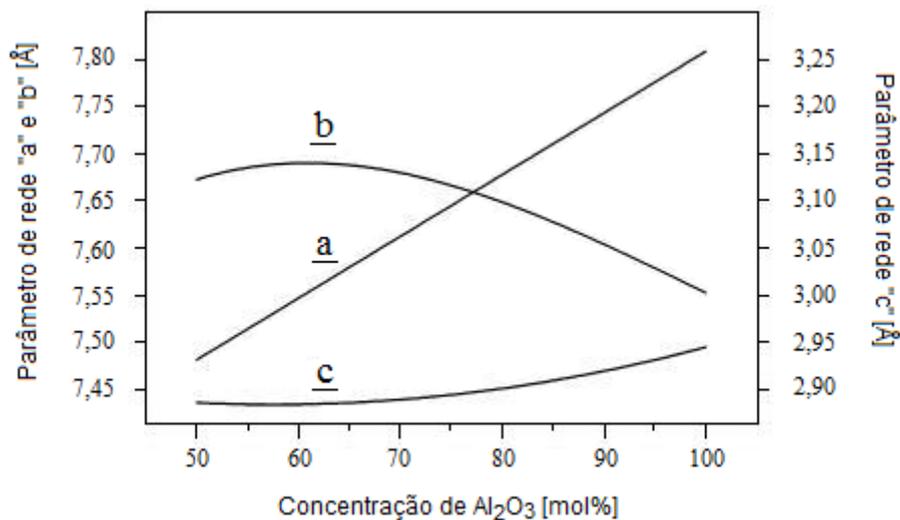


Fig. 3.6 - Variação dos parâmetros a , b e c da mulita, com o aumento da concentração de Al_2O_3 (Cameron, 1977b).

Embora os parâmetros a e b mudem linearmente com a composição (e por isso com a temperatura enquanto ocorre a cristalização dos precursores), o valor e a variação do parâmetro c depende da temperatura de formação inicial. Cristais de mulita de uma dada composição, formados à temperaturas abaixo 1200°C , têm o parâmetro c

aproximadamente, 0,0005nm menor que dos cristais de mulita de mesma composição aquecidos acima de 1200°C (Okada, 1987, 1989).

Um composto com $a = b$, observado inicialmente em 1961, foi designado como mulita tetragonal. Nesse caso, $a = b \approx 0,766\text{nm}$ e $x = 0,67$, o que corresponde a uma concentração de 79% molar de Al_2O_3 . Entretanto, é improvável que a distinção dessa fase tetragonal da mulita realmente exista, pois isto requereria um completo rearranjo das posições dos átomos para atingir a simetria tetragonal de uma composição onde $a = b$. A mulita pertence ao sistema ortorrômbico e para $a = b$ poderia ser designada como uma fase "pseudotetragonal".

Embora denominado pseudotetragonal, existe uma diferença sutil entre a pseudotetragonal e ortorrômbica. Esta distinção pode ser observada por um exame minucioso na extensão da separação entre os picos (120) e (210), aproximadamente, a $26^\circ - 2\theta$, (usando radiação $\text{CuK}\alpha$). Quando inicialmente formado, os dois picos se sobrepõem para a pseudotetragonal, e, quando a temperatura de recozimento aumenta, os picos se dividem, gradualmente, tornando-se mais distintos ($d_{120} = 3,428\text{\AA}$, $d_{210} = 3,390\text{\AA}$) (Li, 1991a). Esta modificação estrutural com o aumento da temperatura foi interpretada com sendo a incorporação de SiO_2 na estrutura da mulita, resultando na redução do parâmetro reticular "a" (Okada, 1987).

O parâmetro a e a concentração molar de Al_2O_3 aumentam linearmente com o aumento do valor de x . Com base nos mínimos quadrados, para ajustar os dados de Cameron, uma relação entre o parâmetro a (em \AA) do reticulado da mulita e a fração molar (M) de alumina na mulita, foi estabelecida pela seguinte equação (Gerardin *et al.*, 1994).

$$a = 7,2232 + 0,537M_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3.4)$$

3.1.1.3 - Concentração de Al_2O_3 na mulita

Fischer *et al.* (1996) fizeram uma relação linear entre o parâmetro de rede a e a concentração molar da alumina. Considerando a regressão linear, obtiveram a seguinte equação da reta que relacionam o parâmetro de rede a com a concentração molar de alumina.

$$a = Am + B = 0,00692 \cdot m + 7,124 \quad (3.4)$$

ou

$$m = 144,5 \cdot a - 1029,5 \quad (3.5)$$

em que m é a percentagem molar de alumina, e a é o parâmetro de rede medido em Angstrom (Å), com incertezas de 0,0008 para A e 0,005 para B o que conduz a um erro de 1,5% de alumina.

A concentração molar de Al_2O_3 pode ser usada para determinar o valor de x na fórmula da composição química da mulita conforme a seguinte equação (Fischer *et al.*, 1996):

$$x = 10 - 6 \left[\frac{(m+200)}{(m+100)} \right] \quad (3.6)$$

Ban e Okada (1992) propuseram o mesmo método para estimar a composição química da mulita. Sua equação apresenta pequena diferença em relação à equação proposta por Fischer *et al.*

$$m = 144,3 \cdot a - 1028,06 \quad (3.7)$$

Verificaram, também, que as intensidades dos picos de difração para os planos (220) e (111) variam com a composição química. Apresentaram, então, um novo método para o cálculo da composição molar de alumina por meio da seguinte equação:

$$m(\%) = 41,77 \cdot \left(\frac{I_{220}}{I_{111}} \right) + 27,6 \quad (3.8)$$

em que m é a percentagem molar de Al_2O_3 e I_{220} e I_{111} são as intensidades dos picos de difração para os planos (220) e (111).

Ban e Okada (1992) deduziram, também, a densidade em função de x , que é dada pela seguinte equação:

$$d = -0,303 \cdot x + 3,247 \quad (3.9)$$

A razão Al/Si, em função de x , pode ser dada pela seguinte equação, que é igual à equação 3.3:

$$\frac{\text{Al}}{\text{Si}} = \frac{(2 + x)}{(1 - x)} \quad (3.10)$$

e a porcentagem molar de Al_2O_3 , em função de x , pode ser dada pela equação:

$$m = \frac{(2 + x)}{(4 - x)} \quad (3.11)$$

Assim, para $m = 66,7\%$ corresponde $x = 0,40$ que é a mulita 2:1, e para $m = 60,0\%$ teria $x = 0,25$ que corresponde à mulita 3:2. Mulita contendo mais que 77,3% molar de Al_2O_3 não tem sido registrada (Sales, 1996).

A determinação da concentração de Al_2O_3 na mulita pôde, então, ser realizada levando em consideração três fatores:

1. A dependência linear do parâmetro reticular a com a concentração de Al_2O_3 observada por Cameron, (1977b) e confirmada por Ban e Okada (1992).
2. A dependência linear da densidade com a composição de x assumindo um número constante de cátions de $\text{Al} + \text{Si} = 6$ por célula unitária (Cameron, 1977b).
3. A dependência linear da proporção das intensidades dos picos de difração dos planos (220) e (111) com a concentração de Al_2O_3 com composição química em x , (Ban e Okada, 1992).

É importante conhecer o valor do parâmetro a , pois ele nos dá uma ideia do tipo de mulita que se está trabalhando, 3:2 ou 2:1. Na Figura 3.7 mostra-se, resumidamente, a variação do parâmetro a desde a silimanita até a mulita 2:1.

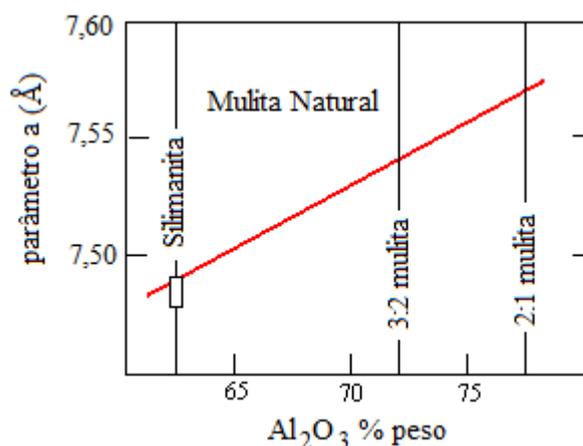


Fig. 3.7 - Variação do parâmetro a com várias percentagens de Al_2O_3 (Hariya, 1969).

3.1.2 - Fusão incongruente da mulita

O ponto de fusão da mulita é alto, acima de 1800°C , sendo que valores de até 1900°C já foram encontrados. A incerteza decorre do fato de mulita apresentar fusão congruente em alguns casos, fusão incongruente em outros casos e, às vezes, em ambos os casos.

A fusão de um composto sólido, com duas fases distintas, originando uma fase líquida de sua própria composição, é chamada de fusão congruente. Já a fusão de um sólido, formando uma nova fase sólida, com uma nova fase líquida, sendo cada fase com composições diferentes do sólido que as originou, é chamada de fusão incongruente (Chaudhuri, 1987).

No sistema aluminossilicato, se a mulita funde congruente, uma fase líquida de composição igual a da mulita é obtida. Quando a fusão da mulita é incongruente, obtém-se uma fase líquida e uma fase sólida (coríndon ou Al_2O_3 - α), ambas as fases com composições diferentes da mulita. A presença ou ausência de coríndon no sistema vai dizer se houve uma fusão incongruente ou uma fusão congruente (Chaudhuri, 1987).

Shepherd, Rankin e Wright (1909) desenvolveram o primeiro diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 , mas não conseguiram identificar a fase mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Somente em 1924, Bowen e Greig (1924), inequivocamente, estabeleceram a mulita como sendo uma fase nova que não ocorre na natureza e é distintamente diferente da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) que é um mineral natural. Eles

refizeram o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e acreditaram que a mulita tinha fusão incongruente, Figura 3.8.

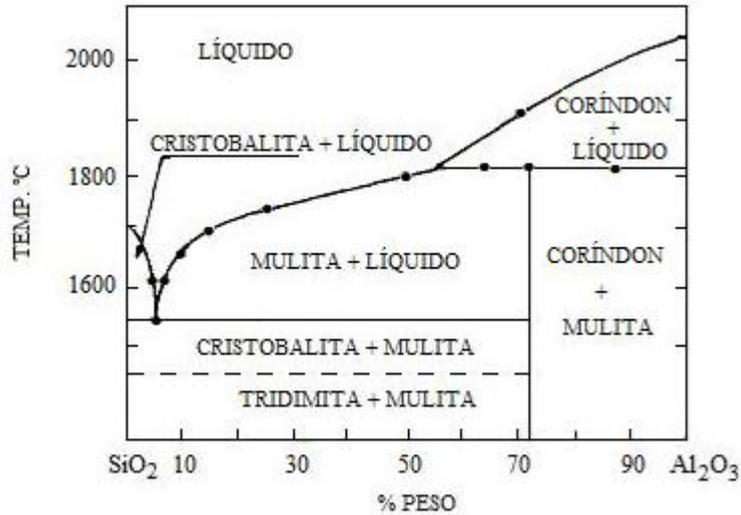


Fig. 3.8 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando a fusão incongruente da mulita (conforme Bowen e Greig, 1924).

Neste diagrama, a mulita tem uma composição fixa de 71,8% Al_2O_3 e fórmula química $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. Entretanto, mulita com alta concentração de Al_2O_3 (75%) foi obtida por Ponsjak e Greig (1933) por moagem repetida e aquecimento da mistura entre 1700-1750°C. A existência de três variedades de mulita, (α , β e δ) foram inicialmente estabelecidas por Rooksby e Partridge. Eles mostraram que mulita- β ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) era uma solução sólida de Al_2O_3 em mulita- α ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) e continha 78% Al_2O_3 . Isto levou Shears e Archibald, (1954), a reexaminarem o diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Chaudhuri, 1987).

Shears e Archibald confirmaram a fusão incongruente da mulita, mas deixaram a possibilidade para que ocorra uma fusão congruente também. Assim, um intervalo de solubilidade sólida entre 72 a 78%, em peso de Al_2O_3 na região de composição da mulita, foi incorporado neste diagrama, que é quase idêntico ao de Bowen e Greig, Figura 3.9.

Toropov e Galakhov (1951) estudaram as relações de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Durante as operações a altas temperaturas por volta de 1900°C, uma película de tungstênio metálico foi depositada sobre a mistura $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ que a protegeu e impediu a evaporação de óxidos.

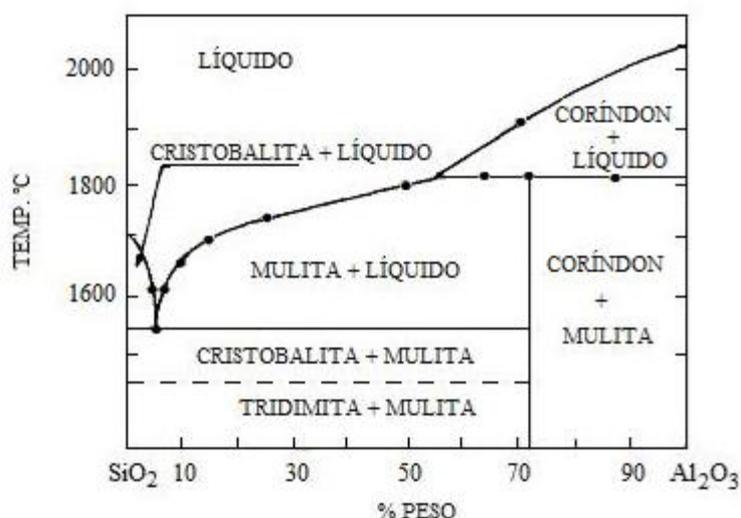


Fig. 3.9 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando a fusão incongruente da mulita e a faixa de solubilidade sólida de Al_2O_3 na mulita (conforme Shears e Archibald, 1954).

Eles estudaram três misturas de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ de composição 3:2. Uma foi diretamente fundida em um forno a arco, a segunda foi queimada a 1890°C por 10min totalmente coberta por uma película de tungstênio e a terceira foi tratada em condições semelhantes à segunda, mas, parcialmente, coberta pelo tungstênio. A análise química indicou que o terceiro produto era muito mais deficiente em SiO_2 em relação à mistura inicial, mas os outros dois produtos mantinham as mesmas quantidades iniciais de SiO_2 . No caso do terceiro produto, houve uma evaporação da sílica na parte da mistura que ficou, parcialmente, exposta. Neste produto, também, foi encontrado coríndon, que foi, obviamente, a quantidade de Al_2O_3 em excesso da 3:2 estequiométrica. O aparecimento de coríndon, em virtude da volatilização do SiO_2 levou à falsa impressão de que a mulita se decompôs incongruente.

No diagrama de fases apresentado por Toropov e Galakhov, Figura 3.10, a mulita passa a ter uma fusão congruente, com uma faixa de solução sólida entre 72 a 78% em peso de Al_2O_3 . Um eutético no lado de alta concentração de Al_2O_3 no diagrama foi observado, isto é, a mulita fundia por volta de 1810°C a um líquido de sua própria composição, mas não para a composição do coríndon.

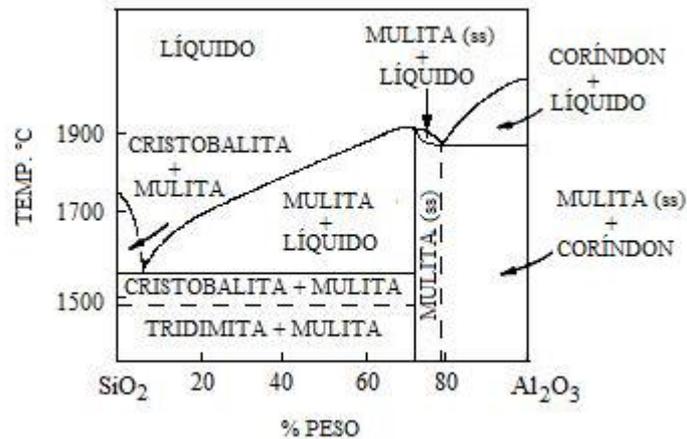


Fig. 3.10 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando a fusão congruente da mulita e a solubilidade sólida do Al_2O_3 na mulita (conforme Toropov e Galakhov, 1951).

Aramaki e Roy (1962) obtiveram um dispositivo totalmente selado para colocar uma mistura $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ no forno, evitando, assim, a volatilização do SiO_2 com base na mistura observada nos experimentos de Bowen e Greig e também evitando a contaminação da mistura por tungstênio como mostrado nos experimentos de Toropov e Galakhov. A mistura, contendo 60% molar de Al_2O_3 (composição 3:2), 63% molar de Al_2O_3 e 67% molar de Al_2O_3 (composição 2:1) foram fundidas a 1855°C e, também, a 1858°C para deixar os líquidos homogêneos. No resfriamento dos líquidos, mulita foi identificada como sendo a única fase, mas nenhum grão simples de coríndon foi encontrado. No entanto, com uma carga tendo 70% molar de Al_2O_3 , tanto mulita como coríndon foram cristalizados com base no resfriamento de 1855°C e, também, a 1858°C . A Figura 3.11 é o diagrama de equilíbrio de acordo com Aramaki e Roy. O segundo eutético, entre a mulita e coríndon, confirmou que a mulita tem um ponto de fusão congruente de 1850°C .

Tromel *et al*; (1957) utilizaram SiO_2 e Al_2O_3 de altíssima pureza. A análise química, a análise de raios-x e a microscopia das amostras revelaram que mulita ou mulita e vidro foram as fases nas amostras que foram fundidas e resfriadas rapidamente, enquanto coríndon era a única fase em amostras submetidas a um longo aquecimento e resfriamento programado. Foi observado que um aumento no tempo de aquecimento e resfriamento causava a decomposição da mulita em vidro + coríndon.

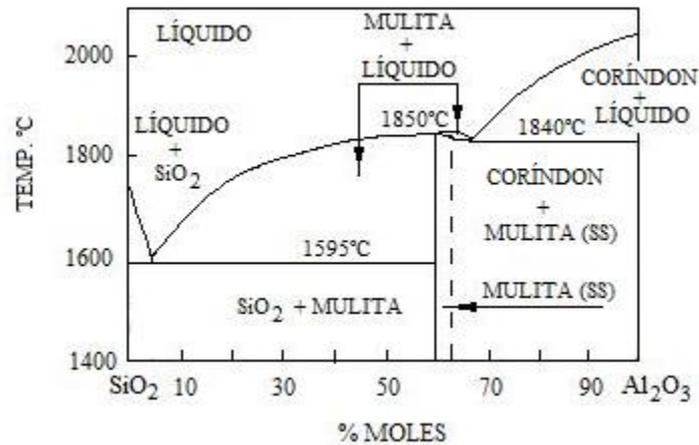


Fig. 3.11 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando a fusão congruente da mulita (conforme Aramaki e Roy, 1962).

O diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ proposto por Tromel et al, está apresentado na Figura 3.12, onde as curvas estáveis e metaestáveis estão sobrepostas.

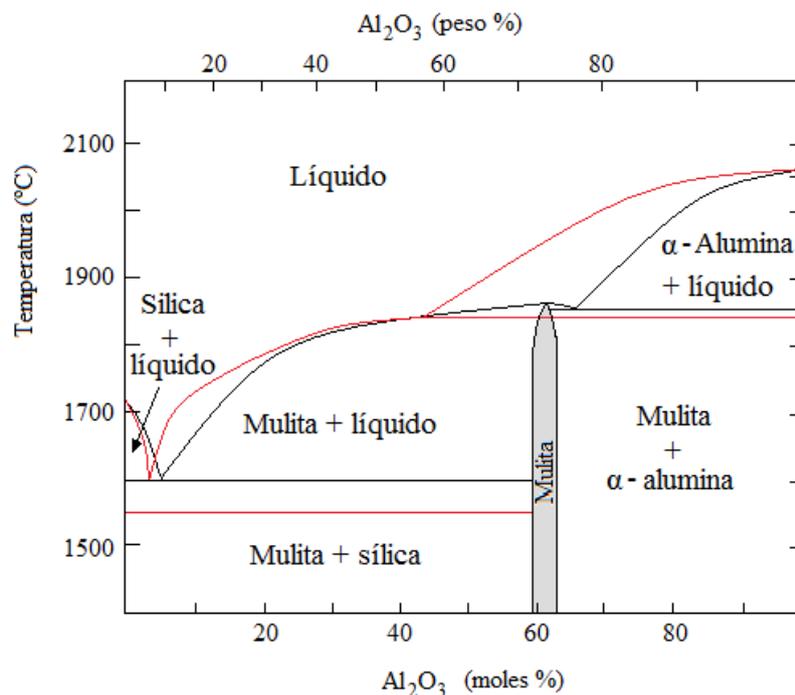


Fig. 3.12 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando fusão congruente (linha preta) e fusão incongruente (linha vermelha) (conforme Tromel et al., 1957).

Aksay e Pask (1975) aqueceram misturas de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ acima do “liquidus” da mulita a 1903°C por 15min, mas usou três taxas diferentes para o resfriamento: rápido, moderado e lento. Mulita foi identificada no resfriamento rápido, coríndon foi

encontrado no resfriamento lento, e mulita + coríndon foram encontrados no resfriamento moderado. Outros experimentos foram executados por Aksay e Pask e, de suas conclusões, elaboraram um novo diagrama de equilíbrio, indicando o comportamento da fusão estável (incongruente) e da fusão metaestável (congruente) da mulita, Figura 3.13.

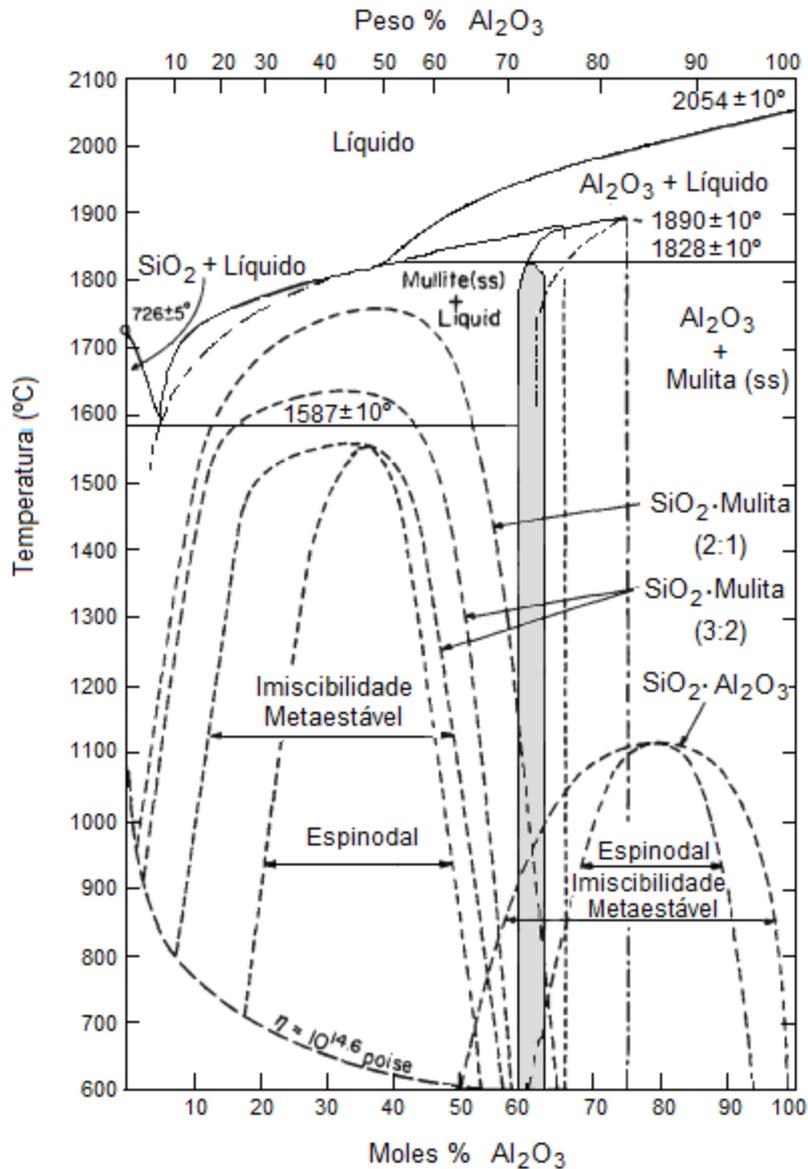


Fig. 3.13 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mostrando o equilíbrio estável e metaestável, com temperatura na faixa de 600 a 2100°C (conforme Aksay e Pask, 1975).

De todos os diagramas de equilíbrio, o de Aksay e Pask é o que indica claramente os equilíbrios estável e metaestável do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, assim, explica o comportamento da fusão incongruente e congruente da mulita (Chaudhuri, 1987).

Fatores que afetam a fabricação e uso de diversos produtos refratários podem estar relacionados com este diagrama. Eles incluem tijolos de sílica (0,2 a 1,0% de peso de Al_2O_3), produtos de argilas (35 a 50% de peso de Al_2O_3), tijolos de alta alumina (60 a 90% de peso de Al_2O_3), mulita pura fundida (72% de peso de Al_2O_3), e alumina pura fundida ou sinterizada (Kingery, 1975).

Pelas pesquisas chegou-se à conclusão de que nove fatores podem influenciar, de algum modo, a fusão congruente ou incongruente da mulita. São eles:

1. Perda de sílica, por evaporação, considerando as misturas.
2. O recipiente metálico de transporte da mistura provoca a redução da sílica e sua subsequente evaporação.
3. Impurezas na matéria prima (SiO_2 , Al_2O_3).
4. Atmosfera na câmara da mistura.
5. A taxa de aquecimento e resfriamento da mistura e da massa fundida, respectivamente.
6. Existência de equilíbrios estável e metaestável e cristais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ na massa fundida.
7. Nucleação e crescimento do coríndon ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) na massa fundida.
8. Semelhança estrutural entre a mulita e a massa fundida.

Um ou mais desses fatores pode alterar o comportamento de fusão da mulita de incongruente para congruente e vice-versa e, assim, levar à confusão.

3.1.3 - Aplicações da mulita cerâmica

Mulita é um dos principais constituintes das cerâmicas tradicionais tais como louças, porcelanas, minerais de argilas estruturais e refratárias e, também, de materiais avançados com várias aplicações novas. Isto não se aplica somente à mulita cerâmica, mas também a compostos tendo a mulita como matriz.

A mulita, em razão de suas propriedades vantajosas, - alto ponto de fusão, excelente resistência à fluência inerente à sua estrutura, ótima resistência a choque térmico, baixo coeficiente de expansão térmica, alto módulo de cisalhamento, bom isolante térmico, ótimo isolante elétrico, alta impermeabilidade gasosa e excelente

resistência à corrosão química - encontra uma aplicação muito ampla no campo da cerâmica. Algumas de suas aplicações são mencionadas abaixo.

Ela é usada na confecção de tijolos refratários e como material de engenharia para aplicações em altas temperaturas. Também, é usada nas confecções de cadinhos, sistemas de proteção térmica, tubos de termopares e trocadores de calor. Na produção de motores, máquinas de ensaios e turbina a gás, a mulita participa como material estrutural. É utilizada como material de embalagem de eletrônicos. Mulitas, opticamente, translúcidas são consideradas adequadas para janelas ópticas na faixa do espectro visível sob ataques químicos e a temperaturas elevadas. É usada como material tribológico, embora a dureza da mulita seja menor que da alumina e do carboneto de silício, ao contrário desses materiais, sua dureza degrada muito pouco até cerca de 1000°C. Por isso, componentes de mulita têm sido aplicados com sucesso como lonas de freios e guias cerâmicos. Cermet (mistura de cerâmica e metal) contendo mulita têm sido utilizados em aeronaves, em lonas de freio para transportes ferroviários rápidos e em geração de alto calor de atrito. É usada como material poroso para filtros e suportes catalisadores. As cerâmicas utilizadas para esse propósito são em forma de favo de mel feitas de cordierita. Em função da baixa resistência à corrosão da cordierita, mulita cerâmica e cerâmica de mulita com cordierita estão sendo utilizadas para produzirem uma nova geração de favo de mel cerâmico com propriedades superiores (Schneider, 2006).

3.2 - SÍNTESES DA MULITA

A mulita é rara na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas. Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente, por meio de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou com base em minerais que apresentam em suas composições estes constituintes. Quase todos esses processos resultam em uma mulita com uma fase vítrea presente e na proporção 3:2, (Boch, 2007). A síntese de mulita por técnicas “sol-gel” tem produzido mulita pura, mas a um custo elevado (Monteiro, 2003).

A síntese, para obter mulita, pode ser classificada em processos no estado sólido, processo sol-gel, processo no estado líquido ou hidrotermal e processo no estado de vapor. Para cada um desses processos, a mulita produzida recebe uma denominação

especial. A mulita, obtida pelo processo sol-gel, recebe a denominação de mulita química. Pelo processo no estado líquido, recebe o nome de mulita fundida e pelo processo no estado sólido, de mulita sínter. O termo fundido ou sínter vai depender da temperatura de aquecimento dos compostos sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3).

Na mulita sínter, o aquecimento é feito à temperatura abaixo do ponto de fusão da mistura alumina e sílica, seguida da cristalização e densificação da mulita. Na mulita fundida, o aquecimento é feito à temperatura acima do ponto de fusão da mistura de sílica e alumina, seguida de resfriamento para a cristalização da mulita. Na solução sol-gel, a sintetização ocorre por reação química, pirólise e multização.

A pureza, homogeneidade, temperatura de cristalização, densificação e propriedades da mulita são altamente dependentes do método de sínteses usado na sua obtenção (Schneider, 2006).

3.2.1 - Mulita formada por reação no estado sólido

Mulita formada por reação no estado sólido tem uma composição que depende da temperatura de obtenção. A concentração de alumina, neste caso, fica restrita a uma faixa muito pequena de 60-66mol% sendo o maior valor aquele em que começa a fusão (Deer and Zussman, 1982).

O processo no estado sólido envolve minerais naturais de aluminossilicatos e muitos outros tipos de óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos, sais inorgânicos e orgânicos de metal como alumina e precursores de sílica (Schneider, 2006).

Mulita sínter comercial é, normalmente, sintetizada de uma mistura de minerais argilosos e bauxita, hidróxido de alumínio ou alumina. A caulinita é o mineral argiloso mais usado, sendo a mulita obtida por esse processo empregada, principalmente, na indústria de refratários (Schneider, 2006).

A mulita sínter contém uma quantidade considerável de impurezas, em decorrência da qualidade da matéria prima. As impurezas, quando aquecidas, formam junto com a sílica uma fase vítrea na estrutura da mulita. Como o crescimento do cristal de mulita ocorre em fase líquida, a presença de impureza favorece o crescimento dos cristais (Schneider, 2006).

Baixas concentrações de impurezas nas matérias-primas produzem menores concentrações de fase vítrea nos contornos de grãos. Isso favorece a formação de grãos

finos. Entretanto, uma moagem prolongada da matéria prima desenvolve uma microestrutura uniforme de grãos finos (Hamano *et al.* 1988).

A mulita sinter tende a ter estequiometria 3:2 com 72% em peso ou 60% em mols de Al_2O_3 (Schneider, 2008).

3.2.2 - Mulita derivada do estado líquido

A mistura dos materiais destinados à produção da mulita é fundida às temperaturas acima de 2000°C em fornos elétricos a arco. Após fusão, os materiais são vazados em lingoteiras e resfriados até a temperatura ambiente. A matéria-prima pode ser alumina Bayer, areia de quartzo, cristal de rocha e sílica fundida. Esses materiais apresentam baixos níveis de impurezas, produzindo uma mulita de boa qualidade. Pode-se, também, usar bauxita, ou mistura de α -alumina e caulinita, produzindo uma mulita fundida de baixa qualidade.

A composição química da mulita fundida depende muito da temperatura de cristalização e da velocidade de resfriamento e, em menor grau, da composição da matéria-prima. Mulita que se cristaliza baseada em um líquido tem composições variando na faixa de 57 a 76% molar de Al_2O_3 , ($0,17 < x < 0,6$). Para uma dada taxa de resfriamento, a concentração de alumina aumenta com a temperatura, mas um resfriamento rápido de uma composição, com alta alumina, produz uma mulita, ainda, mais aluminosa. A taxa de resfriamento pode influenciar na relação alumina- α /mulita. Esse resfriamento deve ser feito de tal modo que produza o mínimo possível de fase vítrea. A composição em peso das fases de uma mulita fundida comercial comum é: mulita $> 80\%$, alumina- $\alpha < 10\%$ e fase vítrea $< 10\%$, (Deer and Zussman, 1982, Schneider, 2006).

Matérias-primas com altas concentrações de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos não podem ser toleradas para a produção de mulita comercial uma vez que os campos de estabilidade da α -alumina e sílica vítrea são ampliados à custa da mulita. A composição de fase da mulita fundida, comercialmente, para uso em produtos refratários depende da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e da adição de cátions de óxidos dopantes (Schneider, 2006).

Mulita com razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 2,2 a 3,2, consiste, principalmente, de mulita e fase vítrea. Inicialmente, a mulita é acicular, mas torna-se mais equiaxial quando a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ excede 2,7. Cristais de α -alumina começam a cristalizar quando a

razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ fica acima de 3,3. A adição de CaO, MgO, NaO, MnO, TiO_2 , ou ZrO_2 , produz uma grande quantidade de fase vítrea, uniformemente, distribuída (Schneider, 2006).

Mulita fundida tende a ter estequiometria próxima a 2:1, rica em Al_2O_3 , com 78% em peso ou 66,6% molar de Al_2O_3 (Schneider, 2008).

3.2.3 - Mulita derivada da solução sol-gel

No processo sol-gel, uma solução de composto metálico ou uma suspensão de partículas muito finas (sol) em um líquido é convertida em uma massa altamente viscosa (gel). Dois diferentes processos sol-gel podem ser distinguidos, dependendo se é usado um sol ou uma solução.

O processo sol-gel está recebendo interesse considerável de pesquisadores, entretanto, este processo com base na gelificação de suspensões é mais difundido para aplicação industrial.

Na produção de mulita por este processo, utiliza-se uma mistura em nível atômico, molecular ou nano escala dos componentes para preparar pós de mulita a baixas temperaturas. A mistura dos componentes, nesta escala, aumenta a taxa de reação encurtando a distância de difusão. A mistura dos componentes em solução pode ser acompanhada por orgânicos metálicos, sais de metais, óxidos, sóis de oxihidróxidos ou hidróxidos ou algumas combinações dos mesmos (Schneider, 2008).

Mulita química é extremamente rica em Al_2O_3 , compostos com percentagem de Al_2O_3 acima de 90% foram encontrados em sínteses com temperaturas inferiores a 1000°C (Schneider, 2008).

3.2.4 - Mulita produzida por meio do processo no estado de vapor

A produção de pó por chama (CVD – Chemical Vapor Deposition) é um processo que, também, pode ser aplicado na síntese da mulita. Cloreto de silício e cloreto de alumínio são as matérias-primas utilizadas. O cloreto de alumínio é evaporado, separadamente e transportado por gás de nitrogênio até uma zona de mistura. Nesta zona eles são aquecidos por uma chama de combustão, formada por hidrogênio-oxigênio, até a temperatura atingir 1900°C , quando, então, a temperatura começa a diminuir até 900°C . O que se obtém são pós-esféricos de mulita amorfa, com

diâmetro variando de 40 a 70nm. Por meio de técnicas similares, podem-se obter pós com diâmetro variando de 20 a 30nm (Schneider, 2006).

3.3 - INCORPORAÇÕES DE CÁTIOS NA MULITA

A mulita 3:2, obtida pela sinterização da mistura de SiO_2 e Al_2O_3 , tem uma lacuna da banda de energia de 1,43eV, enquanto a mulita 2:1, desenvolvida com base em SiO_2 , fundida e dissolvida em Al_2O_3 , tem uma banda de energia de 7,7eV. A mulita fundida 2:1 é, portanto, um bom isolante elétrico comparável ao SiO_2 e Al_2O_3 , mas a mulita sinterizada 3:2 é um condutor elétrico potencial, (Chaudhuri, 1999).

A mulita 3:2 acomoda com mais facilidade um grande número de cátions dopantes em sua estrutura do que a mulita 2:1. Os cátions dopantes formam uma solução sólida, ocupando os sítios tetraédricos ou octaédricos, ou formam aglomerados (clusters) nos canais estruturais formados pelas cadeias do grupo (AlO_6) ao longo do eixo *c*. O objetivo maior de dopar mulita é reduzir sua resistividade elétrica, ou melhorar suas propriedades físicas, tais como densidade, índice de refração e resistência à flexão (Chaudhuri, 1999).

A densidade e a resistência à flexão são aumentam quando se adiciona ZrO_2 , formando uma solução sólida contínua. A densidade bem como o índice de refração diminui quando o Al^{3+} substitui o Si^{4+} no sítio tetraédrico. Metais de transição como Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} são usados para diminuir a resistividade elétrica das mulitas. O Ti^{4+} é o que fornece os melhores resultados. (Chaudhuri, 1999).

Um estudo sistemático foi feito por Schneider (1994), para determinar o limite da solubilidade de vários íons de metais de transição, bem como a localização correspondente dos cátions na estrutura. O limite de solubilidade depende do raio e do estado de oxidação do íon do metal de transição. Cátions trivalentes com raio iônico próximo ao do Al^{3+} podem, facilmente, incorporar-se na estrutura da mulita. Cátions divalentes (M^{2+}) com raio iônico maior, antes de reagirem com a alumina, formam um espinélio metal-aluminato, MAl_2O_4 , e, então, entram na estrutura da mulita (Mazza, 2000; Salles, 1997). O espinélio, contendo íons de metal de transição, tem atraído considerável atenção em ciência dos materiais por causa de suas propriedades interessantes tais como magnética, semicondutora, catalítica, de tingimento cerâmico e refratário numa ampla faixa de temperatura e composição (Prakash, 2006).

A nucleação e crescimento, formas associadas e os tamanhos dos cristais de mulita dopada com metal de transição, são controlados pelo procedimento de síntese, temperatura de síntese e atmosfera, e pelo tipo e quantidade de metal de transição incorporado. O tamanho dos cristais de mulita, preparados tomando-se por base misturas de pó de óxidos com excesso de SiO₂ por reação de sinterização, aumenta conforme a sequência vanádio, cromo, titânio e ferro. Dentro da mesma série, as formas dos cristais de mulita mudam de pequenos grãos equiaxial a grandes grãos aciculares (Schneider, 1990).

A incorporação de íons metálicos ocorre, principalmente, na cadeia octaédrica (AlO₆) da mulita pela substituição do Al³⁺ pelo íon Mⁿ⁺. Na Tabela 3.1 mostram-se as configurações eletrônicas, estados de oxidações e posição ocupada na estrutura da mulita de alguns íons dopantes de metais de transição.

Tabela 3. 1 - Configuração eletrônica, estado de oxidação e posições na estrutura da mulita dos íons dopantes (Chaudhuri, (1999).

Íon de metal de transição	Configuração eletrônica	Posição ocupada na estrutura da mulita
Mn ²⁺	[Ar] 3d ⁵ 4s ⁰	Canal
Mn ³⁺	[Ar] 3d ⁴ 4s ⁰	Octaédrico
Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵ 4s ⁰	Octaédrico
Cr ³⁺	[Ar] 3d ³ 4s ⁰	Octaédrico e canal
Ti ⁴⁺	[Ar] 3d ⁰ 4s ⁰	Octaédrico

Três situações podem surgir na estrutura da mulita graças ao processo de substituição: a) excesso de elétrons se $n > 3$; b) déficit de elétrons se $n < 3$; c) eletroneutralidade, se $n = 3$.

Se $n = 3$ e M é um íon de metal de transição 3d com x elétrons no seu orbital d (de modo que x varie de 1 a 3 ou de 6 a 8) e que substitui o íon Al³⁺ que não tem elétrons 3d, alguns elétrons instáveis 3d permanecem na estrutura da mulita. Se $n \neq 3$ e M substitui o íon Al³⁺ sem elétron 3d de modo que o excesso de elétron ou lacunas é gerado na estrutura de mulita, x pode variar na faixa de 1 a 10.

A entrada de elétrons 3d e a formação de excessos de elétrons ou lacunas, na estrutura da mulita, em virtude de tal processo de substituição, é a principal razão, para a diminuição da resistividade elétrica das mulitas dopadas com íons de metais de transições (Chaudhuri, 1999).

3.4 - WHISKERS

Whiskers são fibras cerâmicas que possuem uma característica denominada razão de aspecto - razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra – muito grande, e o seu comprimento pode ser controlado. A razão de aspecto pode ser definida como sendo a razão entre a primeira maior dimensão principal pela segunda maior dimensão principal (Carley, 1980). Whiskers são produzidos em três formas: crescimento tipo lâ, fibras soltas e papel de feltro. O tipo lâ tem um diâmetro de 1 a 30 μ m e razão de aspecto variando na faixa de 500 a 5000. São ideais para serem usados como isolamento e, também para um revestimento de deposição de vapor sobre os whiskers. O tipo fibras soltas possuem um diâmetro maior e razão de aspecto variando na faixa de 10 a 200. São aglomerados de whiskers levemente entrelaçados. O tipo papel de feltro, os whiskers são orientados, aleatoriamente, no plano do feltro, a razão de aspecto varia de 250 a 2500 (Mitchell, 2003). A razão de aspecto dos whiskers de mulita, normalmente, não atinge valor superior a 15 (Schneider, 2006).

Whiskers são monocristais muito finos e, como consequência de suas pequenas dimensões, possuem um elevado grau de perfeição cristalina. São, teoricamente, isentos de defeitos e, portanto, possuem resistências elevadas próximas à teórica. Quando usados como elemento de reforço em compósitos cerâmicos, são excelentes para impedir a propagação de trincas (Donald, 1989). Os whiskers podem ser alongados elasticamente até 3%, sem deformação permanente, em comparação com menos de 0,1% para a massa cerâmica (Mitchell, 2003).

Whiskers são, normalmente, de formas regulares com características de cristal único, com uma razão de aspecto, relativamente, grande, enquanto grãos anisotrópicos são aqueles que têm uma razão de aspecto menor e formas mais irregulares. Por causa de sua estrutura anisotrópica, o grão de mulita tem uma forte tendência a crescer, anisotropicamente, tão logo a formação da mulita ocorra sem restrição (Kong, 2003).

Quanto maior a razão de aspecto do whisker, maior é a sua resistência. Isso implica fazer a espessura tão pequena quanto possível, resultando em uma menor área superficial, com menos falhas que podem se propagar quando submetido a algum tipo de esforço (Akland, 1996). Whiskers espessos com alta razão de aspecto, também, encontram uma ampla aplicação na fabricação de materiais compósitos, bem como para isolamento térmico e outras aplicações em ambientes de altas temperaturas.

Whiskers com 50 a 200 μm foram desenvolvidos em partículas de alumina, caracterizando que eles não são whiskers livres (Katsuki, 1996). Moyer (1994) produziu whiskers com 100 μm , mas com razão de aspecto menor que 15. Geralmente eles possuem um comprimento médio menor que 30 μm , razão de aspecto menor que 35 e com rara exceção, um comprimento de 100 μm .

Existem whiskers formados por grafita, óxido de alumínio, carboneto de silício, nitreto de silício, dentre outros. Eles são utilizados como reforço em cerâmica de alto desempenho. Estas cerâmicas são materiais com alta resistência ao desgaste, à corrosão e a altas temperaturas. Elas encontram aplicações em motores, ferramentas de corte, de afiação, de usinagem e na indústria aeroespacial. Entretanto, cerâmicas são materiais frágeis e com baixa tenacidade. Reforços com whiskers em compósitos de matriz cerâmica (CMC) são utilizados com sucesso para melhorar, principalmente, a tenacidade à fratura das cerâmicas. Apenas alguns whiskers são possíveis candidatos para o reforço de cerâmica de alto desempenho em consequência da incompatibilidade entre o whiskers e a matriz durante a sinterização a altas temperaturas. Com uma quantidade moderada de whiskers, com alto módulo elástico como aditivo, é possível melhorar a resistência à flexão e a tenacidade à fratura. Os whiskers de cerâmica são também muito usados em compósitos de matriz metálica.

Compósitos, também, podem ser feitos utilizando uma matriz cerâmica de mulita. O principal objetivo para fabricação de compósitos de mulita com whiskers é para melhorar o comportamento mecânico pelo mecanismo de deflexão de trinca e/ou pull-out (quando a ligação entre a matriz e o whisker é fraca e este é arrancado quando de uma solicitação de esforço). Whiskers de carbetto de silício é o mais adequado para formar compósito com uma matriz de mulita por ter alta resistência (Schneider, 2006).

Cerâmicas porosas de mulita preparada com whiskers de mulita são usadas como membrana de reator e filtro de partículas à alta temperatura em decorrência de sua distribuição de poros específicos (Zhang, 2009).

Mesmo com todos esses benefícios, os whiskers não são amplamente utilizados como meio de reforço, pois são extremamente caros, difíceis de produzir e, às vezes, é até impraticável incorporá-los no interior de uma matriz. O crescimento *in situ* de whiskers em uma matriz é uma forma promissora de superar esses inconvenientes (Zhang, 2009).

Uma pesquisa realizada na internet à procura de fornecedores de whiskers de mulita, para verificar o preço e as características dos whiskers comerciais, foi

encontrada apenas uma única empresa, a Shanghai Covio Industry Limited, localizada na China. Esta empresa produz 5.000t/a de vários tipos de whiskers e fibras, para diversas aplicações como plásticos reforçados com fibras, metal reforçado com fibra, cerâmica reforçada com fibra e fibras de reforços. A Figura 3.14 é uma ilustração dos whiskers de mulita fornecidos pela Shanghai Covio e na Tabela 3.2 estão informações sobre alguns tipos de whiskers produzidos e suas respectivas dimensões e preços.



Fig. 3.14 – Ilustrações do material retirado do catálogo de anúncios da Shanghai Covio.

Tabela 3.2 – Tipos de whiskers produzidos pela Shanghai Covio.

Whisker	Dimensões (μm)		Preço (US\$)
	Comprimento	Diâmetro	
CaCO_3	10 - 40	0,5 – 1,0	2000/t
B_2NiO_4	5 - 500	0,2 – 0,3	-
CaSO_4	50 - 200	1,0 – 4,0	2200/t
TiO_2	5 - 10	0,5 – 1,5	-
Sal de Magnésio	10 - 60	< 1,0	4000/t
$\text{MgCO}_3\text{nH}_2\text{O}$	20 - 200	0,1 – 5,0	1200/t
AlBO_2	5 - 30	0,5 – 1,0	130/kg
Si_3N_4	5 - 200	0,1 – 5,0	-
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	10 - 100	0,1 – 0,5	11.750/t

Contatos com a empresa Shanghai Covio sobre o preço de whiskers de mulita e suas características como a razão de aspecto dos whiskers foram realizados. A informação dada pela empresa era de que a produção de whisker de mulita, ainda, estava em testes de laboratório.

Whiskers podem ser prejudiciais à saúde. Relatórios publicados salientam que em torno de $1\mu\text{m}$ é o tamanho que leva à pneumoconiose (doenças que afetam os

pulmões), enquanto tamanho de "agulhas" maiores ou menores que 1µm provocam menos problemas à saúde (Bunsell, 1999).

A formação de mulita por meio de géis de aluminossilicatos difásicos ou de reações de sinterização de quartzo e alumina é controlada pelas reações de dissolução e precipitação, onde a fase líquida rica em SiO₂ é formada a uma certa temperatura e a alumina, então, dissolve-se nesta fase líquida. Quando a concentração de alumina atinge um valor crítico, ocorre a nucleação aleatória de mulita. A velocidade de dissolução da alumina na sílica líquida é, portanto, a taxa limitante da etapa de nucleação e crescimento do cristal de mulita. Uma vez que a fase de mulita é formada, ela aparece como whisker. A mulita tem uma grande tendência a crescer anisotropicamente se a formação de grãos é feita sem restrições, mas em uma mulita precursora consistindo de óxidos, a densificação ocorre antes da formação da mulita, que é conhecida como sinterização visco-transiente. Neste caso, é difícil para os grãos de mulita crescerem anisotropicamente e grãos equiaxiais aparecerão (Kong, 2003).

Qualquer fator que melhore a formação da fase líquida rica em SiO₂ e promova a dissolução de Al₂O₃ dentro da fase líquida será útil para reduzir a temperatura de mulitização. Com baixas temperaturas de mulitização, os grãos de mulita crescem sem ocorrência de densificação, não havendo restrições ao crescimento dos grãos. Por exemplo, a viscosidade da fase líquida, rica em sílica, pode ser diminuída por diversas ordens de magnitude por meio da adição de óxidos formadores de vidro, tal como B₂O₃, P₂O₅ e La₂O₃. Já a adição de óxidos de metais de transição aumenta a viscosidade da fase líquida. A redução na viscosidade da fase líquida é favorável à formação da mulita. Processo de formação de mulita por óxidos precursores (Al₂O₃ e SiO₂), usando moagem a alta energia em moinho de bola, reduz a temperatura de mulitização. A moagem à alta energia favorece a formação da fase líquida a temperaturas inferiores as normais. Assim, a dissolução da alumina, dentro da fase líquida, é aumentada, acelerando a formação de mulita a temperaturas menores. Em vez da formação de grãos equiaxiais, formam-se whiskers. A adição de óxidos favorece a formação de mulita, o crescimento anisotrópico e a morfologia do whisker. Em comparação com os métodos descritos na literatura, moagem à alta energia em moinho de bola é, relativamente, o processo mais fácil de obtenção de whisker de mulita (Kong, 2003).

A razão molar Al₂O₃/SiO₂ da mulita varia de 1,5 a 2. Quando esta razão é igual a 1, a mulita é rica em sílica, e quando a razão for igual a 2, a mulita é rica em alumina. A microestrutura da mulita varia de acordo com a sua razão molar Al₂O₃/SiO₂. Para uma

mulita rica em sílica, os grãos tendem a ser equiaxiais e, para mulitas ricas em alumina, os grãos tendem a ser aciculares. Um processo de síntese da mulita, com controle da razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, controla, diretamente, as propriedades mecânicas das mulitas cerâmicas (Meng, 1988).

No diagrama de fase da mulita, dado por Aksay e Pask (1975), mostra-se que a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ da mulita diminui com o aumento da temperatura de sinterização abaixo de 1350°C . Assim, uma síntese em baixas temperaturas de mulitização terá uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ maior. Okada e Otsuka (1991), também, demonstraram que a razão de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ do whisker de mulita diminui com o aumento da temperatura de queima.

No caso de crescimento do grão, que acompanha a fase líquida de sinterização, as pequenas partículas dissolvidas na fase líquida são precipitadas em grandes partículas. Uma alta razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ é necessária para formar whisker. Sendo assim, duas condições são necessárias para produzir whisker: (1) a existência de grãos com alta razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (2) a existência de fase líquida que provoca a dissolução de pequenos grãos e precipitação em grandes grãos (Meng, 1988).

3.4.1 - Processos de produção de whisker

Existem dois caminhos para produção de whisker de mulita:

1. Formação de whisker por meio da fusão.
2. Formação de whisker por reações de transporte de gás.

3.4.1.1 - Formação de whisker por meio da fusão

Whisker de mulita pode ser produzido pela queima da caulinita entre 1400 a 1600°C . As dimensões são dependentes do grau de pureza da caulinita e da temperatura de queima. O comprimento desses whiskers varia de $0,5$ a $5\mu\text{m}$ e com uma razão de aspecto entre 3 e 8 . A adição na caulinita de certos compostos químicos favorece a formação de whisker. Assim, a adição de sulfato de alumínio e amônia nonahidratada ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), e usando o fosfato de sódio dihidratado ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como formação de agentes de fluxo, produz whisker com comprimento de até $50\mu\text{m}$ a 1500°C . Enquanto o sulfato, também, serve como fonte de alumínio, o fosfato promove a

formação de uma fase vítrea secundária, onde o whisker cresce (Perera e Allot, 1985; Li *et al.* 2001).

De Souza *et al.* (2000 a, b) e Regiani *et al.* (2002) usaram géis difásicos para produzir pós com composição de 58,2% em mol de Al₂O₃ e 38,8% em mol de SiO₂ e, dopadas com 3% em mol de óxidos de terras raras (Nd₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃). Em razão da presença de óxidos de terras raras, uma fase vítrea de baixa viscosidade se desenvolveu na superfície das amostras compactas na qual os whiskers cresceram. Descobriram que espessura do whisker é independente do tempo de calcinação, enquanto o comprimento é fortemente dependente do tempo.

3.4.1.2 - Formação de whisker por reações de transporte de gás

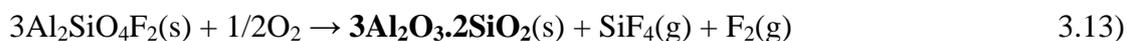
Um processo comum de formação de whisker de mulita é o das reações de transportes de gases, por meio de um composto de flúor volátil. Okada e Otsuka (1989) sintetizaram whisker de mulita pela queima de uma mistura de gel de sílica (SiO₂) e fluoreto de alumínio (AlF₃) com composição estequiométrica da massa da mulita em um recipiente hermético entre 900 e 1600°C. O comprimento desses whiskers ocorreu na faixa de 6 a 9µm com o aumento da temperatura de reação com base em 1100 a 1600°C, enquanto a razão de aspecto, simultaneamente, decresceu em torno de 25 para 10. Os whiskers produzidos abaixo de 1200°C são ricos em Al₂O₃, e acima de 1200°C tornam-se estequiométrico (cerca de 72% de massa Al₂O₃).

Um meio fácil e de baixo custo de produzir whiskers de mulita, via reações de transportes de gás, é a decomposição térmica do topázio (Al₂SiO₄(F_x,OH_{1-x})₂). Peng *et al.* (2003) produziram whiskers de mulita, utilizando areia concentrada de topázio da região de Torrington, Austrália. A análise química da areia revelou uma concentração de 96-97% em peso de topázio, 2-3% em peso de quartzo e cerca de 1% de outros minerais, incluindo micas e wolframita. Esta areia, após a moagem, foi misturada com 0,5% em peso de AlF₃. A mulita foi obtida de acordo com a reação:



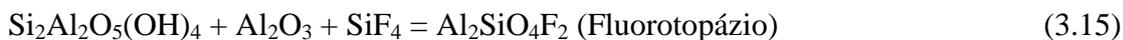
A desvantagem desse processo é que as impurezas contidas na areia contaminam os whiskers, inviabilizando-os para aplicações como reforço em materiais compósitos avançados, a menos que sejam purificados por lixiviação química.

O fluorotopázio $[Al_2(SiO_4)F_2]$ é um topázio rico em flúor, sem o íon OH, de estrutura similar ao do topázio e podem ser obtidos sinteticamente. Moyer e Hughes (1994) e Moyer e Rudolf (1994) estudaram a decomposição térmica do fluorotopázio a $1100^\circ C$ que se processa segundo a reação:



Eles consideram que os whiskers crescem em uma fase líquida. Embora a presença de um líquido intermediário possa melhorar a reação da etapa central é certamente o transporte de gás de espécies de fluoreto de alumínio e silício que favorece esta reação. A mulita formada apresentou 76% de Al_2O_3 .

A técnica de transformação do fluorotopázio em whisker de mulita por reação por transporte de gás via SiF_4 é usada pela *The Dow Chemical Company* para produzir filtros para motores a diesel. Para a formação do fluorotopázio, é usada argila caulinitica misturada com alumina na presença do gás SiF_4 , conforme a reação:



Após aquecimento subsequente o fluorotopázio se decompõe para formar endotermicamente mulita e gás SiF_4 a temperaturas entre 1000 a $1200^\circ C$. A formação e o crescimento do whisker formam uma microestrutura de cristais interligados com alta porosidade. Esta porosidade permanece, praticamente, inalterada até a temperatura de $1400-1450^\circ C$. Além disso, o tamanho do whisker pode ser controlado dependendo da matéria-prima e condições de processamento. A razão de aspecto típico permanece em torno de 20, mas o tamanho geral pode ser mudado de diâmetro de cerca de $3-50\mu m$. Assim, a microestrutura pode ser adaptada para aplicações em filtros de motores a diesel, no qual o tamanho médio dos poros é entre 15 a $20\mu m$.

Pyzik (2008) analisou o método da *Dow Chemical* usando as mesmas matérias-primas e fazendo a sinterização sem e com o gás SiF_4 por três vias diferentes. No primeiro caso, as amostras foram aquecidas em fluxo de ar a 1100 e a $1500^\circ C$. A $1100^\circ C$ houve a formação de 20% de mulita e a $1500^\circ C$ houve a formação completa em mulita. Entretanto, em nenhuma delas houve a formação de grãos aciculares. No segundo caso, a amostra foi aquecida em fluxo de nitrogênio até $1100^\circ C$. A esta temperatura, o SiF_4 foi introduzido no sistema a 500torr e mantido por 30min . A

amostra evidenciou múltiplos grãos minúsculos crescendo no interior da parede e, na superfície, o crescimento de agulhas. O diâmetro da maior parte das agulhas na superfície ficou abaixo de $0,1\mu\text{m}$ e a razão de aspecto bem acima de 500. A presença do SiF_4 não foi muito eficiente na formação de grandes agulhas de mulita, mas a taxa de conversão em mulita com apenas 30min sob o fluxo de SiF_4 foi de 96%, contra 20% em ar. No terceiro caso, a amostra foi aquecida a 1100°C com fluxo constante de SiF_4 com pressão de 500torr. Neste caso a mulitização ocorreu não pela conversão direta da mistura de argila caulinitica e alumina, mas pela decomposição do fluorotopázio. O diâmetro da maioria das agulhas foi cerca de $10\text{-}15\mu\text{m}$ e o comprimento de $200\text{-}300\mu\text{m}$ e a relação de aspecto 20.

Pelas análises realizadas por sonda eletrônica nesta mulita mostra-se que a quantidade média de Al_2O_3 é 66-73%. A caracterização é complicada por dois fatos: a) os cristais de mulita exibem um zoneamento elementar em sua composição química; b) as substituições de íons, na estrutura da mulita são substanciais, não são idênticas no núcleo e na aresta (superfície). No centro, há maior teor de Si e, nas extremidades, maior teor de Al. Este zoneamento implica que a primeira mulita formada é rica em Si, enquanto a mulita que cresce é rica em Al. Supõe-se que esse fenômeno tem a ver com a reabsorção da alumina produzida durante a fase terminal da reação do fluorotopázio. A fronteira entre as duas composições aparece bastante acentuada.

A razão molecular de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, típica dos grãos de mulitas aciculares produzidas pela decomposição do fluorotopázio, variam ao longo dos grão. Esta razão é de $\sim 1,25$ (5:4) no centro e de $\sim 1,7$ (7:4) na extremidade. Isso corresponde a 68-74% de peso de Al_2O_3 , livres de impurezas. O centro está abaixo da relação estequiométrica 3:2 e tem uma composição próxima ao menor limite de solubilidade da alumina. Além disso, quando essa mulita é aquecida a 1400°C , mantém a sua composição sem alteração da relação Al/Si. Portanto, mulitas 5:4-7:4 são estáveis (Pyzik, 2008).

Todos os topázios usados nas pesquisas ou são produzidos sinteticamente ou são naturais, mas recebem alguma adição de Al_2O_3 ou SiO_2 , buscando uma composição da mulita próxima a 3:2, por ser mais fácil à dopagem com cátions. Em outros casos recebem alguma adição de composto contendo flúor a fim de melhorar as reações por transporte de gás pela liberação do flúor. Muitos dos topázios mencionados nas pesquisas são, na realidade, fluorotopázio obtidos sinteticamente.

3.5 - O TOPÁZIO NATURAL

O topázio natural, em decorrência de suas propriedades ópticas, piezoelétricas e piroelétricas, tornam-no um material interessante para aplicações tecnológicas. Recentes estudos revelam que a termoluminescência, característica do topázio, torna-o adequado para aplicações dosimétricas. O topázio aparece na natureza na forma de cristais nas cores rosa, azul, verde, vermelho, palha para vinho-amarelo, incolor e, raramente, em outras cores. A maioria dos topázios são incolores, tons de azul ou palha para vinho-amarelo. Alguns cristais podem ser multicoloridos. As cores encontradas em algumas gemas são por causa da presença de impurezas de metais de transição, como o cromo que é responsável pela coloração rósea. Um cristal de coloração transparente pode atingir coloração diferente após exposição a altas doses de raios- γ . A formação do topázio azul é possível combinando irradiação de raio- γ com tratamento térmico à baixa temperatura. A possibilidade de dopagem do topázio é uma questão interessante do ponto de vista científico e tecnológico (Marques, 2000; Gaines *et al.* 1997).

A extração do topázio é onerosa e grande parte do material extraído é jogada fora como refugo, sem valor gemológico e com pouco aproveitamento específico. Segundo informações do Grupo Paranapanema, referente à extração de topázio em Massangana - RO, os índices de aproveitamento obedecem à seguinte ordem indicada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Índices de aproveitamento do topázio de Massangana, Rodrigues (1991).

	peso %	Perdas %
Produção bruta	100,00	-
Produção pré-classificada	73,00	27,00 (+)
Classe gema	7,30	65,70
Pré-formação	2,92	4,38
Lapidação final	2,10	0,82
Recuperação na indução da cor	1,68	0,42

(+) refugo eliminado na mina, não considerado nas estatísticas de produção.

Rodrigues (1991) afirma que de cada 20kg de topázio bruto obtido apenas 1,20kg são aproveitados como gemas que variam de 5 a 6ct. De acordo com o professor

César Mendonça Ferreira, do Departamento de Geologia da UFOP, o índice de aproveitamento do topázio para uso como gema seria cerca de 2,0%.

3.5.1 - Estrutura do topázio

A estrutura do topázio, em alguns aspectos, é similar à dos minerais Al_2SiO_5 , como cianita e silimanita. Tem cadeias múltiplas octaédricas paralelas ao eixo "a", com ligações cruzadas pelo Si em sítios tetraédricos, Figura 3.15. Sua densidade é quase igual à da cianita, 3,49 a 3,57g/cm³ (Gaines *et al.*, 1997).

A estrutura do topázio foi, inicialmente, determinada por Alston e West (1928) e Pauling (1928). O grupo espacial e dimensões do reticulado foram determinados por Leonhart (1924). A estrutura consiste em grupos tetraédricos de SiO_4 , ligados a grupos octaédricos de AlO_6 e, quatro dos seis ânions, em volta de cada alumínio, são oxigênios pertencentes ao grupo SiO_4 e os outros dois são flúor ou íons de hidroxila. A natureza, relativamente densa do mineral, é um resultado da estrutura baseada na combinação de um empacotamento fechado cúbico e hexagonal de átomos de oxigênio (Deer *et al.*, 1982).

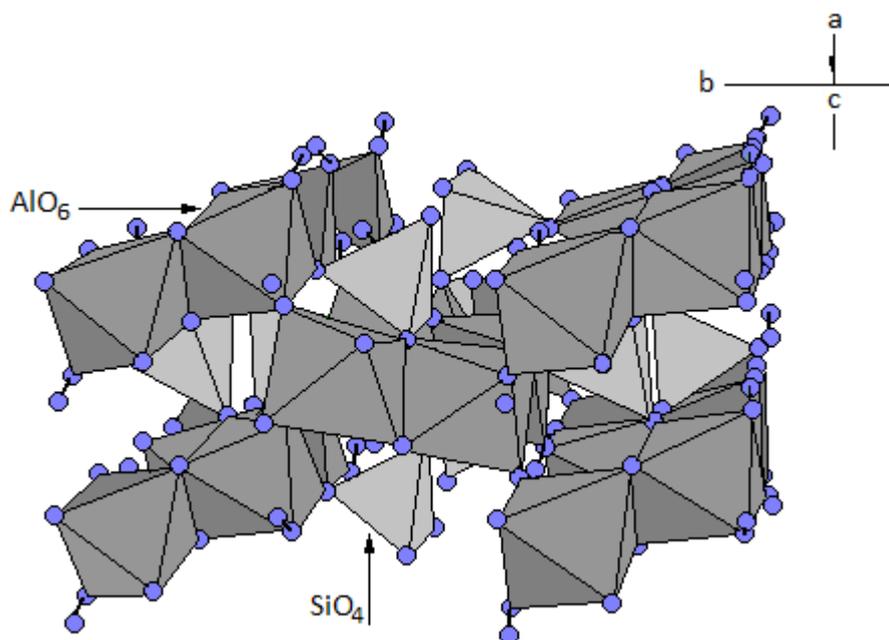


Fig. 3.15 - Representação do topázio: as cadeias octaédricas e tetraédricas são paralelas ao eixo "a" (Gaines *et al.*, 1997).

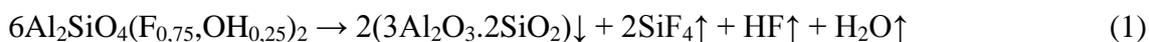
3.5.2 - Composição química do topázio

O mineral topázio é um flúor alumino silicato (ortossilicato) e suas variedades podem ser descritas pela fórmula química dada por $Al_2SiO_4[(OH)_{1-x}F_x]_2$, em que o grupo hidroxila pode substituir o flúor. Pertence ao grupo espacial Pbnm, cristaliza-se no sistema ortorrômbico e sua célula unitária tem as dimensões $a = 4,65\text{Å}$, $b = 8,79\text{Å}$ e $c = 8,39\text{Å}$ (Ribbe, 1971).

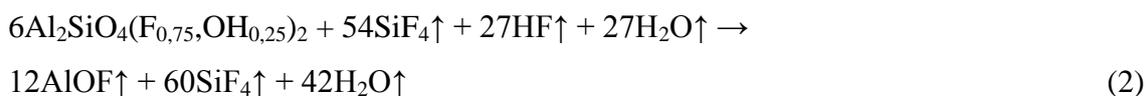
A composição química do topázio é, razoavelmente constante, a maior variação sendo na quantidade de íons de hidroxila presentes. Tem uma concentração máxima teórica de F de 20,7%, mas ocorre uma substituição de F por OH. Aproximadamente 30% do grupo (OH, F) são ocupados pelo OH, este é o valor mais alto de OH encontrado até agora. Topázio ortorrômbico contém oito posições de simetria equivalentes para as posições do F e OH. O hidrogênio é dissolvido nesses sítios. Três dos oito sítios (38%) são Raman ativos e permitem substituição de OH por F. Topázio pode, também, ser sintetizado por meio de vários processos, (Deer *et al.* 1982; Gaines *et al.* 1997).

3.5.3 - Decomposição do topázio

Pelo aquecimento à temperatura de 1300°C , o topázio se decompõe, perdendo F, OH e Si, dando como produto final a mulita. A razão Al/Si do topázio é 2 e da mulita é 3. Assim, a remoção de Si do topázio é necessária para a formação de mulita, que ocorre, possivelmente, conforme as reações abaixo, liberando os gases SiF_4 , HF e AlOF.



Os gases produzidos reagiram com o topázio para formar vapores transientes, que foram sublimados em mulita:



Outras reações possíveis:



A transformação de topázio em mulita somente começa a ocorrer quando o topázio libera o SiF_4 , equação (1). A retenção de SiF_4 pode estimular a transformação em mulita baseada no topázio de acordo com as equações (2) e (3). A presença de um fluxo de ar úmido ajuda nas liberações gasosas e, também, o AlF_3 a fornecer Al, a fim de evitar a ocorrência de uma polimerização da sílica, equação (4) (Peng, 2003). A corrosão da sílica na saída dos gases de HF e H_2O é dado de acordo com Ismail *et al.* (1990):



As reações mostradas acima se referem à decomposição de um topázio misturado com 2-3% em peso de sílica, e 0,5% em peso de AlF_3 além de menos de 1% de impurezas como mica e wolframita. As reações que aconteceriam na decomposição de um topázio natural, não seriam muito diferentes.

A mulita proveniente da calcinação do topázio natural, incolor ou colorido, possui relação $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ próxima a 2:1 e rica em alumina – 75 % em peso. O topázio incolor é um mineral sem valor gemológico e sem uma aplicação econômica que viabilize a sua exploração. É abundante na natureza e, em particular, no Brasil e pode ser usado na produção de mulita. O refugo originado na extração e lapidação do topázio colorido, também, pode ser usado na produção de mulita (Monteiro, 2003).

3.5.4 - O fluorotopázio

Fluorotopázio $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ é um mineral, análogo ao topázio, obtido sinteticamente e rico em flúor. Os íons hidroxila da estrutura do topázio - $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)[(\text{OH})_{1-x};\text{F}_x]_2$ – são substituídos pelo flúor. Os métodos mais utilizados para a obtenção do fluorotopázio são: (1) a hidrólise térmica do AlF_3 e SiO_2 entre 700 e 950°C em uma atmosfera com SiF_4 , (2) o aquecimento de uma mistura de fluoreto de silício e sódio com óxido de alumínio e água a 500°C, à pressão de 4000bar, (3) a sinterização de caulinita com fluoreto de amônio ou fluoreto de alumínio a 750°C (Peng, 2003). Para o primeiro método existem várias patentes, em geral fazendo uma mistura de AlF_3 e SiO_2 , ou Al_2O_3 e SiO_2 ou uma mistura de argila com Al_2O_3 e SiO_2 . Estas misturas, em níveis estequiométricos do fluorotopázio, são aquecidas entre 500 a 950°C em uma atmosfera de SiF_4 . Talmy (1990) registrou a patente de número 4911902 onde usou uma mistura de AlF_3 e SiO_2 para produzir o fluorotopázio. É esta patente que a Shanghai Covio usa na obtenção dos whiskers de mulita mostrado na Fig. 3.14. Existem outras patentes para a obtenção do fluorotopázio cujos números são: US 4948766, US 5173349, US 5194154, US 5198007, US 5252272, US 5340516, EPO428565 A1, WO 2001016050 A1. Estas patentes, geralmente, buscam obter a mulita para várias aplicações por meio da decomposição do fluorotopázio. O último método mencionado acima, que é a sinterização de caulinita com fluoreto de amônio ou fluoreto de alumínio, é o mais amplamente usado por ser de baixo custo.

Muitos trabalhos de pesquisa que falam em síntese do topázio, ou mesmo na obtenção de mulita pela síntese do topázio, na realidade, estão obtendo o fluorotopázio. O fluorotopázio sintético produzido é incolor, cristaliza no sistema ortorrômbico, sob a forma de cristais alongados, com clivagem basal perfeita (0 0 1) e é opticamente positivo, iguais ao topázio natural. Os padrões de raios-X produzidos pelo fluorotopázio são consistentes com os valores correspondentes ao do topázio natural. Abdel (2012) produziu o fluorotopázio pela sinterização de uma mistura de óxidos de alumínio, sílica e fluoreto de amônio. Uma comparação das dimensões da célula unitária e dos ângulos axiais entre o fluorotopázio e topázio foi feita e esta representada na tabela 3.4. Observa-se que as dimensões das células calculadas, e ângulos axiais ópticos do fluorotopázio sintetizado são consistentes com os dados correspondentes do mineral natural.

Tabela 3.4: Comparação das dimensões da célula unitária e ângulos axiais entre o fluorotopázio e topázio natural Abdel (2012).

Mineral	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
Topázio	Ortorrômbico						
Sintético	4,643	8,774	8,381	90	90	90	341,423
Padrão	4,646	8,792	8,394	90	90	90	343,096

A alumina ou mulita na presença de uma atmosfera de SiF₄, quando aquecidas a temperaturas abaixo de 660°C, formam AlF₃ e SiO₂. Aquecida a temperaturas maiores, formam o fluorotopázio. Misturas de fluorotopázio com AlF₃, na presença de uma atmosfera de SiF₄, decompõem a 973°C formando Al₂O₃- α tabular. O fluorotopázio, na presença de uma atmosfera de SiF₄, decompõe-se a 1056°C para formar mulita acicular (2Al₂O₃.1,07SiO₂). A mulita é estável na presença de 1atm de SiF₄ a temperaturas acima de 1056°C. Misturas de alumina e sílica reagem com SiF₄ acima de 600°C para formar o fluorotopázio. A pirólise do fluorotopázio tem como produto final, mulita e SiF₄ (Abdel,2012).

3.6 - TERRAS RARAS

Na Tabela Periódica existem ao todo dezessete elementos de terras raras (ETRs), incluindo quinze elementos que formam números atômicos de 57 a 71, isto é, com base no lantânio ao lutécio (chamados lantanídeos), além do escândio (Z = 21) e ítrio (Z = 39). Segundo recomendações da IUPAC1 (International Union of Pure and Applied Chemistry), usam-se os termos “lantanídeos” para designar os elementos do La ao Lu e “terras raras” quando, aos lantanídeos, são incluídos o Sc (Escândio) e o Y (Ítrio). Os ETRs podem ser agrupados em ETRs leves (La, Ce, Pr, Nd) e ETRs médios e pesados (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y). O Sc é um elemento disperso na natureza e o Pm (Promécio) não existe na natureza (Zhanheng, 2011).

Contradizendo o nome terras raras (TR), os elementos não são raros. Os lantanídeos são mais abundantes do que muitos outros elementos. São abundantes os ETRs leves, mas os pesados, tais como Eu, Tb e Dy, são realmente raros. As Terras raras com número atômico par são mais abundantes que aquelas de número ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada aos números pares de prótons. Os

lantanídeos de número atômico par têm, em média, mais de seis isótopos estáveis e aqueles de número atômico ímpar têm apenas um (Abrão, 1994).

3.6.1 - Propriedades das terras raras

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes. Isso é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser, energeticamente, mais favorável. Porém, para os íons trivalentes, esse efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$. Os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s (Lee, 1999; Moeller, 1975).

Os ETRs apresentam um fenômeno chamado "contração lantanídica", o qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento de número atômico. Assim, La tem o maior e Lu o menor raio iônico. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Quando se percorre a série lantanídica, do La ao Lu, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam escalonadamente de uma unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita por causa das formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado, a carga nuclear efetiva aumenta, causando, então, a redução em tamanho do volume da configuração inteira $4f^n$. Os íons lantanídicos são, relativamente, grandes (raios de 0,85 a 1,06Å), quando comparados com os elementos de transição (Cr^{3+} 0,60Å e Fe 0,65Å) diminuindo, assim, as forças eletrostáticas de atração. Como resultado da contração lantanídica, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série. Mudanças no número de coordenação dos elementos ocorrem por meio da série La-Lu, em virtude da contração (Abrão, 1994; Lee, 1999).

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. As TRs formam óxidos do tipo R_2O_3 parecidos com os óxidos dos elementos alcalino-

terrosos, como CaO e BaO e absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Os hidróxidos, $R(OH)_3$ são compostos definidos com estrutura hexagonal e não apenas óxidos hidrosos. A basicidade dos hidróxidos decresce com o aumento do número atômico, o que é esperado pela diminuição do raio iônico (Abrão, 1994).

De acordo com Shannon and Prewitt (1969), o raio iônico efetivo dos ETRs leves La^{3+} e Eu^{3+} com o número de coordenação 8 por átomos de oxigênio são 1,18 e 1,07Å e os ETRs pesados Y^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} são 1,015, 1,07 e 0,97Å. Essa diferença influencia a estrutura cristalina e/ou número de coordenação dos sítios para as terras raras.

As TRs constituem os óxidos mais altamente básicos de todos os elementos trivalentes. A gradação em basicidade das TRs na série La-Lu é considerável. Por causa da diminuição dos raios iônicos com o número atômico, a basicidade e a solubilidade dos hidróxidos diminuem nas mesmas direções (Abrão, 1994).

Relacionados com a variação do número de elétrons nos orbitais 4f, observaram-se os seguintes fatos:

- a) À medida que o número atômico aumenta, diminuem os raios iônicos (contração lantanídica) e, em consequência, aumentam os potenciais iônicos.
- b) Atribui-se, também, à contração lantanídica a menor tendência de oxidação dos metais com o aumento do número atômico na série.
- c) Observa-se, ainda, com o aumento do número atômico, o aumento da capacidade dos íons trivalentes das TRs de formarem complexos, ou seja, a estabilidade dos complexos aumenta com o número atômico.
- d) Os íons tripositivos das TRs formam hidróxidos do tipo $R(OH)_3$ que são iônicos e básicos. Quanto menor o raio do íon R^{3+} , mais forte é a interação com o íon hidroxila e, como consequência, a basicidade dos hidróxidos decresce com o número atômico.
- e) Era de se esperar que a solubilidade dos íons R^{3+} aumentasse com Z crescente ou com o decréscimo dos raios iônicos. Contudo, em observações experimentais mostrou-se que, dependendo do ânion, a solubilidade pode decrescer com a diminuição do raio (ex. OH^-), aumentar com o decréscimo do raio (ex. sais duplos de nitrato de magnésio, $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$) ou variar

irregularmente (ex. SO_4^{2-} , BrO_3^-). Não há explicação satisfatória para estas variações.

Pelos estudos da fase vítrea no sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$ e Y) mostra-se que a zona vítrea diminui com a força do campo catiônico - CFS: cation field strength - dado por (z/r^2) , onde z é a valência do íon e r o raio iônico. Para esses vidros, o (CFS) dos íons TRs^{3+} afetam, significativamente, suas propriedades físicas e mecânicas, tais como a temperatura de transição vítrea (t_g), a densidade, os índices de refração, dureza Vickers e o módulo de Young. O CFS aumenta ao longo da série $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Lu}^{3+} < \text{Sc}^{3+}$, variando do valor de $2,82\text{\AA}^{-2}$ para o La^{3+} a $5,41\text{\AA}^{-2}$ para o Sc . Existe uma dependência linear da densidade e do índice de refração com a massa atômica do ETR. Para um aumento do CFS, a t_g e a HV aumentam, a rede da fase vítrea torna-se mais compacta resultando em menor volume molar com um aumento da densidade e da viscosidade, exceto para o Sc (Iftekhari, 2011; Sadiki, 2006; Abrão, 1994).

Lantânio e ítrio são usados para simular actínídeos trivalentes em consequência das suas propriedades físico-químicas. Estudos espectroscópicos de ressonância nuclear magnética podem ser efetuados para obter informações estruturais sem os problemas de paramagnetismo presentes em outros cátions lantanídeos (Sadiki, 2006).

Os diagramas de fases dos sistemas La e Y com Al_2O_3 e SiO_2 são bem conhecidos mas, ainda, continuam sendo avaliados. Wu e Pelton (1992) fizeram a avaliação crítica do sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Kim et al. (2001) fizeram modelagem termodinâmica no sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Mazza e Ronchetti (1999) estudaram os diagramas ternários $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a 1300°C em ar, e Vomaka e Babushkin (1995) à 1700°C com atmosfera de nitrogênio. Kolitsch *et al.* (1995) relataram o relacionamento de fases no sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e Fabrichnaya *et al.* (2001) fizeram a avaliação termodinâmica do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Sadiki, 2006).

3.6.2 - Aplicações das terras raras

Terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas), (Martins, 2005). São usadas, também, como aditivos em compostos cerâmicos, para diminuir a temperatura

de sinterização e melhorar a densificação e as propriedades mecânicas do material, tais como, resistência, tenacidade e a condutividade térmica (Yao, 2007).

São usadas nas colorações de vidros, fabricação de lentes oftálmicas especiais para uso solar, e na fabricação de vidros que absorvem a radiação ultravioleta. Lentes de precisão são fabricadas usando óxido de lantânio em razão de seu elevado índice de refração. As lentes feitas com este material possuem espessura menor. Fósforos de terras raras são utilizados em tubos de televisores coloridos, para produzirem as três cores primárias: vermelha, azul e verde (Martins, 2005).

Como ímãs permanentes o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possui o maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de micro-ondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios-X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, dentre outros.

Terras raras são críticas não apenas para a indústria de alta tecnologia, mas também no campo da defesa. A preocupação é a cadeia de equipamentos logísticos: munições teleguiadas de precisão, lasers, sistemas de comunicação, equipamentos de visão noturna e satélites, sistemas de defesa contra mísseis guiados pelo calor. Todos esses produtos dependem das terras raras (França, 2012).

Neste trabalho, como usaremos os óxidos de terras raras, La_2O_3 e Y_2O_3 , para dopar a mulita, um breve relato sobre estes óxido será feito a seguir.

3.6.3 - O óxido de lantânio – La_2O_3

O óxido de lantânio é um pó branco que absorve com facilidade o CO_2 . Sua densidade é $6,51\text{g/cm}^3$ e o seu ponto de fusão varia de 2250 a 2307°C . Tanto o hidróxido como o óxido de lantânio se cristalizam no sistema hexagonal (Abrão, 1994). É empregado em catálise por isomerização e hidrogenação de olefinas, na conversão oxidativa do metano e de etano, como inibidor de corrosão em aço galvanizado e em ligas de alumínio e de magnésio. É muito utilizado na indústria de microeletrônicos em função de sua alta constante dielétrica e, também, em aplicações relacionadas com suas propriedades magnéticas e de magneto, como por exemplo, o LaMnO_3 . É usado na produção de supercondutores cerâmicos (óxido de lantânio bário e cobre). Óxidos de lantânio e cobre são importantes materiais antiferromagnéticos (Neumann, 2006; Sunding *et al.*, 2011).

O óxido de lantânio reage, espontaneamente, com o vapor d'água à temperatura ambiente sendo hidratado de modo a formar hidróxido de lantânio. Para muitas aplicações, a diferenciação entre óxido de lantânio e de hidróxido de lantânio é importante, especialmente, para as superfícies que participam nas reações químicas (Sunding *et al.*, 2011).

A atuação catalítica de vários compostos de lantânio decresce da seguinte maneira: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 > \text{La}_2(\text{CO})_3 > \text{La}(\text{OH})_3 > \text{La}_2\text{O}_3$. A decomposição do La_2O_3 ocorre a 850°C e dois tipos de oxicarbonatos com diferentes estabilidades térmicas são formados. A quantidade de cada oxicarbonato formado é, aparentemente, graças a diferenças na estrutura do La_2O_3 (Conway, 1992).

A transformação de hidróxido de lantânio hexagonal ($\text{La}(\text{OH})_3$) para óxido de lantânio hexagonal (La_2O_3) acontece a 490°C . O hidróxido de lantânio e o óxido de lantânio têm despertado interesses nas pesquisas por causa de sua perspectiva como material catalítico e do alto potencial de aplicação em cerâmicas oxidas (Neumann, 2006).

3.6.4 - O óxido de ítrio – Y_2O_3

O óxido de ítrio, também, conhecido como ítria, é um pó branco de densidade $5,01\text{g/cm}^3$. Este óxido vem ganhando espaço em diversas aplicações tecnológicas em decorrência tanto da evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos, como também das suas características químicas e físicas, como: estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, elevado índice de refração ($\cong 1,9$), alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza, elevado ponto de fusão (2690°C). Com a zircônia (ZrO_2), pode-se formar solução sólida estabilizando-a parcialmente (zircônia tetragonal parcialmente estabilizada) ou, ainda, totalmente (zircônia cúbica). O Y_2O_3 é considerado um dos melhores compostos hospedeiros de íons de lantanídeos. Sua estrutura cristalina e seu raio atômico são muito semelhantes aos óxidos desses elementos. Seu espectro fluorescente varia de acordo com o íon do elemento dopante. Possui uma larga banda de condução ($5,5\text{eV}$). Quando dopado com Eu, torna-se um fósforo emissor de luz vermelha. O Y_2O_3 pode ser utilizado nas mais diversas áreas tecnológicas, em particular, na área óptica como laser, leds, telas de cristal líquido (LCD), marcadores ópticos (Santos, 2010).

O óxido de ítrio é excelente material para fabricação de cerâmicas transparentes, pois apresenta algumas vantagens em relação a outros materiais, tais como isotropia óptica, estabilidade térmica e química em elevadas temperaturas e transparência óptica para uma grande faixa de comprimentos de ondas (Vieira, 2012).

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados como materiais de pesquisa o mineral topázio incolor, óxido de lantânio, óxido de ítrio e farinha de trigo como amido. O topázio incolor foi obtido da região nordeste de Minas Gerais com 99,93% de pureza. O pó de La_2O_3 com 99,99%, foi fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, e o pó de Y_2O_3 com 99,9% de pureza, foi fornecido pela Sigma-Aldrich do Brasil Ltda. O amido foi usado para aumentar a porosidade das pastilhas sinterizadas.

4.2 - METODOLOGIAS

4.2.1 - Elaboração das amostras

4.2.1.1 - Preparação do pó de topázio incolor

O topázio foi moído a úmido, em um moinho de jarro com revestimento cerâmico de alumina, fabricado pela cerâmica técnica NTK. A moagem foi autógena. A relação em peso sólido/água foi de 1,37, o tempo de moagem de 73h e a velocidade de rotação do moinho de 66rpm, correspondendo a 65% da velocidade crítica do moinho.

Após a moagem, a suspensão, contendo, aproximadamente 40% de sólido, foi levada à estufa para secagem. A moagem foi realizada com o objetivo de facilitar a liberação dos materiais voláteis durante o processo de calcinação do topázio incolor.

A análise química do topázio foi realizada pelo laboratório Lakefield Geosol Ltda de Belo Horizonte, MG. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1 que mostra um topázio com 99,93% de pureza.

Tabela 4.1 - Composição em peso do topázio incolor.

Composição em peso (%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr(ppm)
Topázio incolor	54,9	32,5	0,07	< 0,01	< 30

4.2.1.2 – Análise granulométrica do pós de topázio e dos óxidos de terras raras

A análise granulométrica dos pós de topázio, óxido de lantânio e do óxido de ítrio foi efetuada, no analisador de tamanho de partículas a laser da CILAS, modelo 1064. Uma solução de 440ml de hexametáfosfato de sódio a 0,1% p/v foi usada como agente dispersante. A suspensão de dispersante e pó foi homogeneizada em um ultrassom. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Análise granulométrica dos pós.

Amostras	D ₅₀ (µm)	Diâmetro médio (µm)
Topázio incolor	3,42	4,51
La ₂ O ₃	1,79	1,80
Y ₂ O ₃	1,80	1,97

4.2.1.3 – Preparação das misturas dos pós

Misturas de pós de topázio puro e com 3% e 5% em peso de óxido de lantânio e óxido de ítrio e, também, com 40% de amido, foram preparadas. A quantidade de 40% em peso de amido foi em função do trabalho realizado por Miao (1999), que objetivava a obtenção de uma cerâmica porosa com base na areia de topázio natural australiana, para a fabricação de filtros.

Para a pesagem dos pós, foi utilizada uma balança modelo MC 210S da Sartorius, peso máximo 210g com sensibilidade de 1×10^{-5} g. Os pós de topázio após a adição de terras raras, a princípio, misturados manualmente e, depois, colocados em um misturador rotativo por um tempo de 2h para melhor homogeneização. A quantidade de 3 a 5% em peso de terras raras foi escolhida por ser bem próxima à quantidade de 3% molar, usada nos trabalhos de Regiani (Regiani *et al.*, 2002), o que permite uma comparação direta.

Uma parte dos pós puro e misturados com 5% em peso de La_2O_3 ou Y_2O_3 , após homogeneização, foram misturados com 40% em peso de amido de trigo e, novamente homogeneizados.

4.2.1.4 – Confeção das pastilhas

As misturas contendo pós de topázio puro ou dopados com óxido de lantânio, ou óxido de ítrio, ou com a adição de amido foram compactadas em uma prensa uniaxial de bancada, modelo 3912 da Carver Laboratory Equipment, a 41MPa por 5min, formando pastilhas de 1,3cm de diâmetro. Na Tabela 4.3 mostram-se as identificações das amostras sem adição de amido. Nem todo pó foi compactado, uma parte foi tratado sem ser compactado.

Tabela 4.3 – Identificação das amostras

Amostra	La_2O_3 (%peso)	Y_2O_3 (%peso)	Temperatura de sinterização
Mul-1300	-	-	1300°C-1h
Mul-1400	-	-	1400°C-1h
TL3-1300	3		1300°C-1h
TL3-1400	3		1400°C-1h
TL5-1300	5		1300°C-1h
TL5-1400	5		1400°C-1h
TY3-1300		3	1300°C-1h
TY3-1400		3	1400°C-1h
TY5-1300		5	1300°C-1h
TY5-1400		5	1400°C-1h

As amostras com adição de amido foram identificadas colocando a letra “T” de trigo antes da identificação normal usada na tabela 4.3. As mostras não compactadas, as identificações foram feitas colocando a palavra “Solta” após a identificação normal.

4.2.2 – Sinterização das pastilhas verdes

As amostras compactadas e não compactadas foram tratadas termicamente a 1300°C e a 1400°C, por 1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar estático,

em um forno tubular com resistência de dissilicato de molibdênio (MoSi_2), fabricado pela INTI – Equipamentos Termoelétricos.

4.2.3 – Processo de desagregação dos whiskers formados

Para facilitar a desagregação dos whiskers, formados tanto na superfície como no interior das amostras, a metodologia usada foi a que pudesse fornecer a maior porosidade possível no corpo cerâmico sinterizado. Para atender a esse objetivo, os pós de topázio puro e dopado foram tratados termicamente por quatro processos diferentes. No primeiro processo, os pós foram tratados sem sofrerem compactação. No segundo processo, os pós foram misturados com 40% em peso de amido (trigo) e compactados. No terceiro processo, os pós misturados com amido foram tratados, mas sem compactação. No quarto processo, foi um tratamento de pó de topázio com 40% em peso de amido, compactado e tratado a 1330°C por 10min. Objetivou-se nesse último tratamento evitar uma sinterização mais acentuada nos pontos de contatos entre os whiskers. O uso de 40% em peso de amido teve como base o trabalho realizado por Miao (1999) que usou pó de milho como amido, para produzir uma cerâmica de mulita porosa, baseado na areia de topázio natural da Austrália. As amostras sinterizadas foram pulverizadas a seco em um almofariz de alumina. Uma suspensão com álcool etílico foi feita com pó gerado, durante a pulverização e submetido a ultrassom, por um tempo de 30min, para facilitar a desagregação dos whiskers. Em seguida, o material foi filtrado em um filtro de papel e secado em estufa ou ao ar livre. Algumas amostras do pó gerado durante a pulverização foram submetidas a um ataque ácido por meio de uma solução de 5% de HF, para eliminação de alguma fase vítrea existente. Nem todas as amostras foram submetidas a ultrassom, pois o intuito era aproximar o máximo possível de uma realidade industrial, que usaria apenas um moinho para efetuar a desagregação dos whiskers.

4.2.4 – Processo de caracterização dimensionais dos whiskers

Para a caracterização das dimensões e da razão de aspecto dos whiskers formados, foram utilizadas as micrografias MEV de cada amostra. As micrografias foram transferidas para programa “paint” do office da Microsoft e feitas as conversões de pixel do paint para micrometros das micrografias. Foram escolhidos, aleatoriamente,

em cada amostra, 50 whiskers e calculadas as suas dimensões. As dimensões médias, a razão de aspecto e as variâncias foram feitas utilizando a ferramenta de estatística computacional do programa excel da Microsoft.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

4.3.1 – Análises térmicas

As análises de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC) das matérias primas e das misturas foram realizadas utilizando um equipamento fabricado pela Mettler Toledo, modelo Star System. A faixa de temperaturas variou da ambiente até 1400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, usando um fluxo constante de nitrogênio e um cadinho de alumina.

4.3.2 – Análise cristalográfica

As fases cristalográficas do topázio, dos óxidos de lantânio e de ítrio e das mulitas puras e dopadas foram identificadas por difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro fabricado pela Shimadzu, modelo XRD-6000 equipado com tubo de ferro monocromado de grafite. Também foi utilizado o difratômetro marca Panalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de Cu. As varreduras foram feitas entre 7° e 70° com velocidade de 2°/min, utilizando-se silício como padrão interno para cálculo dos parâmetros de rede. Os parâmetros foram calculados pelo programa JADE após subtração do background e da contribuição $K_{\alpha 2}$.

4.3.3 – Caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos de whiskers de mulita

A caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos e dos whiskers de mulita foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) fabricado pela Tescan, modelo Vega-3. A metalização das amostras, para observação no MEV, foi feita em um evaporador, modelo Q150R ES da Quorum. A espessura da camada de ouro depositada foi de 10 a 16Å. A pureza do ouro depositado foi de 99,99%.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - ANÁLISES TÉRMICAS

5.1.1 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)

Na Figura 5.1 mostram-se as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TG) feita com os pós de topázio, La_2O_3 e Y_2O_3

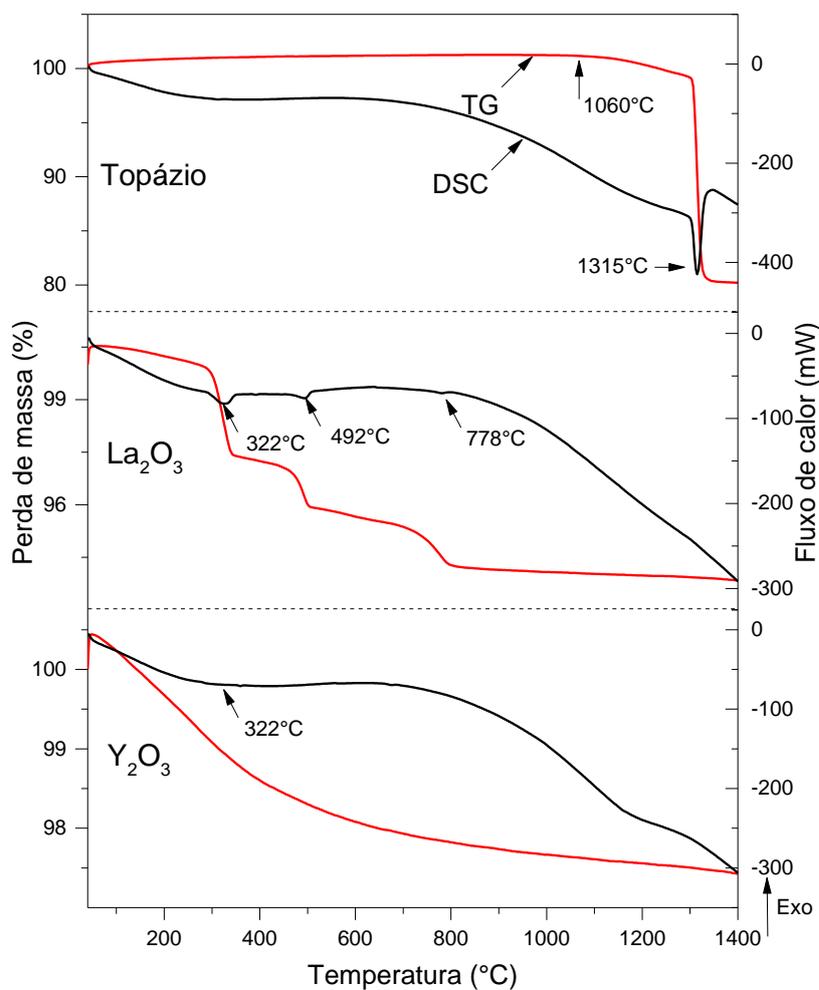


Figura. 5.1 - Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TG) dos pós de topázio de La_2O_3 e Y_2O_3 .

A curva da análise de calorimetria diferencial de varredura do topázio apresenta um pico endotérmico a 1315°C. Este pico corresponde a transformação do topázio em mulita. O topázio mantém uma estabilidade térmica até a temperatura próxima a 1060°C, quando começa a perder o flúor, e esta perda se acentua a medida que a temperatura vai aumentando. O F₂ ao ser liberado da estrutura do topázio arrasta o Si, o H e o Al, formando os gases SiF₄, HF e AlF₃, o que causando uma perda de massa ainda maior no topázio, até a transformação completa em mulita. Pela análise de termogravimetria esta perda de massa foi de 20%. A 1315°C, a única fase presente é a mulita.

A temperatura de mulitização para o topázio e fluorotopázio, conforme literatura ocorre na faixa de 1200 a 1300°C (Peng, 2003; Monteiro, 2003; Moyer e Rudolf, 1994; Pyzik, 2008). Na Figura 5.1 mostra-se que a temperatura de mulitização do topázio puro é de 1315°C. Esta temperatura relativamente baixa, é consequência de uma moagem de alta energia a que o topázio foi submetido. O diâmetro médio dos pós de topázio, após moagem, foi de 4,51µm. Quanto menor o tamanho do grão, mais fácil a obtenção de mulita (Kong, 2003).

A curva da análise de calorimetria diferencial de varredura para o La₂O₃ apresenta dois picos endotérmicos a 322°C e 492°C. O primeiro pico deve-se à desidroxilação e consome muito calor em virtude da área relativamente grande do pico. O segundo pico deve-se à formação do carbonato La₂O₂CO₂ com um consumo menor de energia comparado ao da desidroxilação. Conforme a curva da análise de termogravimetria, a perda de massa para o La₂O₃ foi de 6%.

A curva da análise de calorimetria diferencial de varredura para o Y₂O₃ mantém-se estável termicamente em toda a extensão do aquecimento, com apenas um pequeno pico endotérmico a 322°C, referente a desidroxilação. A curva da análise de termogravimetria observa-se um óxido estável e sua perda de massa foi de 2,56%.

Os óxidos de terra raras do tipo R₂O₃ absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar, respectivamente, carbonatos e hidróxidos (Abrão, 1994). O óxido de lantânio é higroscópico e pode absorver água do ambiente. A desidroxilação do La₂O₃ ocorre até a temperatura de 322°C e a formação de CO₂ está relacionada a duas etapas de decomposição que ocorrem entre 492°C e 778°C. Era de se esperar que o Y₂O₃ apresentasse o mesmo comportamento do La₂O₃, mas ele apresenta uma perda de massa contínua, sem picos localizados.

Na Figura 5.2 mostram-se as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TG) para os pós de topázio dopados com óxidos de terras raras, conforme a Tabela 4.3.

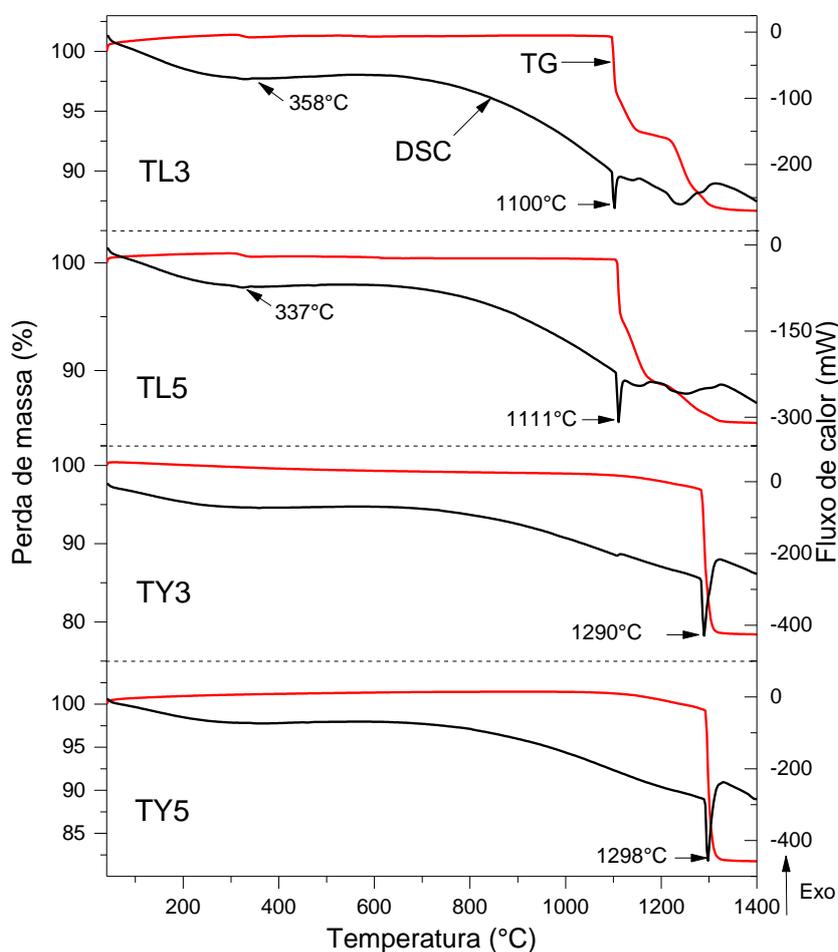


Figura 5.2 – Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TG) dos pós de topázio dopados.

Para as misturas de topázio com La_2O_3 , amostras TL3 e TL5, as análises de calorimetria diferencial de varredura apresentam um pequeno pico endotérmico na temperatura em torno de 350°C e um segundo pico muito mais acentuado a temperatura em torno de 1100°C . O primeiro pico, na temperatura mais baixa, está ligado à desidroxilação do La_2O_3 , e o segundo pico, a transformação do topázio em mulita. A adição de óxido de lantânio reduz a temperatura de multitização do topázio em 215°C com 3% de La_2O_3 , e em 204°C com 5% de La_2O_3 , uma redução na temperatura de multitização de 16,3% e 15,5%, respectivamente. Conforme as curvas das análises de termogravimetria, a perda de massa, para as amostras TL3 e TL5, foi respectivamente, de 13,27% e 14,82%.

Para as misturas de topázio com Y_2O_3 , amostras TY3 e TY5, a análise de calorimetria diferencial de varredura mostra um comportamento estável até a temperatura de $1280^\circ C$. O primeiro pico endotérmico refere-se à desidroxilação. O pico endotérmico, que se inicia logo após $1290^\circ C$, refere-se à transformação do topázio em mulita. A adição de óxido de ítrio, conforme a análise de termogravimetria, reduz a temperatura de mulitização do topázio em $25^\circ C$ com 3% de Y_2O_3 , e em $17^\circ C$ com 5% de Y_2O_3 , uma redução na temperatura de mulitização, respectivamente, de 1,9% e 1,3%. A perda de massa, para as amostras TY3 e TY5, conforme as curvas das análises de termogravimetria, foi de 21,6% e 18,2%, respectivamente.

Pelas análises de calorimetria diferencial de varredura e de termogravimetria constata-se que a adição de TR diminui a temperatura de mulitização do topázio, sendo o óxido de lantânio mais eficiente na diminuição desta temperatura. Entretanto o aumento na adição de TR de 3 para 5% aumenta a temperatura de mulitização, mas ela, ainda, é inferior a do topázio puro.

5.2 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 5.3 verifica-se o difratograma de raios X da amostra de topázio puro e tratada a 1300 e $1400^\circ C$ -1h. Dentro dos limites de análise do difratômetro de raios X, o produto final é uma mulita muito pura e sem fase vítrea. A presença do pico de Si deve-se ao uso desse metal como padrão interno para os cálculos dos parâmetros de redes das mulitas formadas. Os picos estreitos e intensos da mulita indicam uma boa cristalinidade, e os picos separados que ocorrem em torno dos ângulos de 32 e 33° , referentes aos planos cristalográficos (120) e (210), respectivamente, indicam que a mulita cristaliza-se no sistema ortorrômbico com uma temperatura de mulitização não muito alta. A separação entre estes dois picos nas análises de DRX aumenta com a temperatura de mulitização (Sola *et al.* 2006).

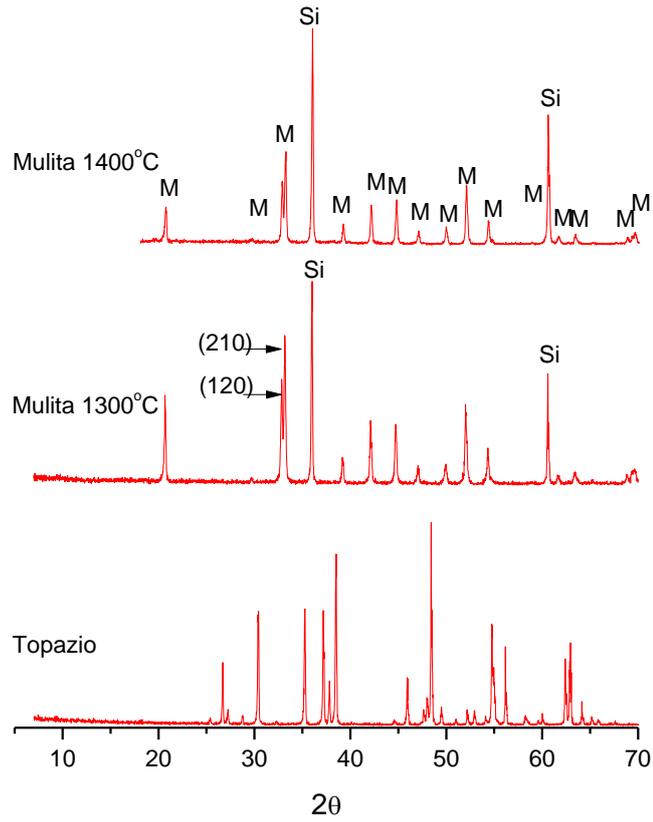


Figura 5.3 - Difratoogramas do topázio puro e das mulitas formadas a 1300°C e 1400°C-1h, devido à calcinação do topázio. (M = mulita).

. Na Figura 5.4 verifica-se o difratograma do Y_2O_3 puro não observando nenhuma fase diferente, dentro dos limites de resolução do difratômetro

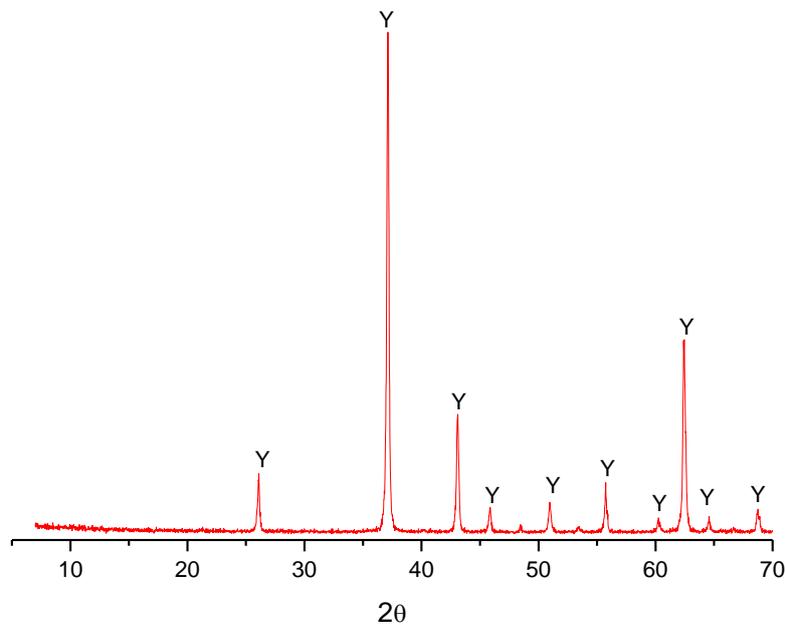


Figura 5.4 - Difratoograma do Y_2O_3 puro. (Y) = Y_2O_3

Na Figura 5.5 mostra-se o difratograma do La_2O_3 puro que, diferentemente do Y_2O_3 , apresenta outras fases como o $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_2$, (óxido de carbonato de lantânio). Estas fases são normais nos óxidos de lantânio, não são consideradas como impurezas, pois o óxido é altamente higroscópico e estas fases já eram esperadas (Abrão, 1994).

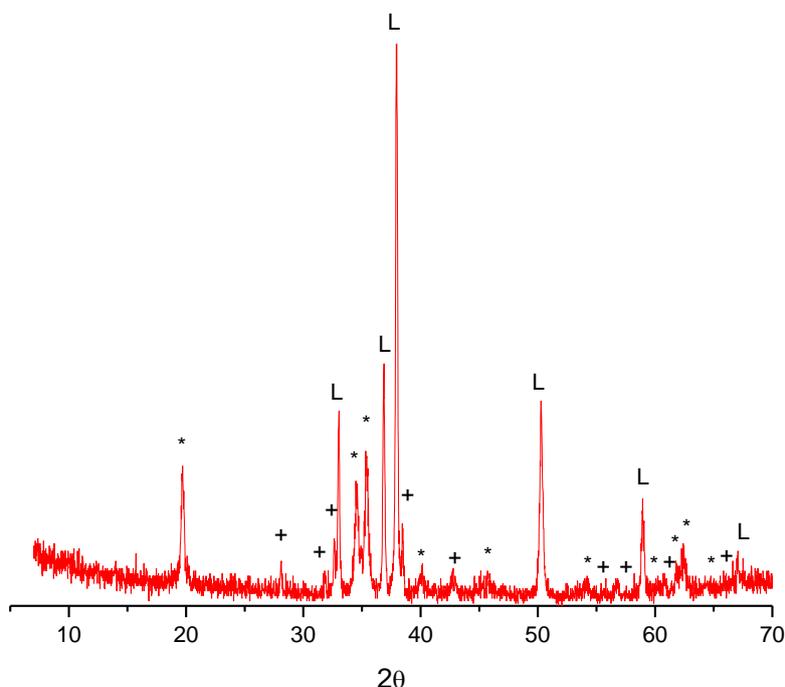


Figura 5.5 - Difratograma do La_2O_3 puro. (L) = La_2O_3 , (*) = $\text{La}(\text{OH})_3$, (+) = $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_2$.

Com a finalidade de eliminar as fases de carbonato e de hidróxido existentes no óxido de lantânio, uma amostra de La_2O_3 foi aquecida até 900°C e feita análise de difração de raios X. No difratograma ressaltou-se a existência apenas das fases La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, conforme mostra a Figura 5.6. A amostra ao ser retirada do forno se reidratou novamente, através da umidade do ar, formando o $\text{La}(\text{OH})_3$.

Na Figura 5.7 observam-se os difratogramas das amostras de topázio dopadas com La_2O_3 tratadas a 1300 e 1400°C . O resultado, para todas as amostras, é a presença de mulita e alumina como composto livre. Os picos da alumina estão assinalados com (+) e os picos da mulita, assinalados com (M). Todos os picos são estreitos e intensos indicando boa cristalinidade das fases formadas. Os picos referentes aos planos cristalográficos (120) e (210), tendendo a se separar, indicam que a mulita é ortorrômbica e a temperatura de mulitização não muito alta.

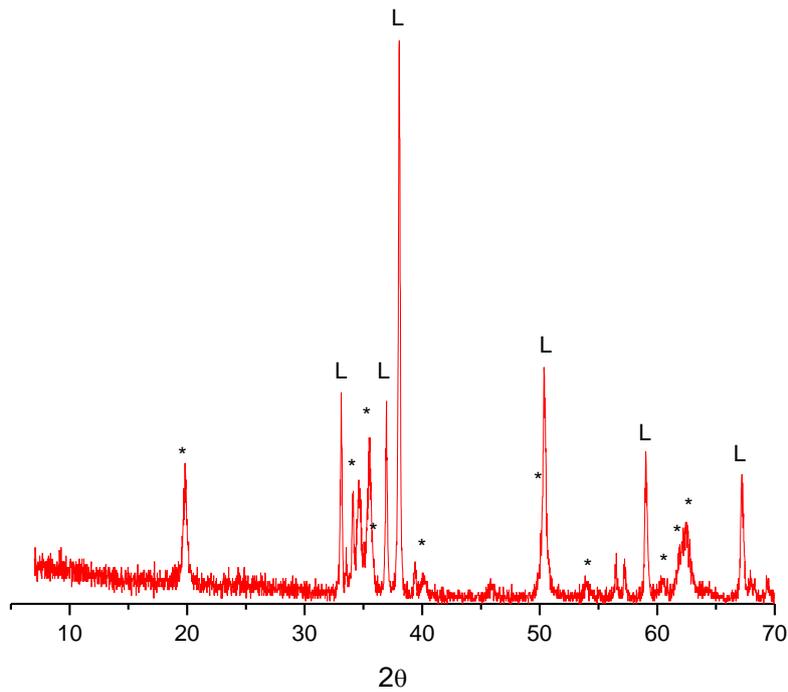


Figura 5.6 - Difratoograma do La_2O_3 tratado a 900°C -1h. (L) = La_2O_3 , (*) = $\text{La}(\text{OH})_3$.

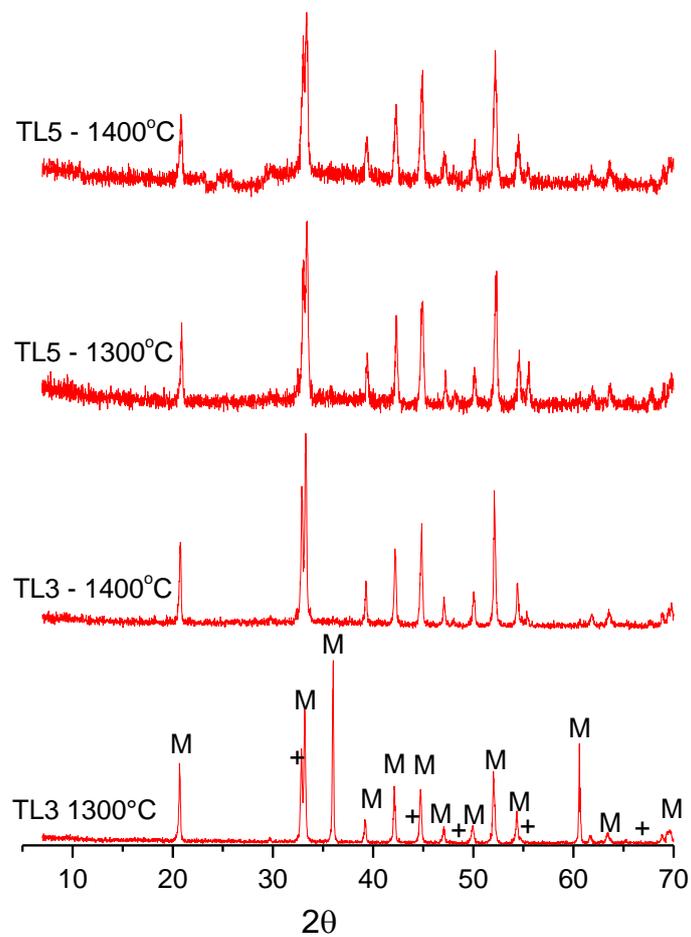


Figura 5.7 - Difratoogramas das amostras de topázio dopadas com La_2O_3 . Os picos não assinalados correspondem à mulita. (+) = Al_2O_3 .

Na Figura 5.8 observam-se os difratogramas das amostras de topázio dopadas com Y_2O_3 tratadas a 1300 e 1400°C. O produto resultante, para todas as amostras dopadas com Y_2O_3 é mulita, alumina com a presença de duas fases cristalinas: o $Y_2Si_2O_7$ (dissilicato de ítrio) e o $Y_2O_{3-\delta}$ (óxido de ítrio não estequiométrico, onde δ representa a concentração de lacunas de oxigênio e é igual a 0,33). A 1400°C para 5% de Y_2O_3 a fase cristalina $Y_2O_{3-\delta}$ é totalmente consumida formando $Y_2Si_2O_7$. Os picos da alumina estão assinalados com (+), do $Y_2Si_2O_7$ assinalados com (o) e o $Y_2O_{3-\delta}$ por (*), os picos não assinalados correspondem à mulita. Todos os picos são estreitos e intensos indicando boa cristalinidade das fases formadas.

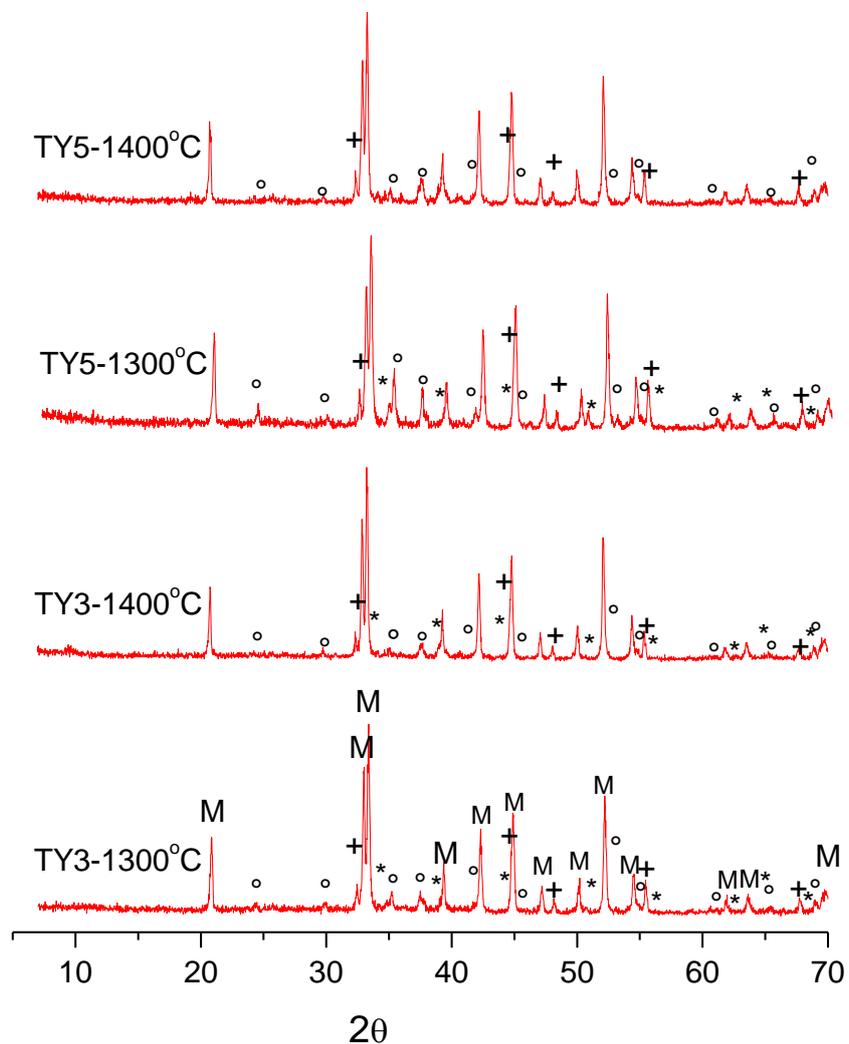


Figura 5.8 - Difratogramas das amostras de topázio dopadas com Y_2O_3 . Os picos não assinalados correspondem à mulita. (+) = Al_2O_3 , (o) = $Y_2Si_2O_7$, (*) = $Y_2O_{3-\delta}$.

A mulita, proveniente do topázio é pura, sem fase vítrea e sem a presença de compostos livres como a alumina ou a sílica em sua estrutura. A transformação do topázio em mulita é feita pela reação de transporte de gás, que são as liberações gasosas do flúor que arrastam o Si formando os gases SiF_4 , HF e AlOF, as consequências destas reações é a formação da mulita. A temperatura de transformação da mulita é muito sensível à presença de uma fase líquida vítrea. Na presença de uma fase líquida rica em sílica, a alumina se dissolve nesta fase precipitando-se na forma de mulita. É o processo de síntese da mulita denominado “dissolução e precipitação” e esse processo torna-se muito mais acentuado quanto mais baixo for a viscosidade da fase vítrea. Quando se misturam pós de topázio com óxidos de terras raras, há a formação de uma fase líquida vítrea de baixa viscosidade, que contribui para a formação de uma mulita secundária diminuindo a temperatura de mulitização (Kong, 2003). Sendo assim, dois processos de formação de mulita estão atuando, o de reação de transporte de gás e o de dissolução e precipitação da alumina.

A adição de terras raras no topázio perturba a estabilidade da sílica que, além de perder Si para as reações de transportes de gases, ainda, reage com os óxidos de terras raras, formando uma fase vítrea rica em sílica. A alumina se dissolve nesta fase formando uma fase vítrea de composição igual à do eutético do sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. O volume de Al_2O_3 e SiO_2 , envolvido na mulitização, é maior que o volume de fase vítrea na temperatura eutética. O processo de transformação do topázio em mulita via as reações de transportes de gases, prossegue normalmente, mas a quantidade de sílica em relação à alumina, necessária para a formação da mulita, é insuficiente, pois uma parte desta sílica estará formando a fase vítrea. Isto provoca um excesso de alumina livre na estrutura do topázio. É esta alumina livre que vai dissolver na fase vítrea até a saturação e precipita-se na forma de mulita. Após a saturação, o processo de dissolução e precipitação é interrompido e o restante da alumina, que não dissolveu na fase vítrea, permanece como produto final no processo.

Para um sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, a zona vítrea diminui com o aumento da força do campo catiônico, (CFS: cation field strength), que é dado por (z/r^2) onde z é a valência do íon e r a raio iônico do elemento de terra rara. A temperatura de transição vítrea (t_g) aumenta linearmente com o CFS, enquanto o volume molar diminui (Iftekhhar, 2011). O aumento do CFS torna a rede da fase vítrea mais compacta, resultando em menor volume, aumentando a densidade e a viscosidade (Abrão, 1994). Sendo o raio iônico do La^{3+} igual a $1,15\text{\AA}$ e do Y^{3+} igual a $0,93\text{\AA}$, embora o raio iônico

efetivo varie, de acordo com o número de coordenação, o valor da CFS para o La^{3+} é de $2,27\text{\AA}^{-2}$ e para o Y^{3+} é de $3,47\text{\AA}^{-2}$. Como o CFS do ítrio é maior que o do lantânio, a fase vítrea formada pelo Y_2O_3 apresenta baixo volume molar e uma viscosidade maior em comparação com a fase vítrea formada pelo La_2O_3 .

O ponto de fusão da composição eutética do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é 1360°C e para o sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é de 1230°C . A temperatura de formação da fase vítrea para as amostras dopadas com La_2O_3 é menor que as dopadas por Y_2O_3 em virtude do CFS do La^{3+} ser menor que o do Y^{3+} . Como consequência, a fase vítrea formada pelo Y_2O_3 , por apresentar baixo volume e viscosidade mais elevada, menos alumina irá se dissolver nesta fase para formar a mulita, aumentando a temperatura de mulitização.

A temperatura de mulitização do topázio, em razão da quantidade da fase vítrea formada, diminui, favorecendo a formação da mulita e o desenvolvimento e crescimento de whiskers. As amostras dopadas com La_2O_3 provocam uma maior diminuição da temperatura de mulitização, pois forma um maior volume de fase vítrea.

As temperaturas de mulitização de 1111°C para amostra TL5 e de 1100°C para amostra TL3 são inferiores a do eutético, que é 1230°C . Como o aquecimento das amostras foi de 1300 e 1400°C , todo o La_2O_3 é consumido durante a formação da fase vítrea. Toda a fase vítrea, formada pela adição de La_2O_3 , é totalmente incorporada na mulita e o produto final da decomposição do topázio foi mulita e alumina.

A presença das fases cristalinas $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{O}_{3-\delta}$ nas amostras dopadas com Y_2O_3 foi por causa do volume e viscosidade da fase vítrea formada. A temperatura de fusão do eutético do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é de 1360°C e é maior que do eutético do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que é de 1230°C . A temperatura de mulitização, para as amostras dopadas com Y_2O_3 , ficou abaixo da eutética, 1290°C para a amostra TY3 e 1298°C para a amostra TY5. O baixo volume de fase vítrea indica que menos sílica reagiu com o Y_2O_3 para formar a fase vítrea. Em virtude da viscosidade desta fase vítrea ser mais elevada do que a formada pelo La_2O_3 , menos alumina foi dissolvida na fase vítrea, como consequência menos mulita secundária foi formada. As reações de transporte de gás e de formação de fase vítrea não foram suficientes para consumir toda a sílica existente no topázio transformando-a em mulita. Este fato provocou um excesso de Y_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 no sistema. A sílica excedente, que não formou mulita, reagiu com parte do Y_2O_3 excedente, que não formou a fase vítrea juntamente com a sílica, formando a fase cristalina de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, e o restante do Y_2O_3 perdeu oxigênio para formar

a fase cristalina de óxido não estequiométrico $Y_2O_{3-\delta}$. A alumina excedente, que não formou mulita, ficou como produto final. Nem toda a fase vítrea, formada pela adição de Y_2O_3 , foi incorporada à mulita e o produto final da decomposição do topázio foi mulita, alumina, $Y_2Si_2O_7$ e $Y_2O_{3-\delta}$. A $1400^\circ C$ para 5% de Y_2O_3 , a fase cristalina $Y_2O_{3-\delta}$ foi totalmente consumida formando $Y_2Si_2O_7$, mas para 3% de Y_2O_3 a fase $Y_2O_{3-\delta}$, não havendo sílica suficiente para reagir, permaneceu como produto final. Esta temperatura é maior que a do eutético desse sistema que é de $1360^\circ C$. As análises de calorimetria diferencial de varredura foram feitas à temperatura de até $1400^\circ C$ e não mostram nenhum pico referente à formação destas fases cristalina, elas estariam ocorrendo juntamente com a formação da mulita.

O dissilicato de ítrio - $Y_2(Si_2O_7)$ – também conhecido como itrialita, encontrado nas amostras dopadas com Y_2O_3 é um sorossilicato (Si_2O_7) que possui seis fases polimórficas em altas temperaturas, (y , α , β , γ , δ e, provavelmente, z). As mudanças de fases ocorrem nas temperaturas $1050^\circ C$ para fase polimórfica y , $1225^\circ C$ para α , $1445^\circ C$ para β e $1535^\circ C$ para γ , com mudança da densidade de 4,30, 4,03, 4,04 e $4,11 g/cm^3$ nas fases α , β , γ , δ , respectivamente. É um dos silicatos mais refratários, com ponto de fusão de $1775^\circ C$, o que o torna um candidato muito competitivo para aplicações em altas temperaturas. A obtenção do $Y_2Si_2O_7$ por meio de sínteses é cara e demanda um tempo, relativamente, longo (Sun, 2008). A presença desta fase na mulita pode melhorar suas propriedades termomecânicas. Existe uma discussão quanto à fórmula química da itrialita e da talenita visto que, até 1972, a fórmula $Y_2(Si_2O_7)$ era dada para os dois minerais. A partir desta data foi estabelecido que a fórmula química da itrialita fosse $(Y,Th)_2Si_2O_7$ e da talenita $Y_3Si_3O_{10}(OH)$. A talenita quando aquecida a $330^\circ C$, desidrata-se formando $Y_2(Si_2O_7)$. Assim, pode parecer que a diferença está no teor de água e no alto teor de tório da itrialita (Fitzpatrick, 1986).

Regiani *et al.* (2002) doparam a mulita 3:2 com La_2O_3 e Y_2O_3 . A mulita foi derivada de uma solução de gel difásico, contendo 58,2% mols de Al_2O_3 e 38,8% mols de SiO_2 e 5% mol de óxido de terras raras. A temperatura de mulitização, para a amostra dopada com La_2O_3 , foi de $1240^\circ C$, maior que a obtida com topázio e, para a amostra dopada com Y_2O_3 , foi de $1217^\circ C$, menor que a obtida com topázio. A temperatura de mulitização, para a mulita pura obtida neste processo de gel difásico, teve o pico máximo de transformação a $1346^\circ C$. Esta temperatura é maior do que a obtida pela decomposição térmica do topázio que foi de $1315^\circ C$. Essas diferenças nas temperaturas de mulitização são devidas ao tipo de processo usado na obtenção das mulitas e,

também, do tipo de mulita obtida. Regiani *et al.* trabalharam com pós de alumina, sílica e óxidos de terras raras, obtendo uma mulita de razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,5$, rica em sílica e de alta solubilidade de cátions dopantes em sua estrutura. A mulita, proveniente do topázio, com relação molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ próxima a 2 é rica em alumina e tem baixa solubilidade de cátions dopantes em sua estrutura.

5.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS MULITAS FORMADAS

5.3.1 - Parâmetros de rede das mulitas

Os parâmetros de rede, volumes e densidades das mulitas formadas foram fornecidos pelo programa JADE e estão representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede, volumes e densidades das mulitas.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
1300°C					
Mul-1300	7,57(3)	7,679(1)	2,8(6)	168,02	3,15
TL3-1300	7,557(4)	7,678(1)	2,886(1)	167,21	3,17
TL5-1300	7,56(4)	7,68(1)	2,8(6)	167,79	3,16
TY3-1300	7,556(4)	7,679(1)	2,885(1)	167,21	3,17
TY5-1300	7,55(3)	7,678(2)	2,8(5)	167,57	3,17
1400°C					
Mul-1400	7,562(1)	7,688(1)	2,887(1)	168,01	3,16
TL3-1400	7,557(3)	7,681(1)	2,886(1)	167,79	3,17
TL5-1400	7,562(4)	7,679(1)	2,886(1)	167,21	3,17
TY3-1400	7,556(2)	7,680(1)	2,886(1)	167,21	3,17
TY5-1400	7,558(3)	7,681(1)	2,887(1)	167,79	3,16

A tabela foi separada, de acordo com a temperatura de aquecimento, para melhor visualização. Para a mulita pura, o aumento de temperatura reduz o parâmetro *a* da rede e aumentam os parâmetros *b* e *c*. A adição de La_2O_3 ou Y_2O_3 reduz os parâmetros *a* e *b* da rede da mulita, independente da temperatura de aquecimento.

Na Tabela 5.2 verificam-se as variações dos parâmetros de rede, volume e densidade entre o topázio natural e as mulitas produzidas a 1300 e 1400°C. A decomposição do topázio em mulita ocorre com uma redução drástica no volume e uma redução na densidade. A perda de Si, F e OH aumenta o parâmetro *a* e reduz os parâmetros *b* e *c* até a transformação total em mulita a 1300°C.

Tabela 5.2 – Variação dos parâmetros de rede, volume e densidade entre o topázio natural e as mulitas formadas pela sua decomposição.

Mineral	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)
Topázio natural	4,646	8,792	8,394	343,10	3,50
Mulita 1300°C	7,573	7,679	2,891	168,10	3,15
Mulita 1400°C	7,562	7,688	2,887	167,86	3,16

5.3.2 - Composição química das mulitas

Para determinar a composição química da mulita é necessário primeiro conhecer sua concentração molar de alumina. A concentração molar *m* de Al₂O₃ é determinada pela equação 3.5 (pág. 15), usando os valores dos parâmetros *a* correspondentes a cada mulita, dados na Tabela 5.1. O valor de *x*, para determinar a fórmula química da mulita e a razão Al/Si, foi calculado através da equação 3.6 (pág. 15), usando os valores obtidos para *m*. A razão Al/Si foi feita pela equação 3.10 (pág. 16), utilizando o valor obtido para *x*. A fórmula química da mulita foi estabelecida, utilizando-se a equação geral da mulita Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x} (pág. 11), para obter a razão molar Al₂O₃:SiO₂. Todos os valores calculados estão representados na Tabela 5.3.

A mulita pura possui a razão molar Al₂O₃:SiO₂ igual a 2,35:1,30 ou 1,81 para a temperatura de 1300°C, e 2,32:1,35 ou 1,72 para a temperatura de 1400°C. Estas mulitas estão na faixa de concentrações molares de 3:2 a 2:1 ou 1,5 a 2, porém mais próxima à mulita 2:1. Pela literatura, a mulita 2:1 é rica em alumina e pobre em sílica, o que facilita o desenvolvimento de whiskers (Meng, 1988). Esta mulita é parecida com a mulita fundida, que é pura e tem estequiometria próxima a 2:1. Sua composição molar de Al₂O₃ está na faixa tanto da mulita sinter (60 a 66mol%), como da mulita fundida (57 a 76mol%) que tem estequiometria próxima a 3:2. A concentração de alumina, como na mulita sinter, decresce com o aumento da temperatura.

No tratamento a 1300°C, a adição de 3% em peso de terras raras reduz a concentração molar de alumina em relação à mulita pura, sendo esta redução de 2,92%

para o La_2O_3 e 3,14% para Y_2O_3 . Aumentando a adição de terras raras para 5%, a concentração molar de alumina reduz em 2,24%, para o La_2O_3 , e de 4,49% para o Y_2O_3 . Quando a temperatura aumenta para 1400°C , o comportamento é diferente. Para 3% de terras raras, há uma diminuição de 1,13% para o La_2O_3 e de 1,38%, para o Y_2O_3 , em relação a mulita pura a 1400°C , comportando como anteriormente. Quando aumentamos a dopagem para 5%, para o La_2O_3 há um pequeno aumento de 0,1% acima da concentração molar de alumina e, para o Y_2O_3 , uma redução de 0,9%. São comportamentos diferentes de acordo com a temperatura. Para 1300°C , o aumento de adição de terras raras provoca um aumento da concentração de alumina, ainda, ficando abaixo da mulita pura, para o La_2O_3 , e uma diminuição ainda maior para o Y_2O_3 . Para 1400°C , a redução na concentração de alumina tende a diminuir com o aumento de adição de terras raras, ficando até mesmo acima da concentração de mulita pura, para a amostra TL5 1400.

Tabela 5.3 – Caracterização das mulitas formadas

Amostra	% Moles Al_2O_3	x	Al/Si	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
1300°C					
Mul 1300	64,36	0,349	3,61	2,35:1,30	1,81
TL3-1300	62,48	0,307	3,35	2,31:1,39	1,66
TL5-1300	62,92	0,317	3,46	2,32:1,37	1,69
TY3-1300	62,34	0,304	3,32	2,30:1,39	1,65
TY5-1300	61,47	0,284	3,27	2,28:1,43	1,59
1400°C					
Mul-1400	63,21	0,323	3,43	2,32:1,35	1,72
TL3-1400	62,49	0,307	3,33	2,31:1,39	1,66
TL5-1400	63,27	0,325	3,44	2,32:1,35	1,72
TY3-1400	62,34	0,304	3,31	2,30:1,37	1,68
TY5-1400	62,63	0,311	3,35	2,31:1,38	1,67

O valor de x está relacionado com a quantidade de lacunas na estrutura da mulita. Quando x aumenta, também, aumentam as lacunas de oxigênio, a quantidade de alumínio e, conseqüentemente a concentração molar de Al_2O_3 . O valor de x varia na faixa de 0,18 a 0,88 correspondendo de 57 a 92% molar de Al_2O_3 . O parâmetro reticular a da mulita aumenta, linearmente, com x ou com a concentração de Al_2O_3 . O valor de x aumenta com o aumento da percentagem de dopante para todas as amostras, com

exceção para as amostras TY-1300. Com relação ao aumento da temperatura, para uma mesma percentagem de dopante, x permanece inalterado para a amostra TY3, aumenta para a amostra TY5, permanece inalterado para a amostra TL3 e aumenta para TL5. O comportamento da relação Al/Si é semelhante ao de x .

O comportamento anômalo das amostras TY em relação às amostras TL, deve-se à formação das fases cristalinas $Y_2Si_2O_7$ e $Y_2O_{3-\delta}$. Estas fases, também, alteram o comportamento mesmo entre as amostras TY, pois a fase $Y_2O_{3-\delta}$ desaparece na amostra TY5-1400. O mesmo ocorre com relação aos parâmetros de redes das amostras dopadas com Y_2O_3 em relação às de La_2O_3 .

5.4.- CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS WHISKERS POR MEV

5.4.1 – Micrografia MEV dos whiskers de mulita pura formados nas amostras compactadas

Micrografias MEV foram feitas para todas as mulitas produzidas. A formação de whiskers nas superfícies de todas as amostras, compactadas, foi uma regra geral.

Na Figura 5.9 mostra-se a micrografia dos whiskers de mulita formados na superfície da amostra Mul-1300, obtida pela decomposição do topázio puro a 1300°C -1h. A mulita obtida é pura, sem a presença de fase vítrea. Alguns centros de nucleações de desenvolvimentos de whiskers aparecem na superfície. Nos centros de nucleações, os whiskers crescem de forma radiante, parecendo uma estrela explodindo e são denominados de *starbursts* (Figura 5.9(a)). Os whiskers crescem soltos e espalhados, aleatoriamente, pela superfície (Figura 5.9(b) e (c)). Os whiskers são estruturas que parecem com agulhas finas, mas observando alguns whiskers eles são largos e de espessura constante, parecendo mais uma tira estreita. Sua seção transversal é retangular e foram denominados, neste trabalho, como whisker “lamelar” (Figura 5.9(d)). Outros whiskers são finos com seção transversal quadrada, parecendo uma fibra. Whiskers com extremidade arredondada ou reta indica que seu crescimento chegou ao final, entretanto, as extremidades pontiagudas são indicativas de que os whiskers, ainda, estão em processo de crescimento (Regiani *et al.*, 2002).

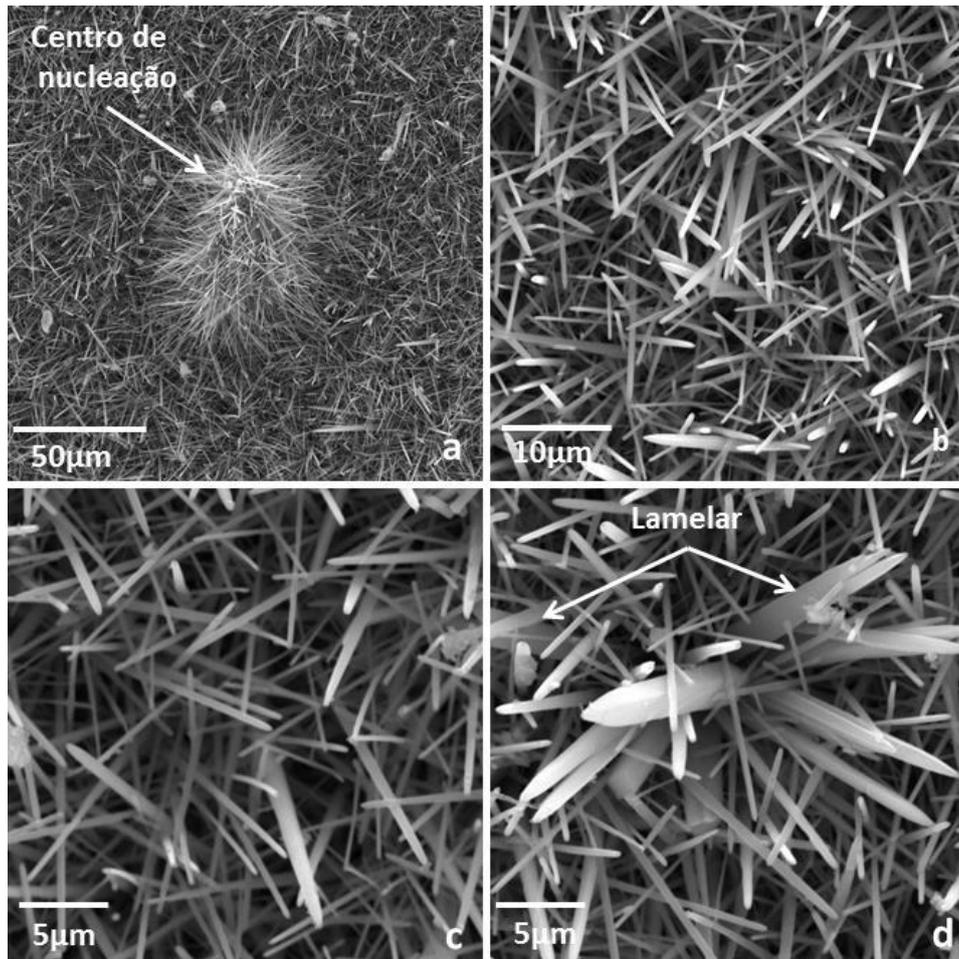


Figura 5.9 – Micrografias MEV dos whiskers de mulita formados na superfície da amostra Mul-1300, obtidas pela decomposição do topázio a 1300°C-1h.

Na Figura 5.10 verificam-se os whiskers de mulita, formados na superfície da amostra Mul-1400, obtidos pela decomposição do topázio puro a 1400°C-1h. A mulita é pura, sem a presença de fase vítrea. Os whiskers formados na superfície são bem desenvolvidos e interconectam uns com outros. Pelas suas pontas nota-se que eles atingiram o crescimento máximo (Figura 5.10(a) e (b)). Na Figura 5.10(b) mostra-se um grão de mulita que não foi transformado em whisker. Observa-se que os whiskers não são uniformes, suas espessuras e comprimentos variam, bem como a sua forma, seções transversais quadradas ou retangulares, que são os whiskers em forma de hastes e lamelas, respectivamente (Figura 5.10(c)). Alguns centros de nucleações apresentaram whiskers bem desenvolvidos e muito mais espessos, que mais parecem com grãos aciculares de mulita (Figura 5.10(d)).

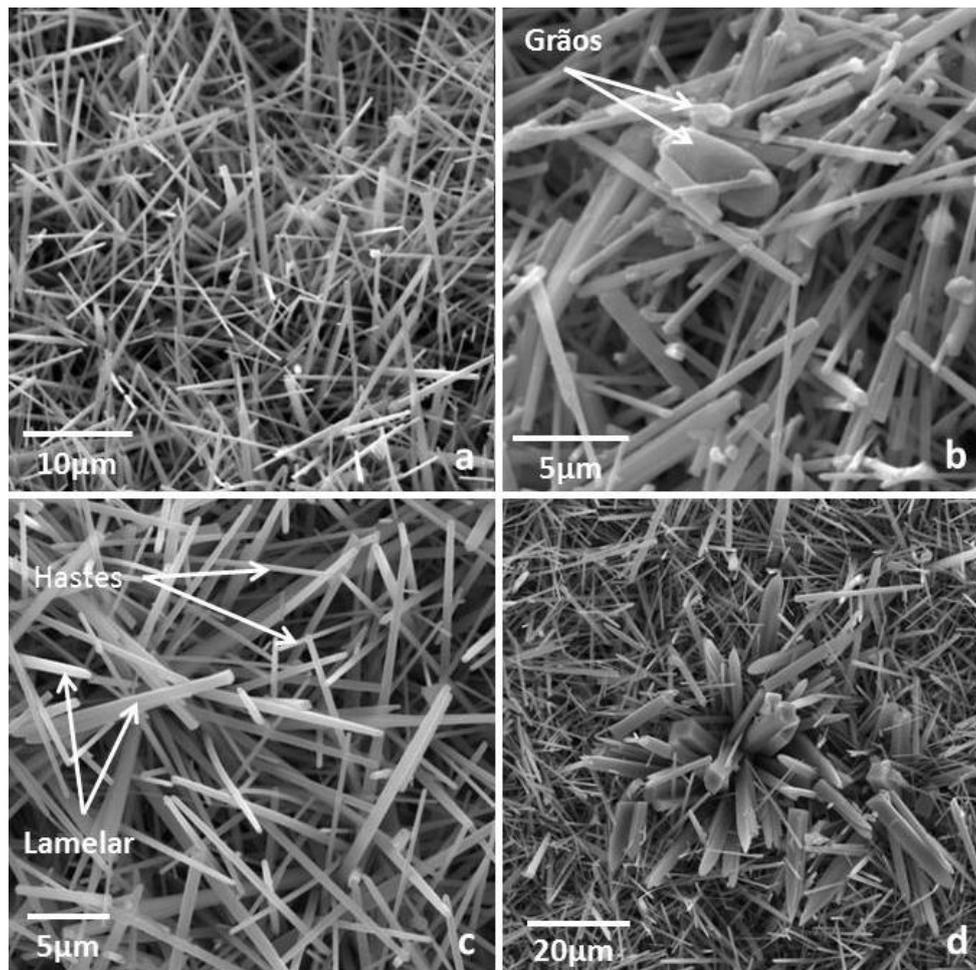


Figura 5.10 – Micrografias MEV dos whiskers de mulita formados na superfície da amostra Mul-1400, obtidas pela decomposição do topázio a 1400°C-1h.

5.4.2 – Micrografia MEV dos whiskers de mulita dopados com La_2O_3 formados nas amostras compactadas

As Figuras 5.11 a 5.14 são as micrografias MEV dos whiskers de mulita formados nas superfícies das amostras compactadas e dopadas com La_2O_3 . Na Figura 5.11 observam-se os whiskers de mulita da amostra TL3-1300, dopados com 3% de La_2O_3 obtidos a 1300°C-1h. Os whiskers formados na superfície, são soltos, com pouca presença de centro de nucleação e uma incidência maior de whiskers lamelares (Figura 5.11(a)). Esta incidência é uma característica da dopagem com La_2O_3 e a espessura destas “lamelas” varia em torno de 0,2µm e algumas são menores ainda. Chama atenção alguns whiskers bem desenvolvidos de seção transversal quadrada, com extremidade superior pontiaguda que foram denominados, neste trabalho, de “obelisco” (Figura 5.11(b)). Este tipo de whisker não é a maioria na superfície, mas tem uma quantidade expressiva.

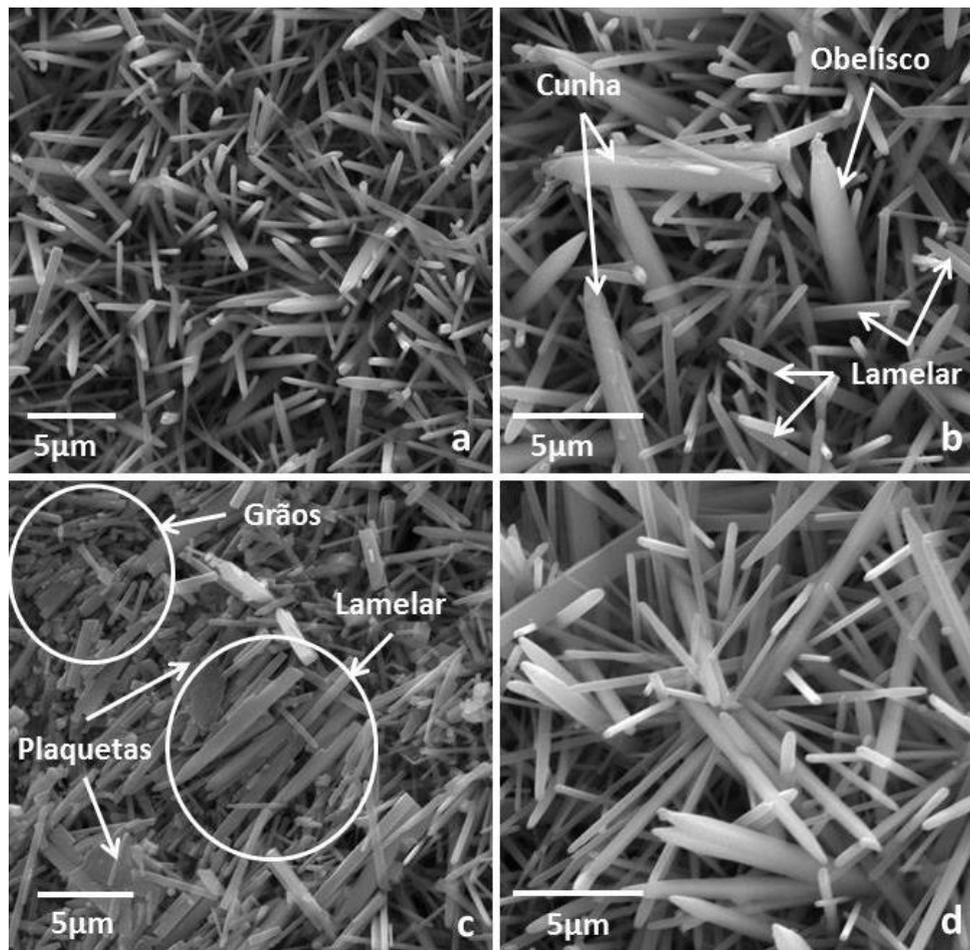


Figura 5.11 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL3-1300, tratada a 1300°C-1h.

Outra formação de whisker que aparece nesta figura seria do tipo “cunha”. O whisker é muito parecido com o tipo lamelar, mas enquanto a lamela termina em extremidade arredondada e com espessura constante, o tipo cunha apresenta uma extremidade que tanto pode ser arredondada, pontiaguda ou reta, mas a espessura vai diminuindo à medida que se aproxima da extremidade, como se fosse uma cunha.

Na Figura 5.11(c) verifica-se uma região na superfície onde os whiskers cresceram totalmente soltos. Nota-se a presença de grãos anisotrópicos de mulita e, também, de pequenas “plaquetas” de mulita. As formas dos whiskers variam muito e, também, suas dimensões. Na Figura 5.11(d) mostra-se a formação de um “quase” centro de nucleação, onde vários whiskers começaram seus desenvolvimentos mediante um mesmo ponto, crescendo em forma radial.

Na Figura 5.12 verificam os whiskers de mulita da amostra TL3-1400, dopados com 3% de La_2O_3 obtidos a 1400°C-1h.

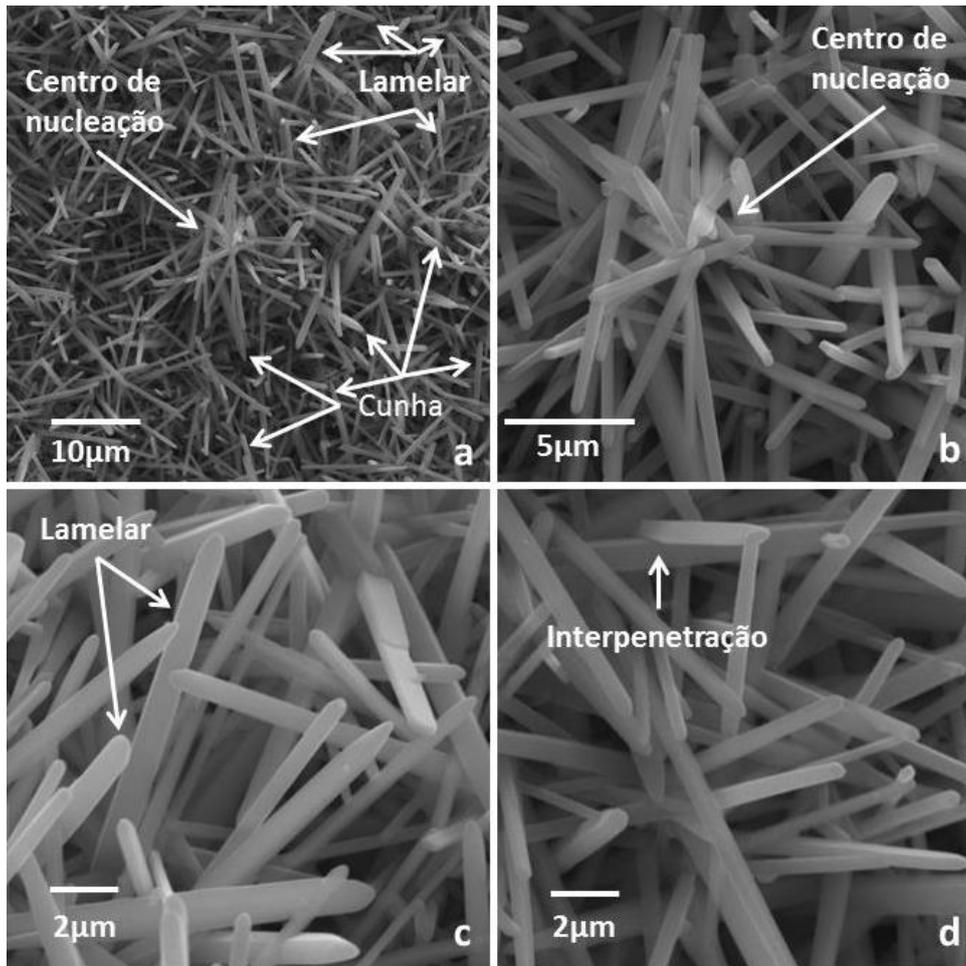


Figura 5.12 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL3-1400, tratada a 1400°C-1h.

Os whiskers crescem soltos, com pouca existência de centros de nucleações e com uma predominância de whiskers tipos lamelar e cunha, e suas dimensões não são uniformes (Figura 5.12(a)). Na Figura 5.12(b), uma ampliação da Figura 5.12(a), observa-se em detalhes, o centro de nucleação da figura anterior. Alguns whiskers, ao se interconectarem interpenetram um no outro, como mostrado na parte superior da Figura 5.12(d).

Na Figura 5.13 ressaltam-se os whiskers de mulita da amostra TL5-1300, dopados com 5% de La_2O_3 obtidos a 1300°C-1h.

O aumento no teor de dopante provocou na superfície da amostra uma incidência maior de centros de nucleação em comparação com a Figura 5.13 (Figura 5.13(a)). A presença de whiskers bem desenvolvidos dos tipos lamelar e cunhas é uma presença constante, porém há uma presença significativa de whiskers menores, pouco

desenvolvidos, tipo agulhas (Figura 5.13(b) e (c)). Na Figura 5.13(d) observam-se em melhores detalhes, a ocorrência de todos os tipos de whiskers citados.

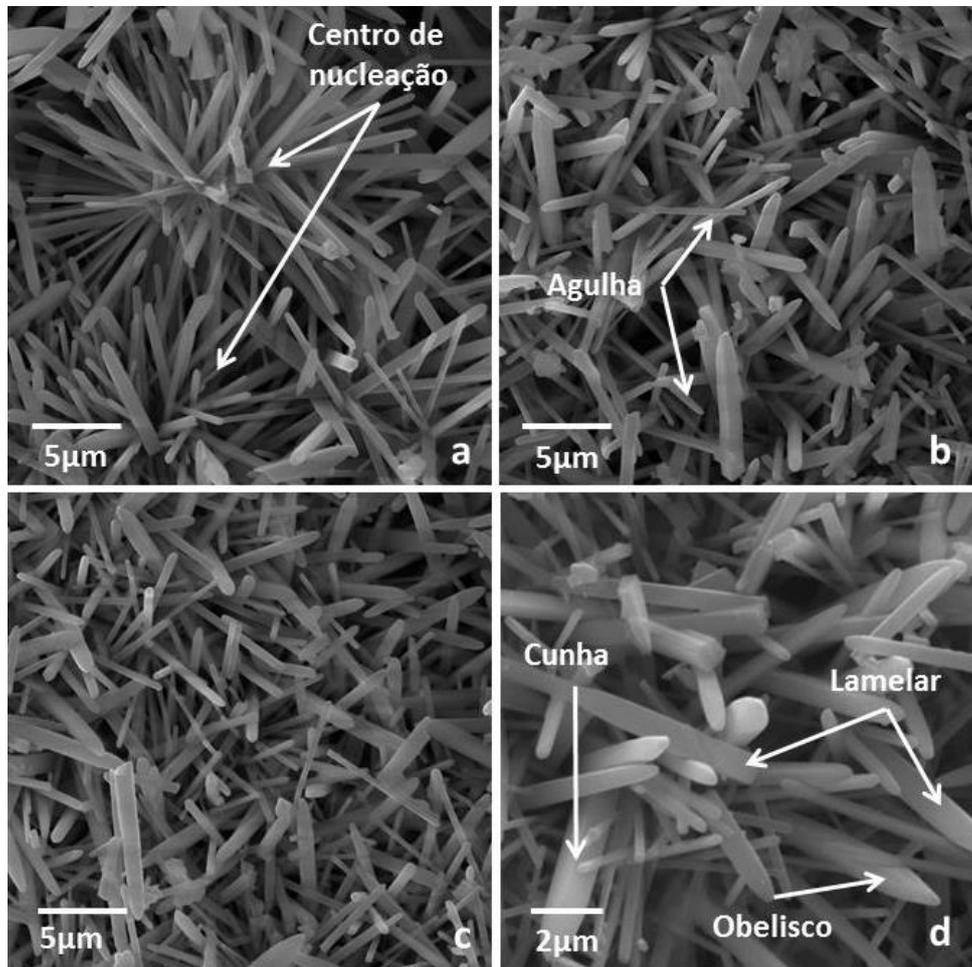


Figura 5.13 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL5-1300, tratada a 1300°C-1h.

Na Figura 5.14 verificam os whiskers de mulita da amostra TL5-1400, dopados com 5% de La_2O_3 obtidos a 1400°C-1h. Na superfície, nota-se a presença de alguns pequenos grãos de mulita que não se transformaram em whiskers, uma predominância de whiskers lamelares e cunhas e a ocorrência de centros de nucleações constituídos por poucos whiskers (Figura 5.14(a)). Existe uma predominância de whiskers espessos que formam pequenos centros de nucleações constituídos de três whiskers, que foram denominados de “tripés” (Figura 5.14(b)). Nesta figura, nota-se, também, a presença de whiskers “geminados”, eles iniciam seu crescimento em um ponto comum – geminados – e crescem, em sua maioria, de forma radial formando pequenos “tripés”. Muitos whiskers interpenetram uns nos outros, como se fossem formações de maclas (Figura

5.14(c)). Na Figura 5.14(d), uma ampliação da figura 5.14(c), mostram-se vários whiskers se interpenetrando uns nos outros. Para estruturas deste tipo a separação dos whiskers é muito difícil de ser efetuadas sem que ocorra a quebra dos whiskers. Estas estruturas são muito resistentes, ideais para evitar propagação de trincas em materiais compósitos.

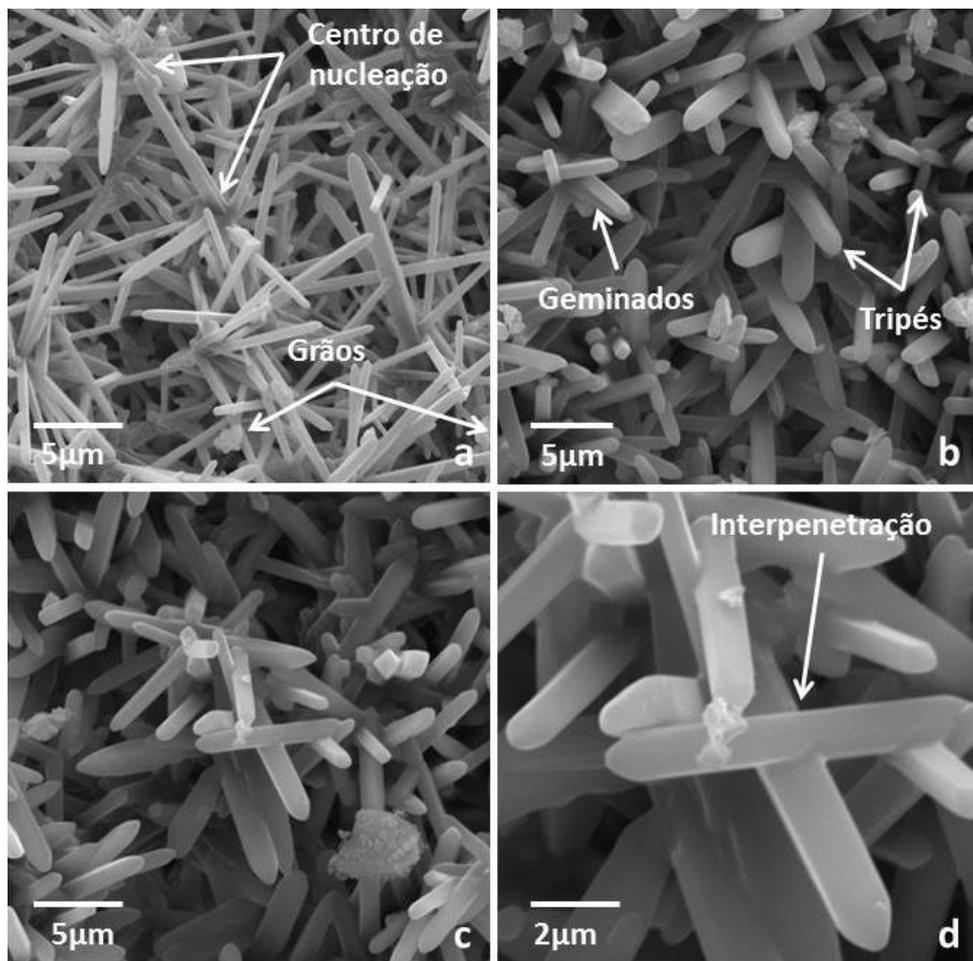


Figura 5.14 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TL5-1400, tratada a 1400°C-1h.

5.4.3 – Micrografia MEV dos whiskers de mulita dopados com Y_2O_3 formados nas amostras compactadas

As Figuras 5.15 a 5.18 são as micrografias MEV dos whiskers de mulita formados nas superfícies das amostras compactadas dopadas com Y_2O_3 . Na Figura 5.16 notam-se os whiskers de mulita da amostra TY3-1300, dopados com 3% de Y_2O_3 obtidos a 1300°C-1h.

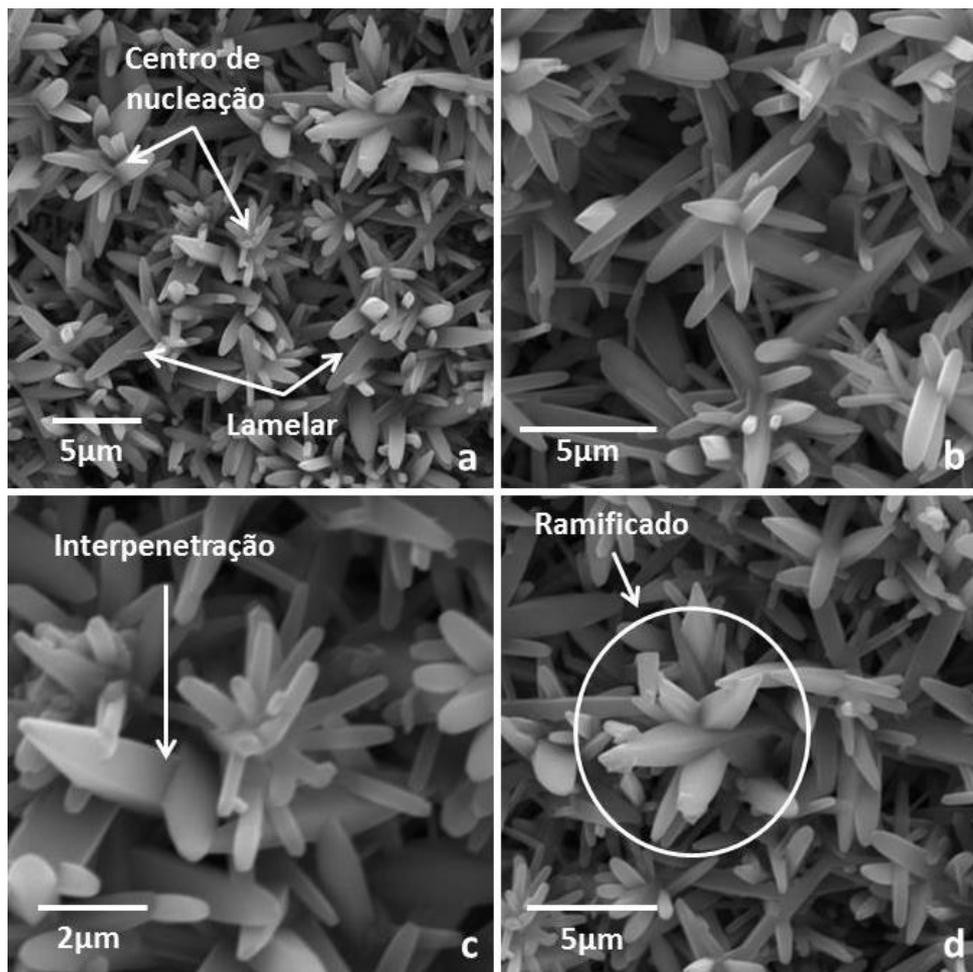


Figura 5.15 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY3-1300, tratada a 1300°C-1h.

Na superfície existem vários tipos de whiskers, lamelares, de seção transversal quadrada, porém apresentam um comprimento menor e uma largura maior do que os outros whiskers formados até agora (Figura 5.15(a)). As espessuras das lamelas são uniformes em torno de 0,2µm. Existe uma predominância de pequenos centros de nucleações de whiskers crescendo geminados, mas com baixo número de whiskers por núcleo. Alguns whiskers, de seção transversal quadrada crescem bem desenvolvidos e outros whiskers crescem de forma radial e ramificados na sua meia altura, região circular, (Figura 5.15(b) e (d)). Estruturas como estas são altamente resistentes e ideais para evitar propagação de trincas e melhorar a resistência à flexão na fabricação de materiais compósitos. Na Figura 5.15(c) notam-se em detalhes, dois whiskers que se interpenetram um no outro.

Pela Figura 5.16 observam-se os whiskers de mulita da amostra TY3-1400, dopados com 3% de Y_2O_3 obtidos a $1400^\circ C-1h$.

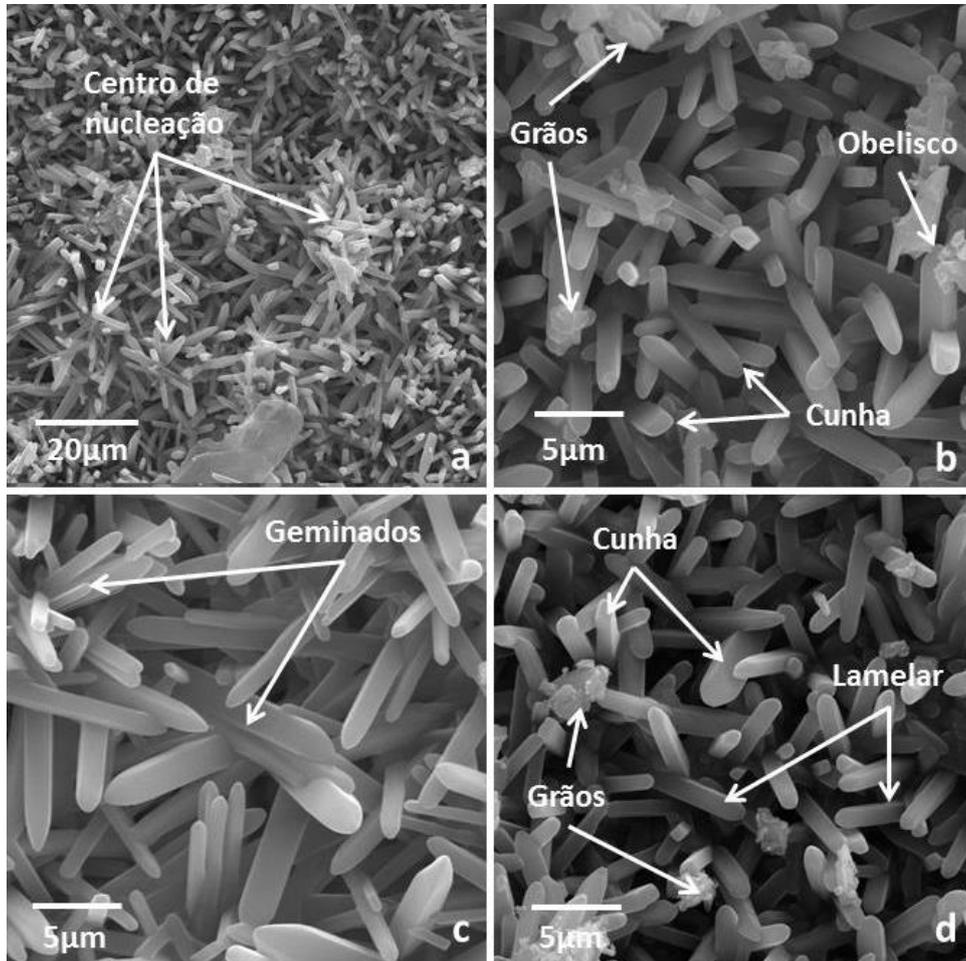


Figura 5.16 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY3-1400, tratada a $1400^\circ C-1h$.

Existe, na superfície da amostra, uma razoável concentração de centros de nucleações, sendo cada centro constituído por poucos whiskers (Figura 5.16(a)). Vários whiskers interpenetram uns nos outros com predominância de whiskers lamelares, mas também há whiskers do tipo cunha e obelisco (Figura 5.16(b)). Pelas Figuras 5.16(c) e (d) mostram-se em detalhes, vários whiskers interpenetrando uns nos outros e as diversas formas de whiskers.

Pela Figura 5.17 mostram-se os whiskers de mulita da amostra TY5-1300, dopados com 5% de Y_2O_3 obtidos a $1300^\circ C-1h$.

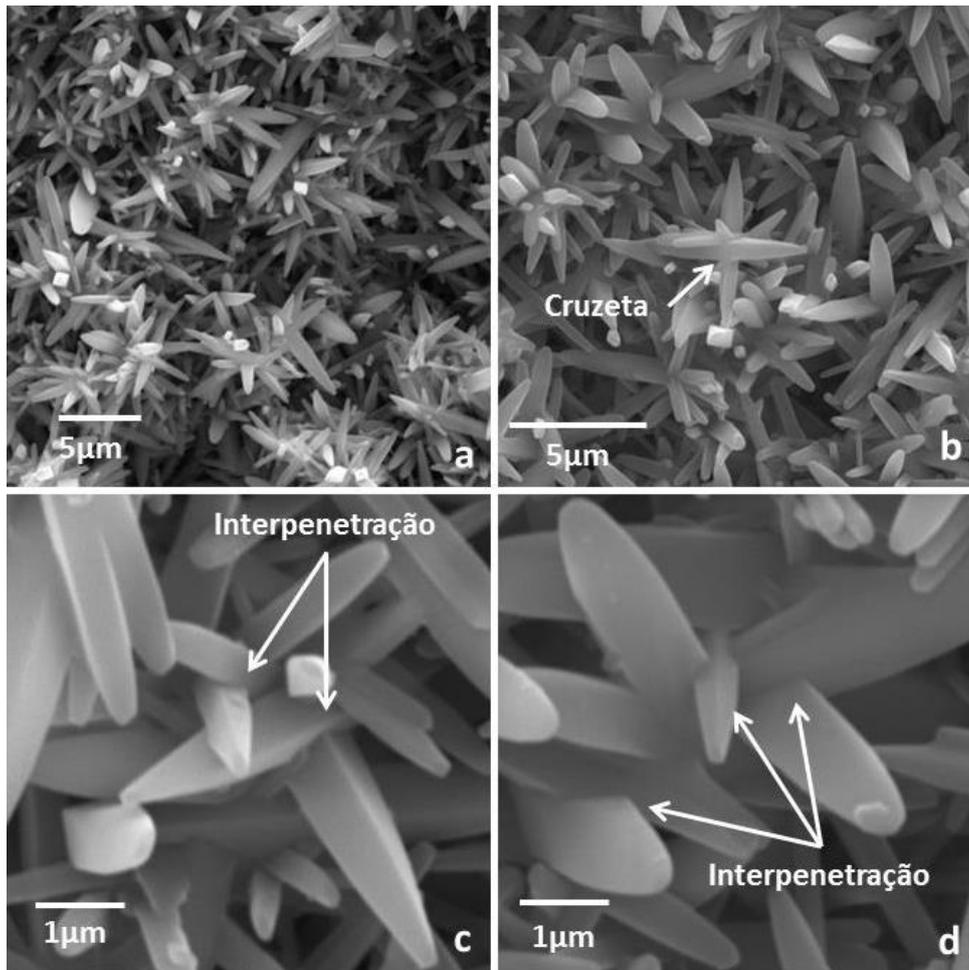


Figura 5.17 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY5-1300, tratada a 1300°C-1h

O aumento na quantidade de dopante fez com que mais whiskers se interpenetrassem uns nos outros. Na superfície ocorreu uma razoável concentração de centros de nucleações (Figura 5.17(a)). Estes centros possuem uma quantidade maior de whiskers do que os das amostras TY3 (Figuras 5.16 e 5.15). Os whiskers se interpenetram e, às vezes, apresentam formações interessantes como uma cruzeta (Figura 5.17(b)). Os whiskers ao se interpenetrarem uns nos outros, vão se entrelaçando com outros whiskers fazendo um tipo de estrutura resistente a qualquer deformação (Figura 5.17(c)). Estas estruturas são perfeitas, sem ocorrências de defeitos, formando um único corpo (Figura 5.17(d)).

Pela Figura 5.18 mostram-se os whiskers de mulita da amostra TY5-1400, dopados com 5% de Y_2O_3 obtidos a 1400°C-1h. Na superfície notam-se a concentração de centros de nucleações e várias plaquetas de mulita que não se transformaram em whiskers (Figura 5.18(a)).

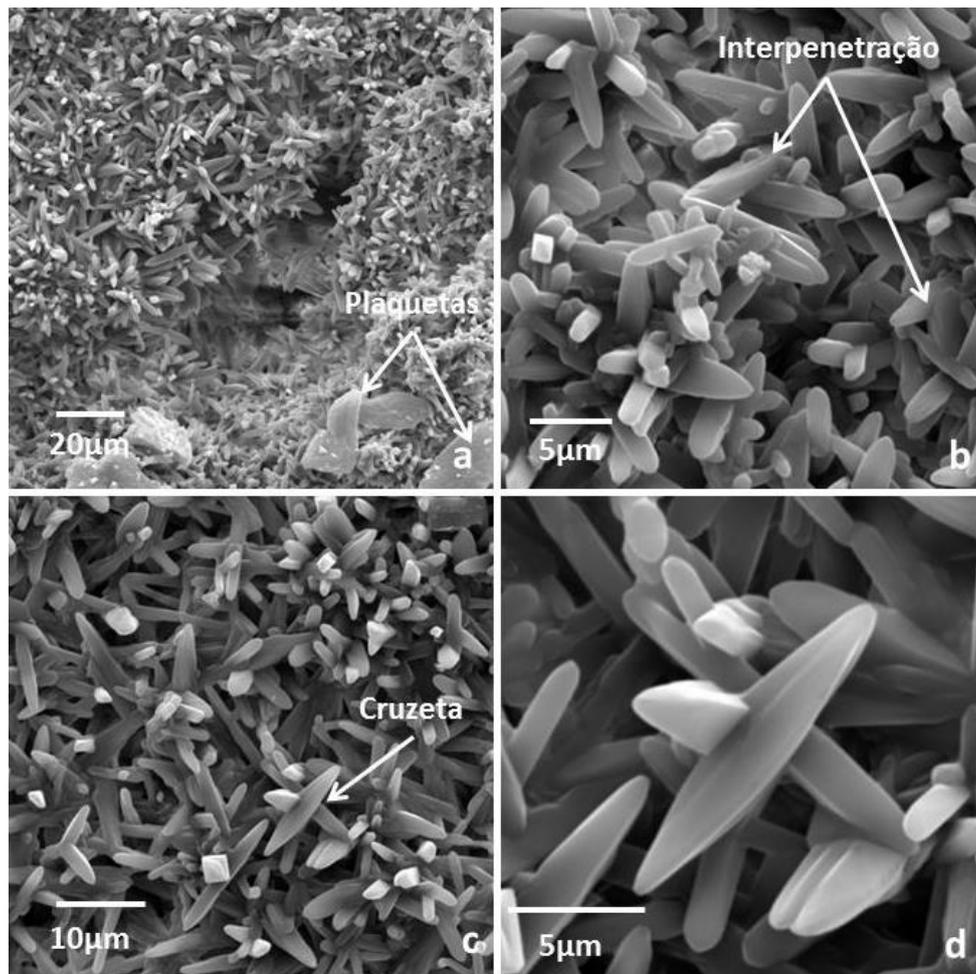


Figura 5.18 - Micrografias MEV dos whiskers formados na superfície da amostra TY5-1400, tratada a 1400°C-1h.

Os centros possuem uma quantidade menor de whiskers em relação aos da amostra TY5-1300, (Figura 5.17) e alguns poucos whiskers são encontrados na forma solta, a maioria são de whiskers que se interpenetram uns nos outros (Figura 5.18(b) e (c)). Na Figura 5.18(d), uma ampliação da figura 5.18(c), observa-se uma estrutura tipo “cruzeta” diferente. Esta estrutura é constituída por três whiskers, dois formando a cruzeta e o outro como se fosse um eixo localizado no centro da cruzeta. Todos os três whiskers são perpendiculares entre si. Estas estruturas do tipo de cruzetas são altamente eficientes para impedir a propagação de trincas e melhorar a resistência à flexão na fabricação de materiais compósitos.

Para uma melhor visualização de todos os whiskers, na Figura 5.19 expõe-se uma visão geral de todas as micrografias MEV das mulitas mostradas acima. Nota-se que os whiskers de mulita pura possuem um comprimento maior do que os dopados. Os whiskers de mulita pura, formados na superfície das amostras Mul-1300 e Mul-1400,

são soltos e com poucos centros de nucleação. Quando ocorre um centro de nucleação, seu formato é tipo um *starburst* e constituído por muitos whiskers. Entretanto, com a adição de terras raras, os whiskers, em sua maioria, não ficam soltos, há uma existência maior de centros de nucleações, comparado com a mulita pura. Estes centros aumentam, principalmente, quando se dopa com Y_2O_3 , mas eles são formados por poucos whiskers. Outras características das terras raras é a interpenetração entre os whiskers, o que forma vários tipos de estruturas resistentes, e, também, whiskers associados com formatos diferentes do que poderia ser chamado de uma agulha. Estes fatos são mais acentuados na mulita dopada com Y_2O_3 , que forma uma fase vítrea com viscosidade mais elevada.

Nas amostras dopadas com La_2O_3 , quando tratadas a $1300^\circ C$, ocorre uma variação muito grande nas dimensões dos whiskers. Esta variação ocorre principalmente, na amostra TL5-1300 (Figura 5.13(c)) e pode, também, ser observada nas Figuras 5.19(c), (d) e (e) onde whiskers bem desenvolvidos estão misturados com whiskers poucos desenvolvidos, mais finos e menores. Quando o tratamento é feito a $1400^\circ C$, os whiskers ficam mais uniformes e estas variações são reduzidas. Se nas amostras dopadas com La_2O_3 há incidência maior de whiskers lamelares, nas amostras dopadas com Y_2O_3 , esta incidência é um fato dominante. Entretanto, neste caso, as lamelas são mais largas e de comprimentos menores, a espessura não muda muito ficando em torno de $0,2\mu m$.

A mulita dopada com Y_2O_3 tem uma concentração de sílica um pouco maior que a dopada com La_2O_3 (Tabela 5.3), em razão da viscosidade mais elevada da fase vítrea formada pelo Y_2O_3 . Parte desta fase vítrea formou o composto cristalino $Y_2Si_2O_7$. Com menos fase vítrea, presente no processo, os whiskers dopados com Y_2O_3 tiveram um crescimento menor, mas suas espessuras são maiores.

Para as amostras dopadas com La_2O_3 , a fase vítrea, por apresentar menor viscosidade, proporcionou uma maior dissolução e precipitação da alumina, favoreceu a formação de whiskers. Toda a fase vítrea foi consumida no processo de multização.

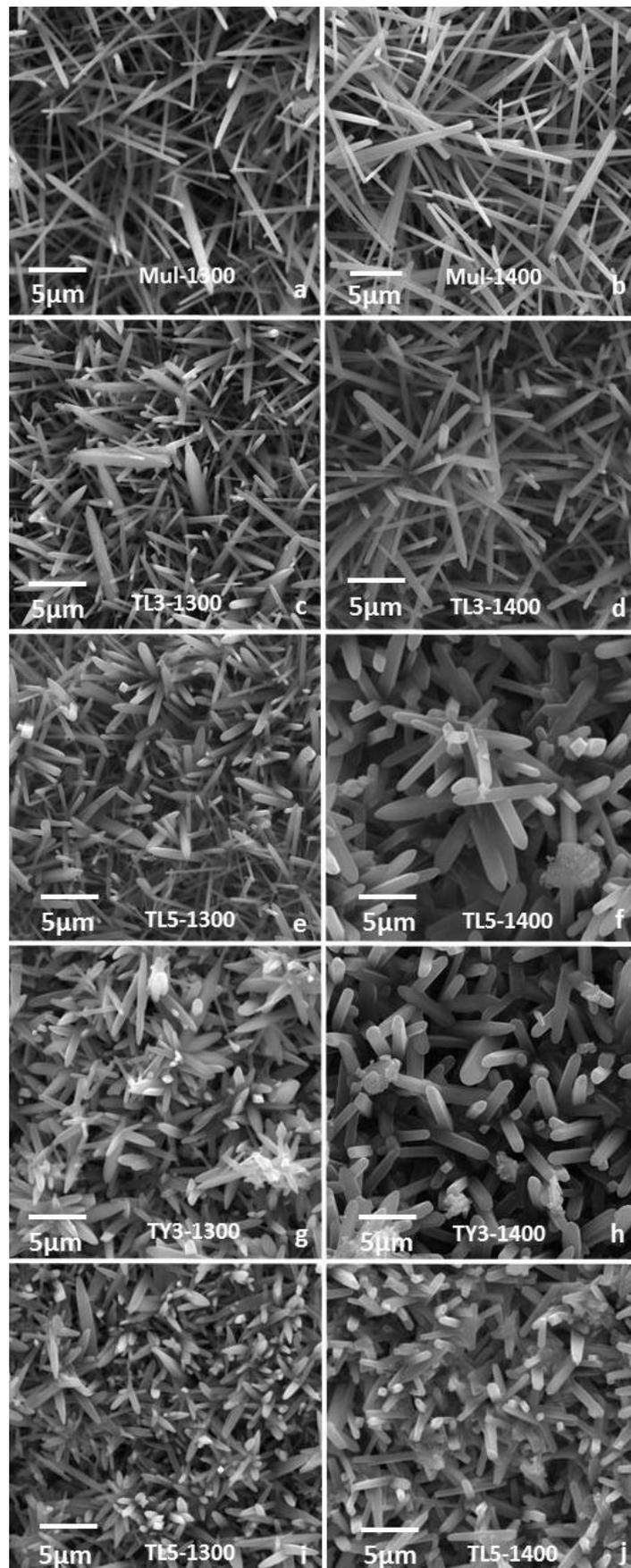


Figura 5.19 - Comparação geral de todos os whiskers formados, puros e dopados.

5.5. - A FASE VÍTREA

A fase vítrea formada nas amostras é a responsável pelo surgimento dos centros de nucleações dos whiskers. Uma vez que a nucleação é formada, os cristais de mulita começam a crescer. Quando a viscosidade aumenta, a quantidade de whiskers que forma em cada centro de nucleação diminui, e estruturas formadas por whiskers interpenetrando e intercrescendo uns nos outros tendem a aumentar, como ocorre, principalmente, nas amostras dopadas com Y_2O_3 (Figuras 5.17 e 5.18). Embora as análises de raios X pouco pode fazer para detectar a presença de fase vítrea, ela existe nas amostras dopadas com terras raras, porém em quantidades residuais. Uma investigação foi feita a fim de detectar a presença das fases vítreas formadas nas amostras dopadas com terras raras. As amostras dopadas com 5% em peso de terras raras foram tratadas a temperaturas próximas da temperatura de mulitização, por um tempo máximo de 10min. O curto tempo foi para evitar que, caso ocorresse a formação de uma fase vítrea, ela não reagisse com a alumina para transformar-se em mulita, ficando apenas como uma fase amorfa na amostra. As temperaturas de aquecimento para as amostras dopadas com La_2O_3 foram $950^\circ C$, $1050^\circ C$, $1150^\circ C$ e $1250^\circ C$, que está próxima à temperatura de mulitização que foi de $1100^\circ C$ (Figura 5.2). Para as amostras dopadas com Y_2O_3 , as temperaturas foram de $1100^\circ C$, $1200^\circ C$, $1250^\circ C$, $1300^\circ C$ e $1350^\circ C$, que está próxima à temperatura de mulitização que foi de $1287^\circ C$. O número de tratamentos térmicos nas amostras dopadas com Y_2O_3 , bem como os intervalos de temperaturas destes tratamentos, foi diferente das amostras dopadas com La_2O_3 . Isto porque a fase vítrea formada pelo Y_2O_3 foi mais complexa, nem toda a fase vítrea foi absorvida pela mulita, formando outras fases cristalinas, e também os tipos de estruturas que os whiskers formaram.

Análises de raios X foram feitas em todas as amostras tratadas, porém, em uma velocidade mais baixa de varredura, para poder captar qualquer fase amorfa existente. Micrografias MEVs da superfície e da superfície de fratura foram feitas para observar a existência de alguma fase amorfa.

5.5.1 – A fase vítrea formada pelas amostras dopadas com La_2O_3

Na Figura 5.20 salientam-se os difratogramas das amostras dopadas com La_2O_3 – TL5 - entre 7° a 35° que é a região que mais interessa para constatar a ocorrência de

alguma fase amorfa. Caso exista uma fase amorfa, uma elevação ocorrerá na linha background em torno de 20° . Nota-se que a temperatura de 950°C , os picos indicam a presença de topázio e sílica. A 1050°C a sílica é consumida e apenas mulita e topázio existem como produto final. Até 1250°C o topázio vai se transformando em mulita e não há a presença, ainda, da alumina. Observando a linha background, em todos os tratamentos, não se nota nenhum abaulamento em torno de 20° , o que indicaria a existência de alguma fase amorfa.

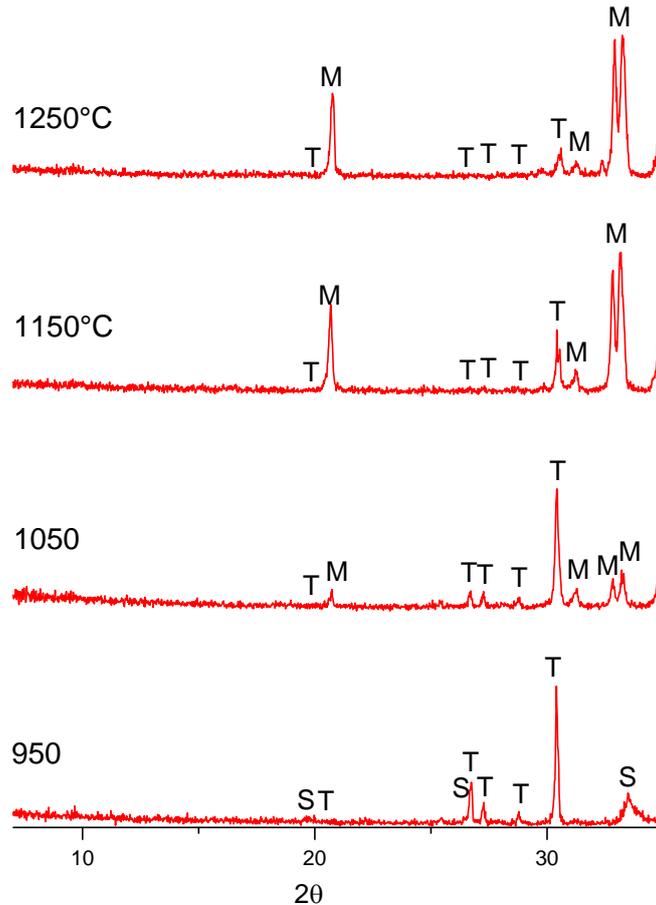


Figura 5.20 – Difratogramas das amostras TL5 tratadas nas temperaturas de 950°C , 1050°C , 1150°C e 1250°C durante 10min. S: SiO₂, T: Topázio, M: Mulita.

Na figura 5.21 mostram-se as micrografias MEV da superfície de fratura da amostra dopada com La₂O₃, tratada a 1050°C -10min, em três situações diferentes. A Figura 5.21(a) é uma região da superfície de fratura onde ainda existem pós de topázio. Na Figura 5.21(b) observa-se uma região onde o topázio está se transformando em mulita e, também, vários whiskers em processo de desenvolvimento. O que chama atenção, nesta figura, é o formato de alguns grãos que parecem terem sido derretidos e

solidificados. Na Figura 5.21(c) nota-se uma região formada por whiskers em processo de desenvolvimento.

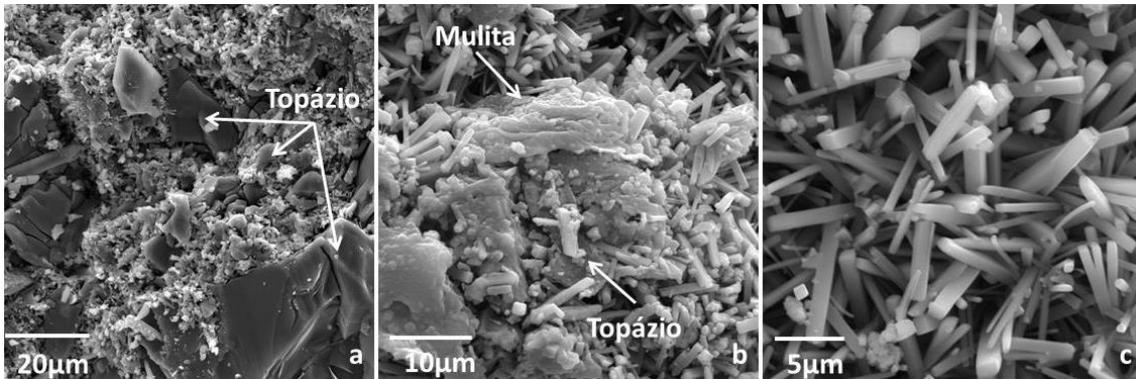


Figura 5.21 - Micrografias MEV da superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1050°C-10min.

Na Figura 5.22 observam-se as micrografias MEV da superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1150°C-10min, em três situações diferentes. Na Figura 5.22(a) verifica-se uma região com grãos de mulita que não se transformaram em whiskers, grãos de topázio que, ainda, não se transformaram em mulita e vários whiskers sendo formados em cavidades. Na Figura 5.22(b) notam-se whiskers de mulita, em processo de desenvolvimento, sendo formados em cavidade e alguns grãos de topázio. Chama atenção que estes grãos de topázio parecem estar em processo de derretimento, pois apresentam uma superfície muito lisa e parecendo ser “gelatinosa”. Na Figura 5.22(c) mostram-se alguns whiskers bem desenvolvidos, o que chama atenção são os whiskers menores que estão sendo formados na superfície de outro whisker. Estes whiskers “curvos” parecem que foram fundidos ou formados em alguma fase líquida.

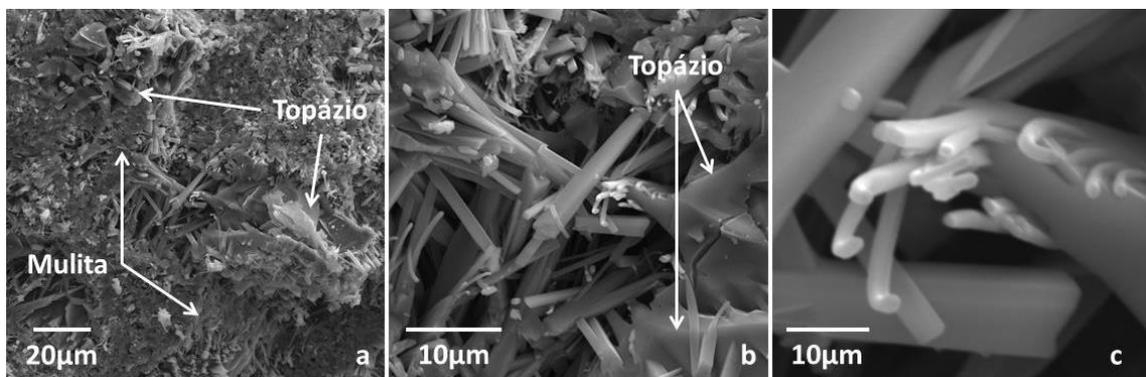


Figura 5.22 - Micrografias MEV da superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1150°C-10min.

Na Figura 5.23 constata-se as micrografias MEV dos whiskers observados na superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1250°C-10min. Nas figuras 5.24(a) e (b) mostram-se nas superfícies de alguns whiskers, pequenas incrustações salientes, que estão indicadas dentro da região circular. Na Figura 5.23(c), em uma ampliação maior, mostra-se em detalhes, outra região com uma predominância maior destas incrustações. Estas incrustações parecem que foram fundidas e depois solidificadas, como pode ser observado nos contornos de suas superfícies. Os whiskers, até então mostrados, possuem as suas superfícies lisas e uniformes. Estas incrustações são gotas de uma fase amorfa que solidificou com o resfriamento da amostra. Em outras situações, como a observada nas Figuras 5.21(a), 5.22(b) e (c) e até mesmo a 5.23(c), a fase vítrea está ocorrendo, mas a alumina está se dissolvendo nela e precipitando na forma de mulita. Observe na Figura 5.23(c), indicado por uma seta, que a região solidificada tende a formar uma curva, que seria muito mais suave se a temperatura de aquecimento ou tempo de permanência nesta temperatura fosse maior. São materiais viscosos que estão se solidificando.

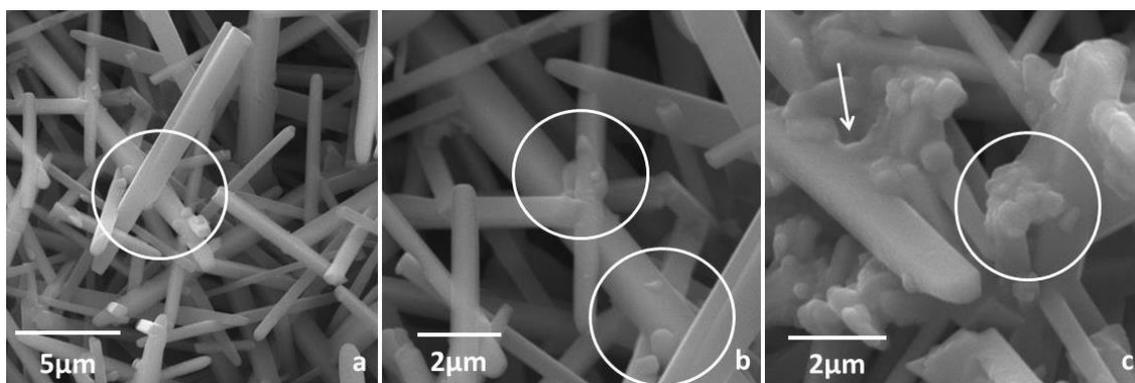


Figura 5.23 - Micrografias MEV dos whiskers observados na superfície de fratura da amostra TL5 tratada a 1250°C-10min.

A fase vítrea formada pela adição de La_2O_3 existe, entretanto quando ela se forma imediatamente a alumina se dissolve nela, precipitando na forma de mulita. Quando não há a dissolução da alumina, a fase vítrea se solidifica em pequenas gotículas sobre a superfície dos whiskers ou nas regiões de contato entre os whiskers. Estas gotículas amorfas, em razão de sua pequena quantidade, não podem ser detectadas pelas análises de raios X.

5.5.2 – A fase vítrea formada pelas amostras dopadas com Y_2O_3

Na Figura 5.24 mostram-se os difratogramas das amostras dopadas com Y_2O_3 – TY5 - entre 7° a 35° .

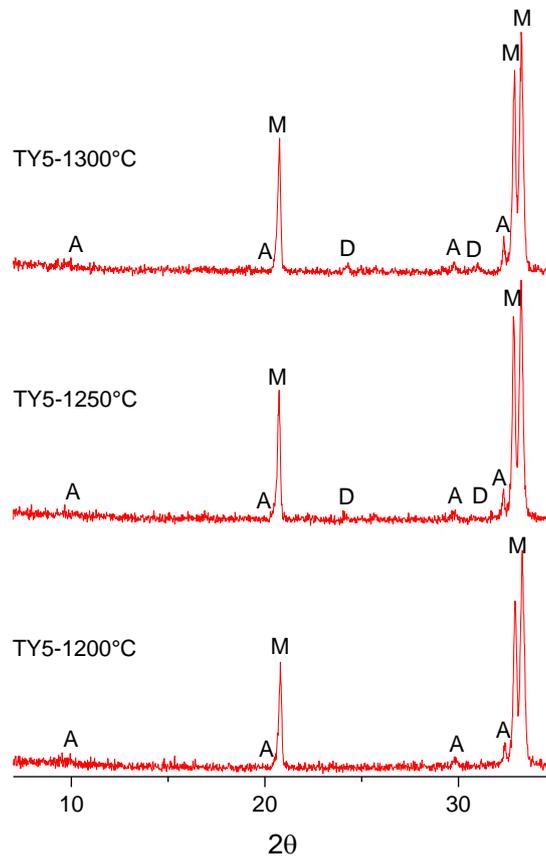


Figura 5.24 – Difratogramas das amostras dopadas com Y_2O_3 tratadas nas temperaturas de $1200^\circ C$, $1250^\circ C$ e $1300^\circ C$ durante 10min. A: Al_2O_3 , M: Mullita, D: $Y_2Si_2O_7$.

Embora a temperatura de multitização para as amostras dopadas com 5% em peso de Y_2O_3 foi de $1298^\circ C$, conforme análise de termogravimetria diferencial (Figura 5.2), na análise de DRX salienta-se que a $1200^\circ C$ existem apenas as fases de mulita e alumina, ou seja, todo topázio já se transformou em mulita. Isto ocorreu por que a análise de termogravimetria foi feita em uma atmosfera de nitrogênio, que retirava os gases formados durante a decomposição do topázio, contribuindo para a redução da temperatura de multitização. No forno tubular, onde estas amostras foram tratadas, não houve atmosfera e sim ar estático, e os gases formados não eram removidos, ficando sobre as amostras, o que provocou o aumento da temperatura de multitização. A $1250^\circ C$,

além da mulita e alumina, aparece a fase cristalina do dissilicato de ítrio – $Y_2Si_2O_7$. Estas fases continuam na temperatura de 1300°C . Observando a linha background, em todos os tratamentos, não se nota nenhum abaulamento em torno de 20° , o que indicaria a existência de alguma fase amorfa.

Um tratamento foi feito a 1100°C -10min com uma amostra TY5 não compactada, apenas para observar se havia a existência de alguma sinterização ou transformação de mulita (Figura 5.25).

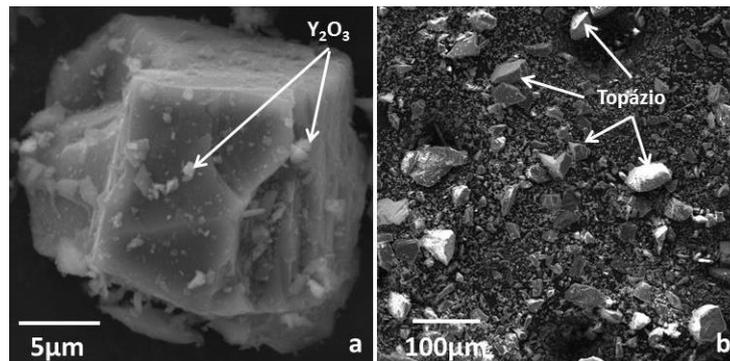


Figura 5.25 – Micrografia MEV da amostra TY5 tratada a 1100°C -10min sem compactação

A Figura 5.25(a) mostra uma partícula de topázio impregnada por pós de Y_2O_3 . Na Figura 5.25(b) as partículas maiores são de topázio, mas nem todo topázio foi constituído de partículas tão grandes assim. Nota-se que não houve nenhuma sinterização entre as partículas e nenhuma transformação em mulita.

Na Figura 5.26 verificam-se as micrografias MEV dos whiskers formados na amostra TY5 tratada a 1200°C -10min. Nas figuras (a) e (b) são os whiskers formados na superfície e (c) os whiskers observados na superfície de fratura. Na Figura 5.26(a) encontra-se uma concentração de centros de nucleações de whiskers e um grão bem desenvolvido de mulita formado na superfície da amostra. Se a 1100°C não ocorreu nenhuma transformação em mulita (Figura 5.25), a 1200°C -10min todo topázio já se transformou em mulita. Na Figura 5.26(b) mostram-se em detalhes, alguns whiskers formados na superfície. Nota-se que, na parte de junção destes whiskers, dentro da região circular, parece que o material foi derretido e solidificado, ocorrendo uma interpenetração entre os whiskers. O whisker que está na posição vertical, situado no lado direito da figura, ainda, está em processo de desenvolvimento, observa-se que na sua extremidade parece que a mulita ali formada estava fundida e depois se solidificou.

Na Figura 5.26(c) notam-se os whiskers observados na superfície de fratura. Muitos whiskers e grãos de mulita são observados, entretanto, o que chama atenção é o material que está dentro da região circular. O material tem todas as características de que foi fundido e solidificado em virtude do resfriamento. A ocorrência de regiões deste tipo é indicativo de que houve uma fase amorfa que depois solidificou.

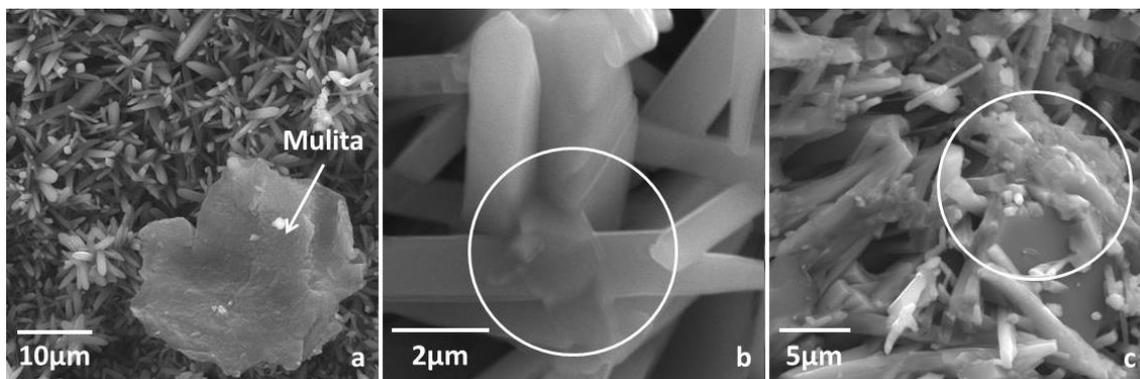


Figura 5.26 – Micrografias MEV da amostra TY5 tratada a 1200°C-10min. (a) e (b) superfície da amostra e (c) superfície de fratura.

Na Figura 5.27 observam-se as micrografias MEV dos whiskers formados na amostra TY5 tratada a 1250-10min. As figuras (a) e (b) são os whiskers formados na superfície e (c) os whiskers observados na superfície de fratura.

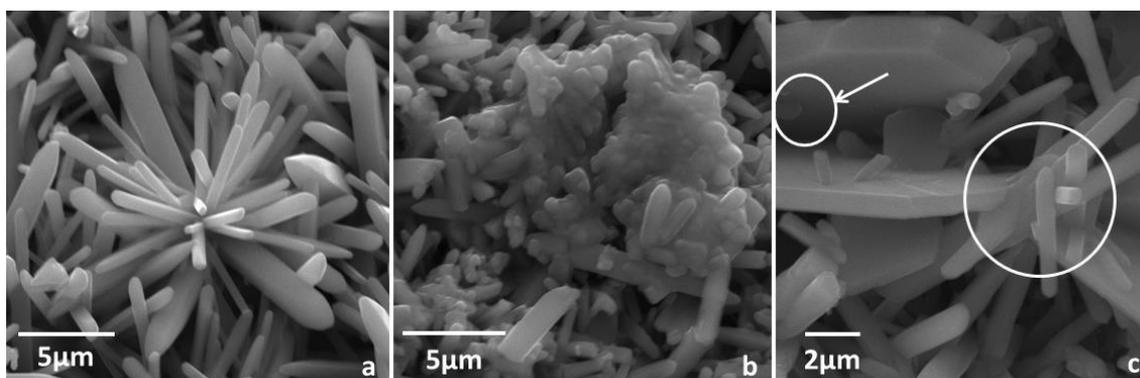


Figura 5.27 – Micrografias MEV das amostras TY5 tratada a 1250°C-10min. (a) e (b) superfície da amostra e (c) superfície de fratura.

Na Figura 5.27(a) verifica-se um centro de nucleação. Observa-se que as superfícies dos whiskers são lisas e sem incrustações. Na Figura 5.27(b) mostra-se uma região onde parece ter sido fundida seguida de uma solidificação. São indicativos da existência de uma fase amorfa. A Figura 5.27(c) é uma região da superfície de fratura que mostra a

existência de whiskers em desenvolvimento e de plaquetas de mulita. Nota-se que, em uma das plaquetas, indicada com uma seta, há a presença de uma gotícula que se solidificou, possivelmente, uma fase amorfa. Dentro da região circular pode-se notar que, nos pontos em que os whiskers estão grudados na plaqueta e nos pontos de contatos entre os whiskers, o material, também, tem todas as características de que estava fundido e foi solidificado.

Na Figura 5.28 observam-se as micrografia MEV dos whiskers formados na amostra TY5 tratada a 1300°C-10min. As figuras (a) e (b) são os whiskers formados na superfície e (c) os whiskers observados na superfície de fratura. Na Figura 5.28(a) verificam-se os whiskers formados na superfície da amostra. Nota-se, indicado por uma seta, a ocorrência de algumas gotículas solidificadas sobre a superfície de um whisker. Na região circular, no ponto de junção entre os whiskers, pode-se notar que houve uma fusão seguida de solidificação do material. Na Figura 5.28(b), na região circular, nota-se que, a base da formação dos whiskers, foi toda fundida seguida de uma solidificação em decorrência do resfriamento. O mesmo ocorre na Figura 5.28(c), que é uma região da superfície de fratura, são indicativos de que houve a formação de uma fase vítrea.

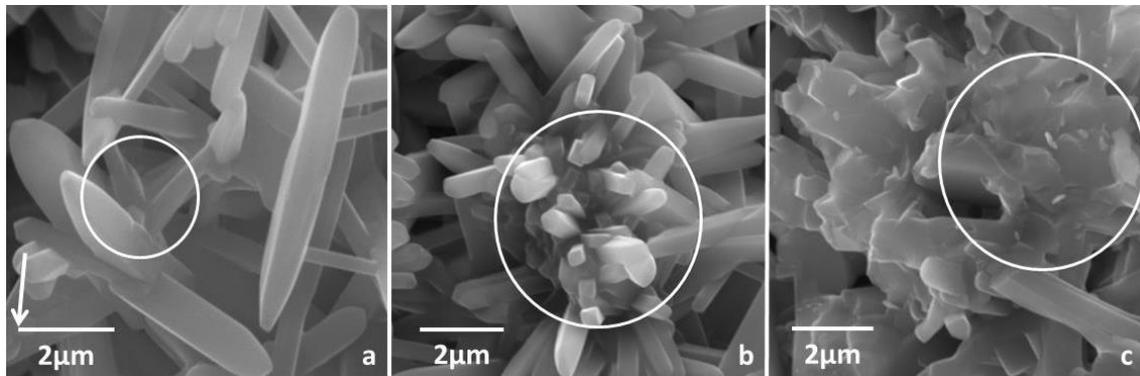


Figura 5.28 – Micrografias MEV das amostras TY5 tratada a 1300°C-10min. (a) e (b) superfície da amostra e (c) superfície de fratura.

A fase vítrea, formada pela adição de Y_2O_3 existe, mas é difícil de ser detectada pelas análises de raios-X por dois motivos. Primeiro, pelo fato que, assim que forma a fase vítrea, ela reage com a alumina formando mulita, tornando-se uma fase cristalina. A fase vítrea, que não reage com a alumina, ou não forma o dissilicato de ítrio, solidifica-se em pequenas gotículas sobre as superfícies dos whiskers, ou nas bases de união entre os whiskers.

As regiões onde o material parece que foi fundido e seguido de uma solidificação são os indicativos de que houve uma fase vítrea que se transformou em mulita. Pode-se observar que o material solidificado veio de um líquido viscoso, que é a fase vítrea. O que se pode observar nas amostras é que estas regiões, onde apresenta uma maior incidência de formação de fase amorfa, é espalhada, aleatoriamente, em pontos isolados. Isto significa que, em alguns pontos da amostra, está ocorrendo uma concentração maior de óxidos de terras raras, possivelmente em virtude da má homogeneização com o pó de topázio. A formação de uma fase vítrea ocorrerá em maior quantidade, nas regiões localizadas onde há maior concentração de óxidos de terras raras.

Um mapa dos elementos, usando o EDS do MEV, foi feito na superfície das amostras dopadas, a fim de verificar a homogeneização dos pós. Na Figura 5.29 mostra-se o mapa do elemento La, em cor vermelha, na superfície de uma mostra TL5 que foi tratada a 950°C-10min. Nota-se nas regiões mais claras a predominância maior de La.

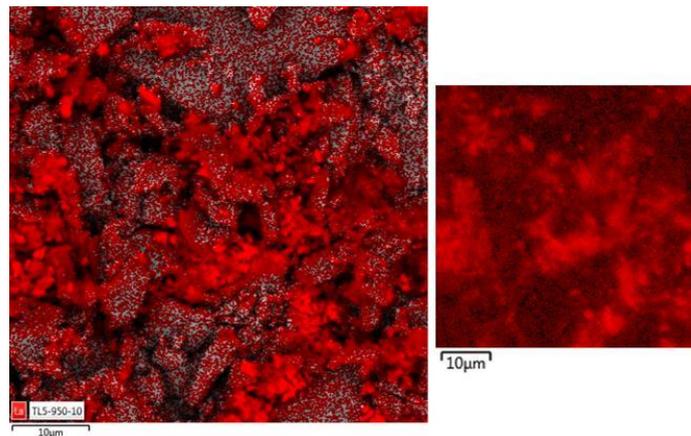


Figura 5.29 – Mapa do elemento La na superfície de uma amostra TL5 tratada a 950°C-10min.

Na Figura 5.30 observa-se o mapa do elemento Y, em cor azul, na superfície de uma amostra TY5 tratada a 1200°C-10min. Nota-se, nas regiões mais claras, a predominância maior de Y.

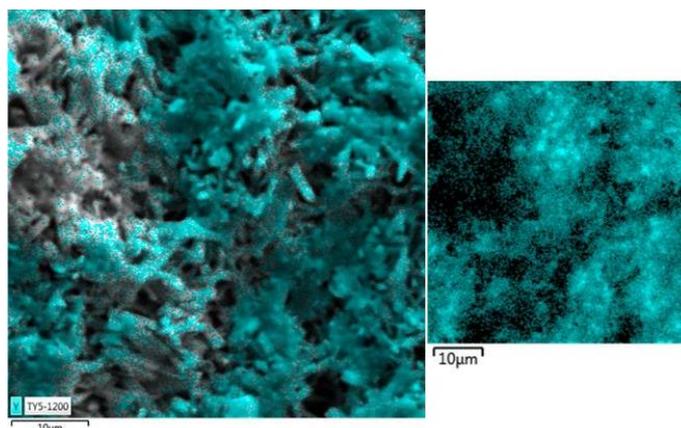


Figura 5.30 – Mapa do elemento La na superfície de uma amostra TY5 tratada a 1200°C-10min.

Como pode ser observado nas figuras 5.29 e 5.30, existem pontos com concentrações maiores de elementos de La e de Y, o que provocaria uma formação maior de fase vítrea nestes pontos. A homogeneização entre os pós de topázio e de dopantes não foi perfeita, mas isto já era esperado em razão das diferenças de granulometria entre os pós de topázio e dos dopantes. Para o topázio, o diâmetro médio das partículas do pó foi de 4,51µm, para o óxido de lantânio 1,80µm e para o óxido de ítrio 1,97µm (tabela 4.2). Outro fator que influenciou numa homogeneização imperfeita, foi a quantidade de pó de dopante usado, apenas 5% em peso, uma quantidade muito pequena, comparada à do topázio. Dificilmente o pó dopante espalharia de um modo perfeito por toda a região.

5.6 - CARACTERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE ASPECTOS

As dimensões, razão de aspecto e os coeficientes de variações das medições dos whiskers formados na superfície das amostras compactadas, estão representados na Tabela 5.4. Para o levantamento estatístico dos comprimentos e espessuras, foram realizadas 50 medições de whiskers, escolhidos aleatoriamente, para cada tipo de mulita e de tratamento. Cada comprimento e espessura medidos estão relacionados a um único whisker. Como vistos nas micrografias acima, as dimensões e as formas dos whiskers são muito variadas, isso significa que suas dimensões não são uniformes, o que resultou em um alto coeficiente de variação na razão de aspecto. O cálculo da razão de aspecto dos whiskers lamelares neste trabalho foi feito utilizando a largura e não a espessura da

lamela, obedecendo à definição de razão de aspecto que é a razão entre a primeira maior dimensão principal pela segunda maior dimensão principal (Carley, 1980).

Tabela 5.4 – Dimensões, razões de aspecto e coeficientes de variações dos whiskers formados nas superfícies das amostras compactadas.

Amostra	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
1300°C-1h				
Mul-1300	11,6 \pm 3,2	0,5 \pm 0,2	24,0 \pm 8,2	34,2
TL3-1300	7,4 \pm 1,9	0,5 \pm 0,2	17,4 \pm 6,6	37,9
TL5-1300	7,3 \pm 1,3	0,6 \pm 0,2	13,4 \pm 5,3	39,5
TY3-1300	5,2 \pm 2,1	0,8 \pm 0,2	6,7 \pm 2,7	40,3
TY5-1300	4,6 \pm 1,2	0,6 \pm 0,2	7,8 \pm 2,5	32,0
1400°C-1h				
Mul-1400	13,9 \pm 3,4	0,6 \pm 0,4	26,2 \pm 9,1	34,7
TL3-1400	7,6 \pm 2,3	0,5 \pm 0,2	15,1 \pm 5,9	39,1
TL5-1400	6,8 \pm 0,9	0,6 \pm 0,2	13,0 \pm 4,1	31,5
TY3-1400	5,6 \pm 2,7	0,9 \pm 0,3	6,5 \pm 2,5	38,5
TY5-1400	6,1 \pm 1,7	1,1 \pm 0,7	6,4 \pm 2,6	40,6

Os óxidos de terras raras diminuem fortemente o comprimento dos whiskers e, como consequência, a razão de aspecto dos whiskers formados em relação aos da mulita pura. A redução do comprimento é mais acentuada para a mulita dopada com Y_2O_3 , sendo de 60,0%, a 1300°C com 5% do dopante e 59,7%, a 1400°C com 3% de dopante. Com relação às espessuras dos whiskers dopados, a adição de óxidos de terras raras tem um comportamento diferente. Enquanto os whiskers dopados com La_2O_3 tem uma pequena redução na espessura, os dopados com Y_2O_3 sofrem um forte aumento na espessura. Este aumento é de 60%, a 1300°C com 3% de dopante e de 120% a 1400°C para 5% de dopante.

Para a mulita pura o aumento da temperatura aumenta as dimensões e a razão de aspecto dos whiskers. Para as amostras dopadas com óxidos de terras raras, mantendo a percentagem de dopante constante e aumentando a temperatura a razão de aspecto diminui. Esta redução é muito mais acentuada para as amostras dopadas com Y_2O_3 .

Na Figura 5.31 verifica-se a variação da razão de aspecto dos whiskers puros e dopados com La_2O_3 , de acordo com a temperatura de aquecimento e da concentração de dopante em relação à mulita pura.

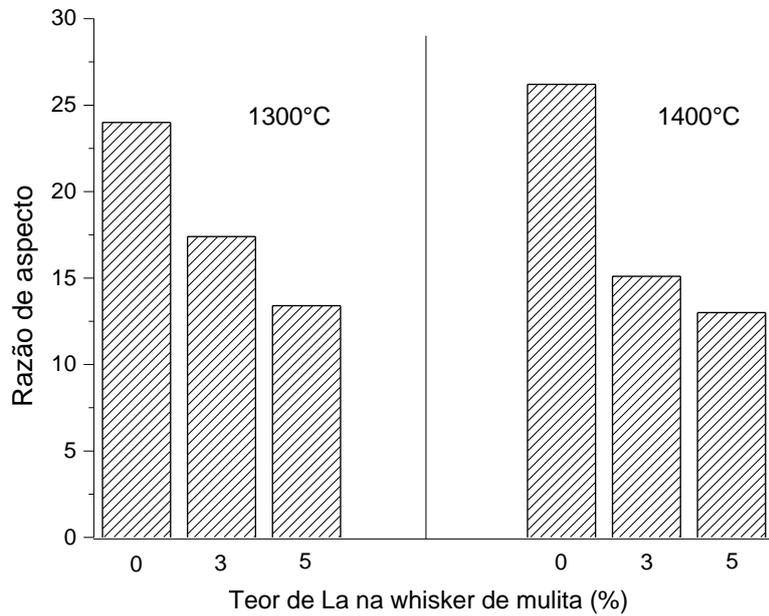


Fig. 5.31– Comparação da razão de aspecto das mulitas dopadas com La_2O_3 .

Na Figura 5.32 verifica-se a variação da razão de aspecto dos whiskers puros e dopados com Y_2O_3 , de acordo com a temperatura de aquecimento e da concentração de dopante em relação à mulita pura.

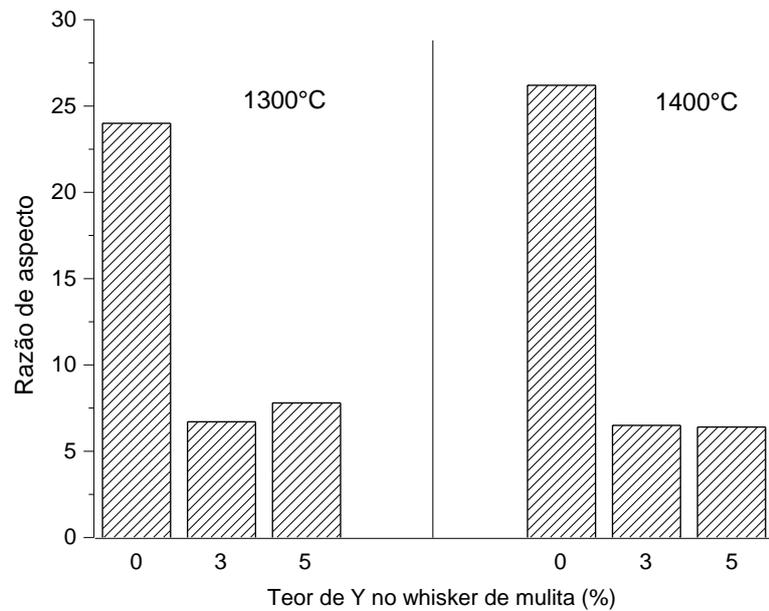


Fig. 5.32 - Comparação da razão de aspecto das mulitas dopadas com Y_2O_3 .

Perera (1985) obteve whiskers de espessura de $0,5\mu\text{m}$ e comprimento de $5\mu\text{m}$ por meio da decomposição da caulinita a 1600°C . Miao (1999), a partir do flurotopázio natural, obteve whisker com $1,0\mu\text{m}$ de espessura e $10\mu\text{m}$ de comprimento e Regiani *et al.* (2002), pelo gel difásico dopado com lantânio, obtiveram whiskers com espessuras constantes de $2,0\mu\text{m}$, mas não mencionam o comprimento. Essas dimensões não estão muito diferentes das obtidas pelo topázio puro. Entretanto, as espessuras obtidas nos whiskers dopados com lantânio estão bem abaixo das obtidas por Regiani *et al.* e não são constantes como menciona em seu trabalho. Uma vantagem de se ter whiskers bem finos, é a probabilidade de não existir defeitos estruturais, o que aumenta suas propriedades mecânicas.

5.7 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS WHISKERS

A formação de whiskers se dá por dois caminhos diferentes:

1. Pela dissolução da alumina numa fase vítrea e sua precipitação na forma de mulita.
2. Por meio das reações de transporte de gás, que é o caso do topázio puro.

Os dois processos ocorrem, simultaneamente, quando ao topázio são adicionados óxidos de terras raras. Esta adição provoca a formação de uma fase vítrea, a alumina sendo sensível à presença desta fase vítrea, dissolve-se nela e precipita-se na forma de mulita. Paralelamente a esse processo, gases de flúor são liberados da estrutura do topázio arrastando os átomos de silício formando o gás SiF_4 , produzindo mulita.

De acordo com a literatura (Silva, 1994), os líquidos com baixa viscosidade aumentam a mobilidade atômica e, conseqüentemente, a velocidade de nucleação e de crescimento dos grãos, mas pode ocorrer que um grande número de centros de nucleação seja formado. Neste caso, a alta concentração de núcleos impediria o crescimento dos whiskers e grãos com menor razão de aspecto seriam desenvolvidos. Na Figura 5.33, nas regiões circulares, salientam-se concentrações de centros de nucleações que são formados nas superfícies das amostras dopadas com terras raras. Nota-se que as amostras dopadas com Y_2O_3 possuem uma concentração maior de centros de nucleações do que as amostras dopadas com La_2O_3 , contradizendo a

literatura, pois a viscosidade da fase vítrea, formada pelo Y_2O_3 , é maior do que a formada pelo La_2O_3 .

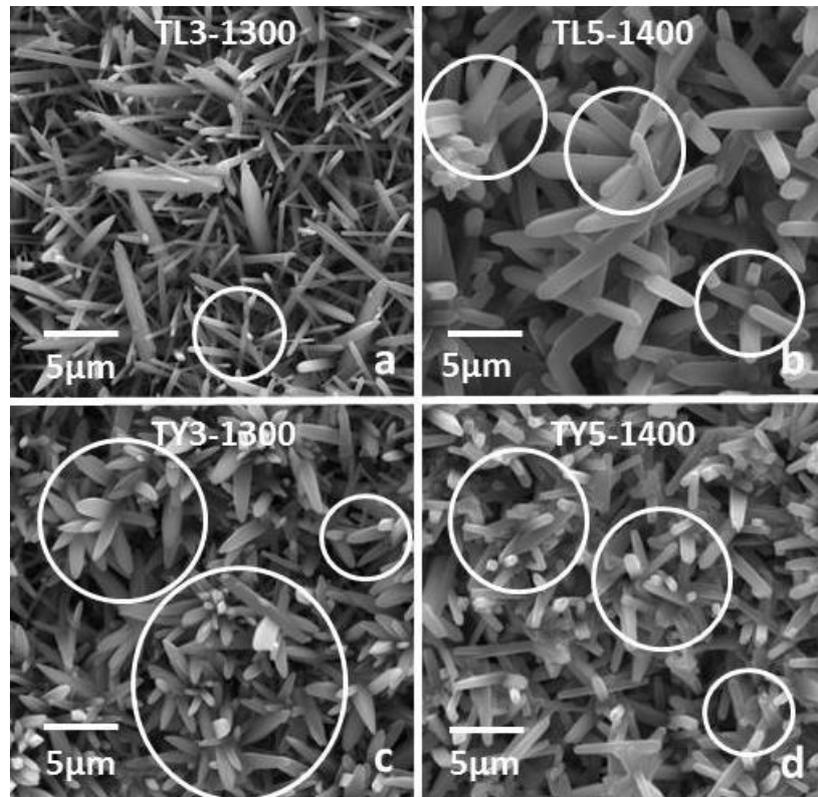


Fig. 5.33 – Comparação da quantidade de centros de nucleações formados nas superfícies das amostras dopadas.

Nos líquidos de viscosidade elevada, a redução no coeficiente de difusão dos átomos induz o crescimento de grãos quase que, exclusivamente, nos sítios energeticamente mais favoráveis. A transferência de material para estes locais resulta numa distribuição heterogênea do líquido, com conseqüente incremento do gradiente de concentração resultando em grãos com alta razão de aspecto (Huang, 1996; Guedes, 2000). Casos semelhantes, onde alguns whiskers se sobressaem muito mais que os outros, são vistos nas amostras dopadas com terras raras.

Com relação ao que diz a literatura (Silva, 1994; Huang, 1996; Guedes, 2000), temos vários fatos conflitantes encontrados nesta pesquisa. Isso é resultado do tipo de processo usado para obter a mulita. Nas literaturas mencionadas acima, usam-se pós de alumina e sílica na proporção exata para obter mulita 3:2. Caso queira dopar essa mulita, pós do óxido dopante são misturados junto aos pós de sílica e alumina e aquecidos até a temperatura de mulitização. Nesta situação, tanto a alumina como a

sílica estão livres para reagirem entre si e, também, para reagirem com o pó de óxido dopante formando uma fase vítrea com uma viscosidade alta ou baixa, dependendo da natureza do óxido dopante. Regiani *et al.* (2002) afirmaram que as terras raras induzem a nucleação e crescimento de whiskers de mulita de uma maneira muito semelhante. No caso do topázio, os constituintes, sílica e a alumina não estariam tão livres para reagirem com o óxido dopante formando a fase vítrea e incorporando o metal do óxido na estrutura da mulita. A alumina e sílica estariam combinadas, formando a estrutura do topázio, cuja relação Al/Si é 2 e da mulita é 3,43 (Tab. 5.3). A reação de transporte de gás, durante a decomposição térmica do topázio, por meio do flúor, retira o Si da sílica e Al da alumina, aumentando a relação Al/Si, transformando em mulita. Parte da sílica reage com o óxido dopante formando a fase vítrea rica em sílica. Quando isso ocorre, a relação Al_2O_3/SiO_2 da mulita, é alterada, saindo da faixa de 1,5 a 2. Para manter-se na faixa de concentração da mulita, parte da alumina se dissocia da sílica ficando como alumina livre e uma parte desta alumina livre dissolve-se na fase vítrea, produzindo mulita secundária. Como os dois processos de formação de mulita atuam simultaneamente - reação de transporte de gás, e dissolução e precipitação da alumina - apenas o segundo processo poderia ser comparado com a literatura, e esse não é o processo principal. Interferências estão ocorrendo no processo secundário e alguma divergência com a literatura seria plausível ocorrer.

Para Pyzik *et al.* (2008), no processo de obtenção de whiskers de mulita por meio do fluorotopázio, utilizado pela firma “*The Dow Company*”, a reação de transporte de gás é tida como um processo secundário, sendo o da dissolução da alumina em fase líquida, o processo principal. Neste caso, usa-se uma mistura de alumina e caulinita para obter inicialmente o fluorotopázio. O fluorotopázio obtido é submetido a uma decomposição térmica, auxiliado por um fluxo de SiF_4 , à pressão constante 500torr, e os whiskers de mulita são obtidos a $1100^\circ C$. A decomposição térmica da caulinita é o processo mais usado para obtenção de uma mulita próxima à relação 3:2, rica em sílica e com uma grande quantidade de fase vítrea, o que não ocorre no topázio, pois o volume de fase vítrea, formada pela adição de terras raras, é muito pequeno. Assim sendo, o processo principal de formação de mulita, para a decomposição térmica da caulinita, é o da dissolução e precipitação da alumina. Neste processo, a adição de alumina na caulinita seria para reagir com a fase vítrea, para obter uma mulita próxima à relação 2:1, rica em alumina, facilitando a produção da estrutura de whisker. As dimensões dos whiskers, obtidos pelo processo da *Dow Company*, têm espessura variando de 10 a

15µm e comprimento de 200 a 300µm, dimensões muito maiores que as obtidas neste trabalho, em função do fluxo de SiF₄ usado durante o aquecimento. O propósito de obtenção de whiskers da *Dow Company* é a produção de filtros para motores a diesel. As dimensões dos whiskers dependem das condições do processo e das matérias primas utilizadas.

Regiani *et al.* (2002) mencionam três possibilidades para sítios de nucleação de whiskers: dentro de uma camada líquida vítrea, na interface líquido/ar e na interfase dos grãos de mulita com a fase líquida vítrea, mas esta última possibilidade só ocorre se houver aglomerados de grãos com whisker. Considerando que o processo utilizado por Regiani *et al.* é diferente do usado neste trabalho, suas considerações, também, podem ser aplicadas na formação de whiskers provenientes da decomposição do topázio puro e dopado.

A condição necessária para que ocorra o crescimento dos whiskers é numa interface de fase líquida vítrea/ar, e que não haja obstáculos impedindo o crescimento, ou seja, menor concentração de centros de nucleações o que aumentaria a concentração de espaços livres.

Para as amostras dopadas, a superfície das pastilhas é a região onde há o maior contato entre o ar e a fase líquida vítrea. Nesta região, os whiskers desenvolveram na medida em que as condições de produção de fase vítrea e ar tornavam-se cada vez mais favoráveis. A superfície foi a região onde houve a maior concentração de gases liberados pela pastilha de topázio.

No interior da amostra não houve contato com o ar, a não ser o dos gases liberados, durante a decomposição do topázio, que formam a mulita, mas pode não formar whiskers, em decorrência da falta de espaço para crescerem e uma melhor interface de fase líquida com ar ou com o fluxo de gás SiF₄. Entretanto, houve a presença de uma camada líquida vítrea, e uma interfase dos grãos de mulita com fase líquida vítrea, já que observam-se aglomerados de grãos com whiskers (Figs. 5.26(c), 5.27(c) e 5.28(c)).

A fim de verificar o comportamento do desenvolvimento dos whiskers no interior das amostras, pastilhas de Mul-1400, TL5-1400 e TY5-1400, foram partidas e analisadas a formação de whiskers na superfície de fratura. Na Figura 5.34 observa-se as micrografias MEV da superfície de fratura da amostra Mul-1400.

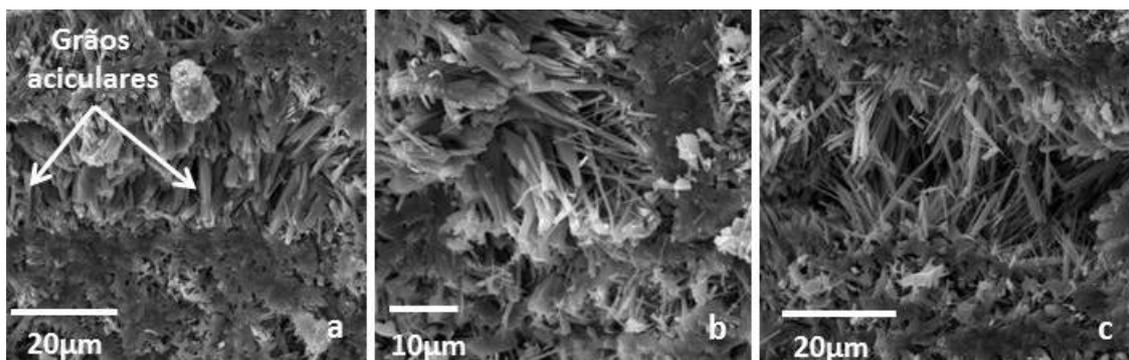


Figura 5.34 – Whiskers observados na superfície de fratura da amostra Mul-1400.

Grãos aciculares de mulita tendendo a se transformar em whiskers, foram observados em toda a extensão da superfície de fratura (Figura 5.34(a)). Entretanto, a existência de qualquer cavidade, provocada por poros, empacotamento irregular ou liberações gasosas, proporciona a formação de whiskers (Figura 5.34(b)). Quanto maior a cavidade, maiores são os whiskers formados (Figura 5.34(c)). Os whiskers crescem, dentro das cavidades, por ser uma região onde eles encontram menos obstáculos para o seu desenvolvimento e crescimento. Fora das cavidades não foi observada a existência de whiskers, somente grãos de mulita. A falta de contato com o ar ou de um fluxo de gás e de espaços livres prejudicou o desenvolvimento dos whiskers.

Na Figura 5.35 salientam-se as micrografias MEV da superfície de fratura de uma pastilha de TL5-1400. A existência de whiskers foi maior do que na amostra Mul-1400 por causa da fase vítrea formada (Figura 5.34). A adição de La_2O_3 provocou, no interior da pastilha, o surgimento de muitas plaquetas de mulita (Figura 5.35(a)). Os whiskers crescem misturados com estas plaquetas, mas a presença de qualquer cavidade ou de algum espaço livre proporciona um desenvolvimento melhor dos whiskers. Em volta das cavidades a predominância é de grãos de mulita (Figura 5.35(b) e (c)).

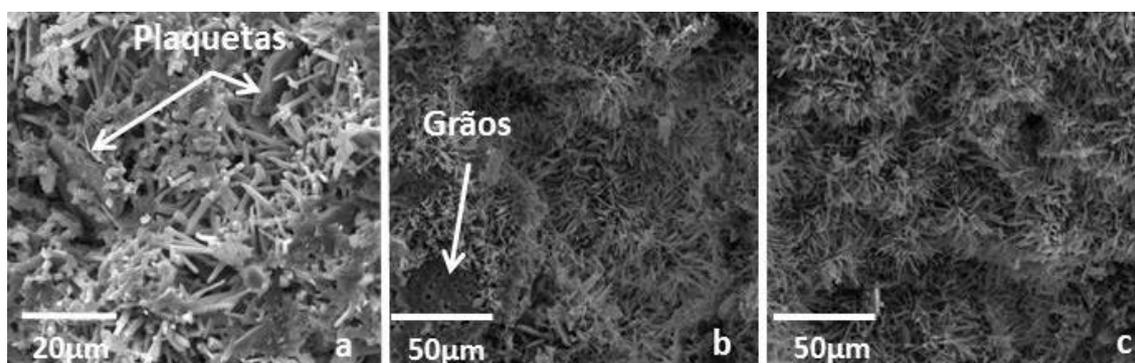


Figura 5.35 - Whiskers observados na superfície de fratura de uma pastilha de TL5 – 1400.

A adição de La_2O_3 reduz as dimensões e a razão de aspecto dos whiskers formados, como pode ser visto na Tabela 5.4. A falta de um fluxo de gás e de espaços livres foi a causa principal que impediu a formação e o desenvolvimento dos whiskers no interior das amostras. Entretanto, a formação de uma fase vítrea, em virtude da adição de La_2O_3 , favoreceu o desenvolvimento dos whiskers, que cresceram, principalmente, em cavidades e onde o fluxo de gás foi mais favorecido. Como ocorre aglomeração de grãos de mulita, os whiskers, também, desenvolveram na interface dos grãos de mulita com a fase líquida vítrea, conforme mencionam Regiani *et al.* (2002).

Na Figura 5.36 verificam-se as micrografias MEV da superfície de fratura de uma pastilha de TY5 – 1400. A existência de whiskers, no interior da pastilha, foi menor do que nas pastilhas de Mul-1400 e TL5-1400. Pode-se dizer que não houve formação de whiskers, mas a existência de uma grande quantidade de plaquetas hexagonais de mulita que, em algumas vezes, são confundidas com whiskers. Alguns whiskers pouco desenvolvidos se formaram misturados com as plaquetas e os grãos de mulita (Figura 5.36(a) e (b)). Entretanto, a presença de alguma cavidade ou espaço livre, propicia a formação de whiskers pouco desenvolvidos. A presença de uma fase vítrea de viscosidade elevada favorece a formação de grãos aciculares de mulita, com elevada razão de aspecto, que, facilmente, podem ser confundidos com whiskers (Figura 5.36(c)).

A adição de Y_2O_3 , como ocorre com o La_2O_3 , favorece a formação de plaquetas de mulita no interior das amostras. A fase vítrea, formada pela a adição dos óxidos de terras raras, é a responsável pela ocorrência destas plaquetas. O aumento da viscosidade aumenta a ocorrência de plaquetas e inibe a formação de whiskers.

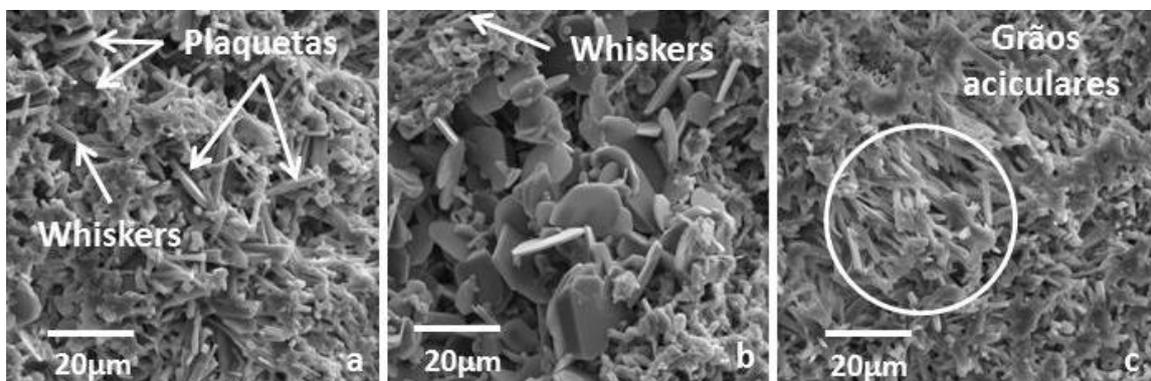


Figura 5.36 - Whiskers observados na superfície de fratura da amostra TY5 – 1400.

5.8 – DESAGREGAÇÃO DOS WHISKERS FORMADOS NO INTERIOR DAS AMOSTRAS

5.8.1 - Formação de whiskers no interior da amostra compactadas e sua desagregação

Whiskers formados nas superfícies das pastilhas são maiores em comparação aos formados no interior. O mesmo acontece com a razão de aspecto que é maior para os whiskers da superfície. O ideal para a produção de whiskers seria que eles fossem produzidos tanto na superfície como no interior da amostra. Existem produtos à base de whiskers, como filtros, onde a massa cerâmica que vai originar os whiskers é moldada na forma exata do produto e, após tratamento térmico, têm-se os whiskers formados tanto na superfície como no interior. O maior controle, neste caso, é com a porosidade do filtro que é definida pela razão de aspecto dos whiskers. Casos assim, não há necessidade de desagregação dos whiskers que foram produzidos na massa cerâmica. Entretanto, para aplicações em materiais compósitos, muitas vezes, é necessário a desagregação dos whiskers produzidos. O ideal seria que os whiskers fossem desenvolvidos tanto na superfície como no interior da massa cerâmica e eles pudessem ser desagregados com facilidade.

A desagregação dos whiskers, para obter a sua separação, é quase que impossível ser realizada, sem provocar a quebra dos mesmos. A região de fratura numa amostra formada por whiskers acontece, normalmente, no plano onde há uma maior concentração de núcleos de crescimento de whiskers, do que nos próprios whiskers, que possuem uma resistência muito mais elevada. Os whiskers podem crescer geminados, em um centro de nucleação como um *starburst*, interligados, ou interpenetrados uns aos outros. Os whiskers, em qualquer um destes tipos de formações, são difíceis de serem desagregados sem que provoquem a quebra dos mesmos.

Na Figura 5.37 observam-se alguns tipos de formações de whiskers de muita proveniência da decomposição do topázio. Na Figura 5.37(a) são whiskers formados em um centro de nucleação do tipo *starburst*, para desagregá-los, é necessário quebrar a base do núcleo. Na Figura 5.37(b), na sua parte superior esquerda, observam-se dois whiskers que desenvolvem geminados e, no centro da figura, há vários whiskers que interpenetram um no outro. Na Figura 5.37(c) há whiskers que se desenvolveram geminados. Na Figura 5.37(d) mostram-se whiskers interligados ou interconectados,

estes são mais fáceis de serem desagregados, mas impossível de fazê-lo sem a quebra de uma parcela deles. Pelos exemplos mostrados, é muito difícil promover a desagregação dos whiskers sem que ocorra a produção de uma quantidade acentuada de fragmentos de whiskers que foram quebrados durante o processo

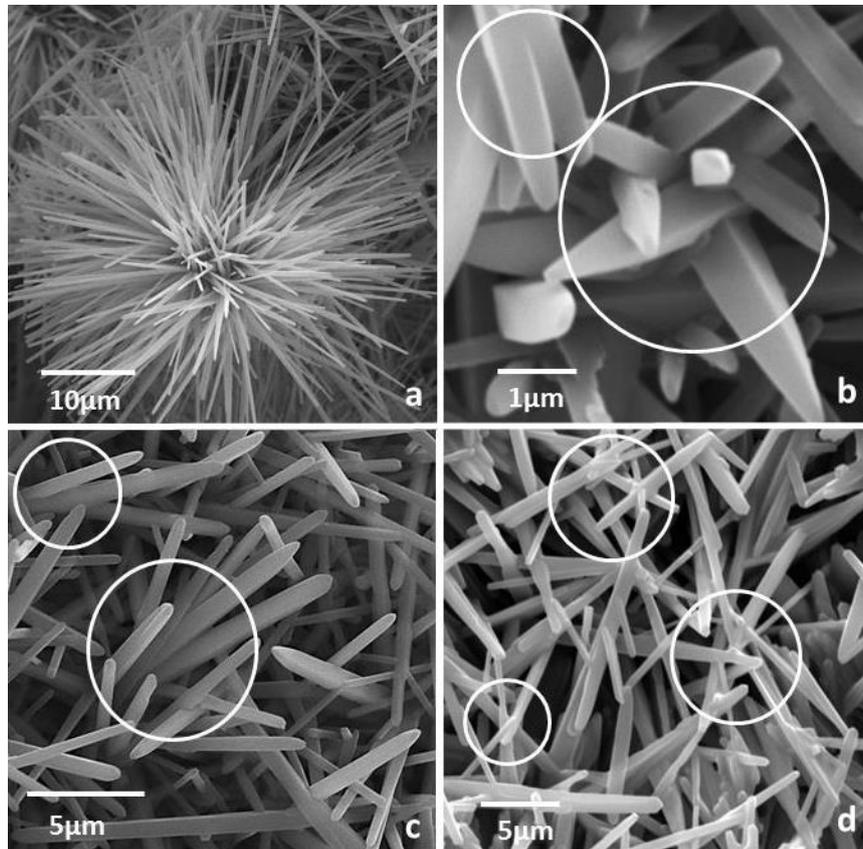


Figura 5.37- Tipos de formações de whiskers. (a): *starburst* (b): interpenetrado (c): geminados e (d): interligados ou interconectados.

. O que impede a transformação da mulita em whisker no interior das pastilhas pode ser em razão de três fatores:

1. A falta de espaços livres para o desenvolvimento e crescimento dos whiskers.
2. O fluxo dos gases liberados na decomposição do topázio é suficiente para a transformação do topázio em mulita, mas não para a transformação da mulita em whiskers.
3. A falta de uma interface de fase vítrea/gás, no interior das amostras.

A falta de espaços vazios é um dos fatores que mais dificulta tanto a formação como a desagregação dos whiskers, no interior de uma amostra. Um estudo foi feito

visando a obter a melhor formação de whiskers no interior do corpo cerâmico e a sua desagregação. Para atender a esse objetivo, os pós de topázio puro e dopado com 5% em peso de terras raras, foram tratados, termicamente, a 1400°C-1h, por quatro processos diferentes. No primeiro processo, os pós foram tratados sem sofrerem compactação. No segundo processo, os pós foram misturados com 40% em peso de amido e compactados. No terceiro processo, os pós misturados com amido foram tratados, mas sem compactação. No quarto processo, uma amostra compactada de pó de topázio, com 40% em peso de amido, foi tratada a 1330°C-10min, com o objetivo de evitar uma sinterização eficiente nos pontos de contatos entre os whiskers. A escolha da dopagem ser de 5% em peso e não 3% é por causa do volume maior de fase vítrea que é formada o que poderia dificultar a desagregação dos whiskers. O uso de 40% em peso de amido foi em função do trabalho realizado por Miao (1999), que obteve uma cerâmica porosa com base na areia de topázio natural consistindo de 96-97% de topázio e 2-3% de SiO₂. Miao (1999) adicionou a esta areia 5-10% em peso de Al₂O₃ e 40% em peso de amido de milho. Com um tratamento térmico de 1300°C-5h, obteve uma cerâmica de mulita com 80% de porosidade e os whiskers produzidos tinham comprimentos de até 10µm e espessura inferior a 1µm, mas o objetivo do trabalho de Miao, não era a desagregação de whiskers formados no interior das amostras e, sim, a fabricação de filtros.

As amostras sinterizadas foram fragmentadas (pulverizadas) a seco em um almofariz de alumina. Uma suspensão com álcool etílico foi feita com pó gerado, durante a fragmentação e submetido a ultrassom, por um tempo de 30min, para facilitar a desagregação dos whiskers. O material em seguida foi filtrado em um filtro de papel e secado em estufa ou ao ar livre. Nem todas as amostras foram submetidas a ultrassom, para que o processo de desagregação pudesse aproximar-se o máximo possível de uma realidade industrial, que usaria apenas um moinho para efetuar a desagregação dos whiskers.

5.8.2 - Formação de whiskers em amostras não compactadas e sua desagregação

A compactação de um pó reduz entre 50 a 55% os espaços livres dentro de uma amostra. Isto dificulta a saída dos gases resultantes da decomposição do topázio e o crescimento dos whiskers, mas facilita a formação de uma fase vítrea quando da dopagem, o que favorece o crescimento dos whiskers. Em geral, nas pesquisas, dão preferência a uma compactação mais firme, pois diminui o gradiente térmico, aumenta a

condutividade e os experimentos podem ser mais reprodutíveis. Para aumentar o espaço livre, pós de topázio puro e dopados com 5% em peso de terras raras, foram tratados a 1400°C – 1h, sem compactação. A identificação das amostras não compactadas foi feita colocando a palavra “Solta” após a denominação usual. Foram analisados os whiskers formados na superfície externa e, também, na superfície de fratura.

5.8.2.1 - Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e sua desagregação

Na Figura 5.38 observam-se as micrografias MEV dos whiskers formados na amostra Mul.Solta-1400. As figuras (a) e (b) são os whiskers formados na superfície e as figuras (c) e (d) os whiskers formados no interior da pastilha, ou seja, observados na superfície de fratura.

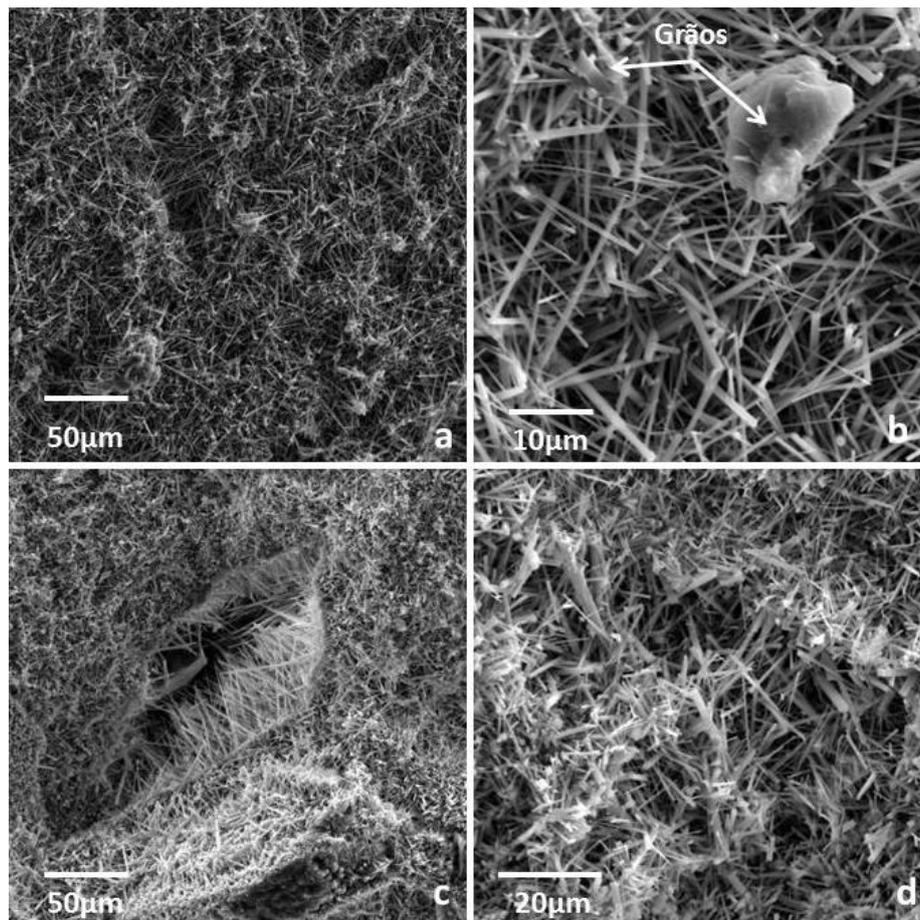


Figura 5.38 - Whiskers formados na amostra Mul.Solta-1400, pó de topázio não compactado e tratado a 1400°C–1h.

Nota-se, na superfície, da Fig. 5.38, a inexistência de centros de nucleações de desenvolvimentos whiskers. Os whiskers são soltos, interconectados ou interligados, e de fácil desagregação (Figura 5.38(a)). Nem toda mulita produziu whiskers, podem-se notar alguns grãos de mulita espalhados pela superfície (Figura 5.38(b)). A formação de whiskers no interior da amostra foi, em quantidade, melhor do que a ocorrida na amostra compactada (Figura 5.34). A formação ocorre em toda a extensão da superfície de fratura, mas os whiskers possuem dimensões menores do que os formados na superfície externa. Entretanto, nas cavidades, onde o espaço livre e o fluxo de SiF_4 é maior, os whiskers desenvolvem muito mais (Figura 5.38(c)). Fora das cavidades, como os espaços livres são menores, os whiskers tiveram um desenvolvimento menor (Figura 5.38(d)).

Os espaços livres facilitam o crescimento e desenvolvimento dos whiskers, facilitam as liberações gasosas, que passam a envolver todo o material interno, produzindo mais whiskers.

Na Figura 5.39 verificam-se os whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1400. Nota-se a existência e muitos fragmentos de whiskers que foram partidos durante a fragmentação. O material foi, facilmente, desagregado não oferecendo muito esforço para ser fragmentado no almofariz. A resistência à fragmentação foi tão baixa que o material se “fragmentava” apenas com o manuseio. Situação bem diferente do material que é compactado, pois, após o tratamento térmico, torna-se muito mais resistente à fragmentação. Mesmo com todos esses cuidados, a existência de fragmentos de whiskers, foi muito grande. Isto já era esperado, pois os whiskers são todos interligados uns aos outros, o que dificulta a sua desagregação, embora a amostra não oferecesse resistência à fragmentação.

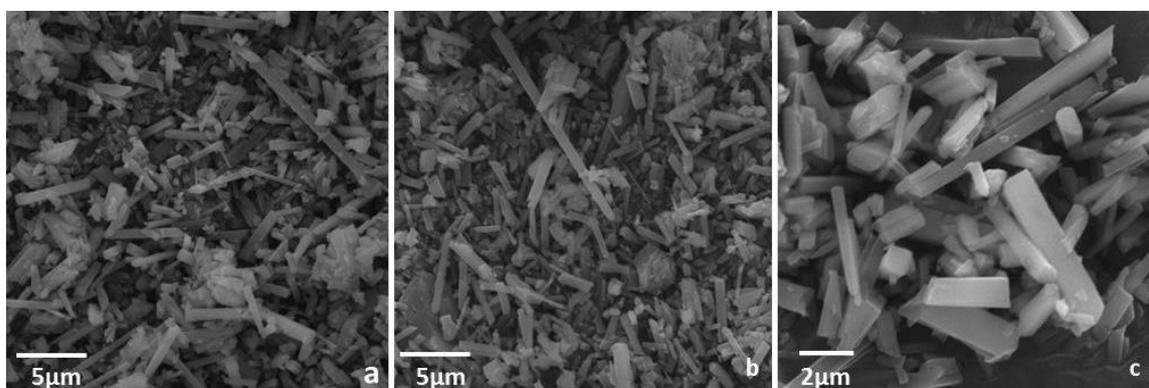


Figura 5.39 – Micrografias dos whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1400, pó de topázio não compactado e tratado a 1400°C –1h.

Na Figura 5.40 constata-se a micrografia MEV dos whiskers formados em uma amostra de mulita pura que foi tratada a 1300°C-1h – Mul.Solta-1300. As figuras (a) e (b) são os whiskers formados na superfície e as figura (c) e (d) os whiskers observados na superfície de fratura. Nota-se a presença de alguns pequenos grãos de mulita e as dimensões e formas dos whiskers não são uniformes (Figura 5.40(a)). Em alguns centros de nucleações ocorreram whiskers bem desenvolvidos que são até mais largos dos que os outros whiskers formados (Figura 5.40(b)). No interior da amostra ocorreu a formação de muitos grãos aciculares de mulita em formato ortorrômbico (Figura 5.40(c)). A temperatura de 1300°C foi suficiente para a transformação do topázio em mulita, mas não foi suficiente para promover o desenvolvimento completo dos whiskers (Figura 5.40(d)).

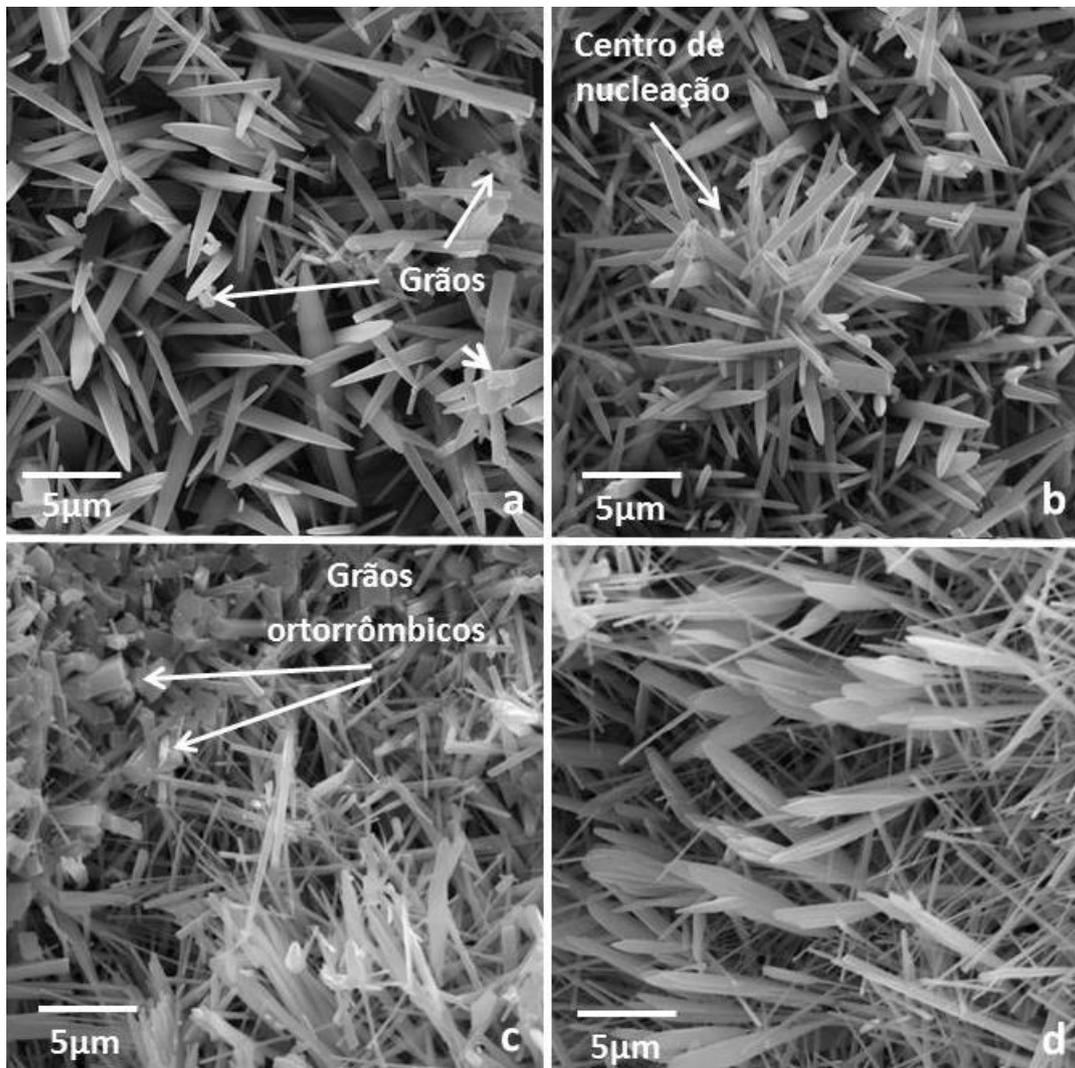


Fig. 5.40 - Micrografias dos whiskers formados na amostra Mul.Solta-1300.

Na Figura 5.41 mostram-se os whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1300. O pó fino resultante da fragmentação, neste caso, foi submetido a um ataque ácido mediante de uma solução aquosa de 5% de HF, durante 40h em temperatura ambiente, para eliminação de qualquer fase vítrea existente. Nota-se que as dimensões dos whiskers variam muito como mostradas na Figura 5.40 e apresenta menos fragmentos de whiskers do que a amostra Mul.Solta-1400 (Figura 5.30).

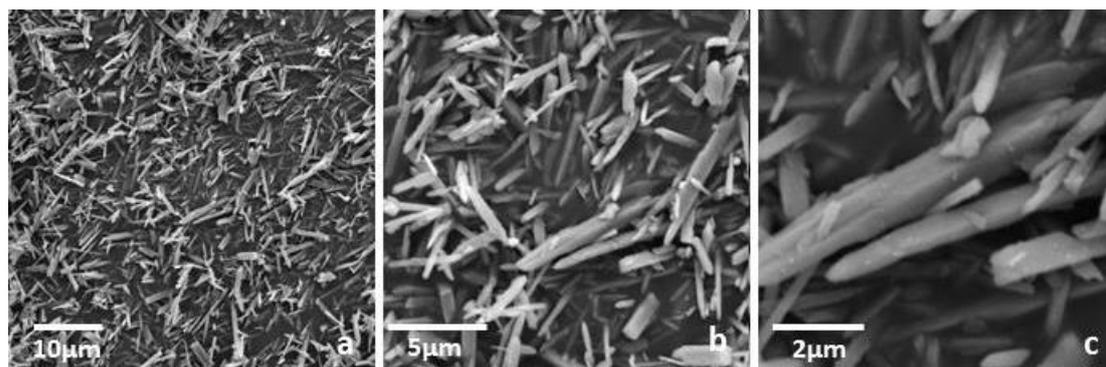


Fig. 5.41 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra Mul.Solta-1300, submetidos a um ataque ácido em uma solução aquosa de 5% de HF.

5.8.2.2 - Formação de whiskers em amostra de mulita dopada não compactada e sua desagregação

Na Figura 5.42 encontram-se os whiskers formados na amostra TL5.Solta-1400. As figuras de (a) a (c) são os whiskers formados na superfície e as figuras de (d) a (f) os whiskers observados na superfície de fratura. Uma concentração muito grande de centros de nucleações e de desenvolvimentos de whiskers do tipo *starburst* ocorreu na superfície da amostra (Figura 5.42(a)). Os whiskers formados nestes centros possuem uma espessura maior, quando comparados com os whiskers que foram formados nos espaços livres entre os centros de nucleações (Figura 5.42(b) e (c)). No interior da amostra, houve uma maior quantidade de whiskers formados do que na amostra não compactada (Figura 5.35). Alguns whiskers são interconectados (figura 5.42(d)), mas outros são formados em centros de nucleações do tipo *starburst* (Figura 5.42(e)). Centros deste tipo somente ocorrem quando há grandes espaços livres e suficientes para que os whiskers possam crescer sem restrições. Nem toda mulita se transformou em whiskers, alguns grãos equiaxiais e plaquetas de mulita foram encontrados (Figura 5.42(f))

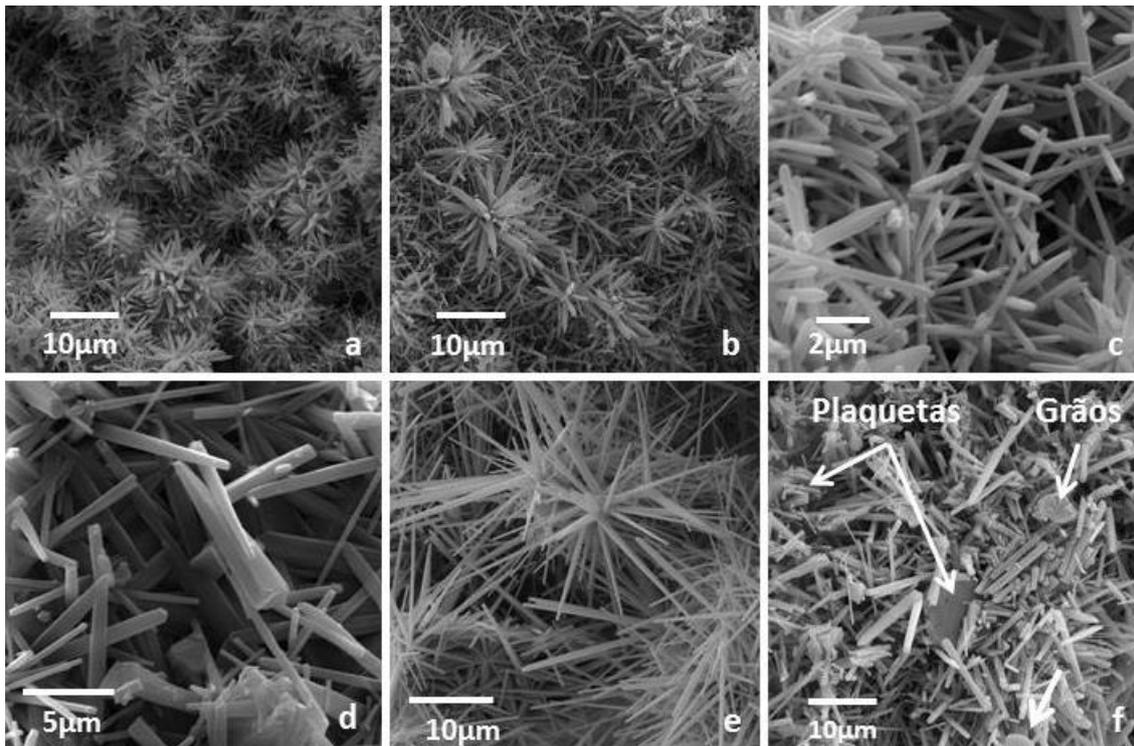


Fig. 5.42 - Micrografias dos whiskers da amostra TL5.Solta - 1400.

Na Figura 5.43 salientam-se os whiskers desagregados da amostra TL5.Solta-1400. Nota-se uma grande concentração de fragmentos de whiskers tal como ocorreu com a amostra Mul.Solta-1400 (Figura 5.39) e alguns grãos de mulita. Os whiskers apresentam-se em diversas formas como lamelar, cunha e obelisco (Figura 5.43(b)).



Fig. 5.43 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra TL5.Solta-1400.

Na Figura 5.44 mostram-se os whiskers formados na amostra TY5.Solta-1400. As figuras de (a) a (c) são os whiskers formados na superfície e as figuras de (d) a (f) os whiskers observados na superfície de fratura. Os whiskers formados são de difíceis separações. Eles foram formados entre plaquetas de mulita (Figura 5.44(a)) e nas

extremidades de muitos whiskers, nos pontos de contatos com outros whiskers, grão de mulita foram formados mantendo os whiskers presos uns aos outros, dificultando ainda mais suas desagregações (Figura 5.44(b)). Estes pequenos grãos de mulita foram formados em razão da fase vítrea e, observa-se que estes grãos parecem que foram fundidos. Nota-se a presença de uma fase vítrea residual que envolve os whiskers, principalmente, em sua base de formação (Figura 5.44(c)). A fase vítrea, também, funciona como uma “argamassa” mantendo os whiskers grudados e dificultando sua desagregação. A formação de whiskers, no interior da amostra, foi, em quantidade, um pouco melhor do que na amostra compactada, onde ocorreu uma formação intensa de plaquetas de mulita (Figura 5.36). Eles são muitos pequenos, grudados, envoltos à fase vítrea e grãos de mulita, formando grandes aglomerados de difícil separação (Figura 5.44(d)). Em algumas cavidades, houve a formação de whiskers, mas em virtude da viscosidade elevada da fase vítrea, os whiskers formaram estruturas de difícil separação (Figura 5.44(e)). Na Figura 5.44(f) encontra-se uma concentração de grãos ortorrômbicos de mulita tendendo a formar whisker.

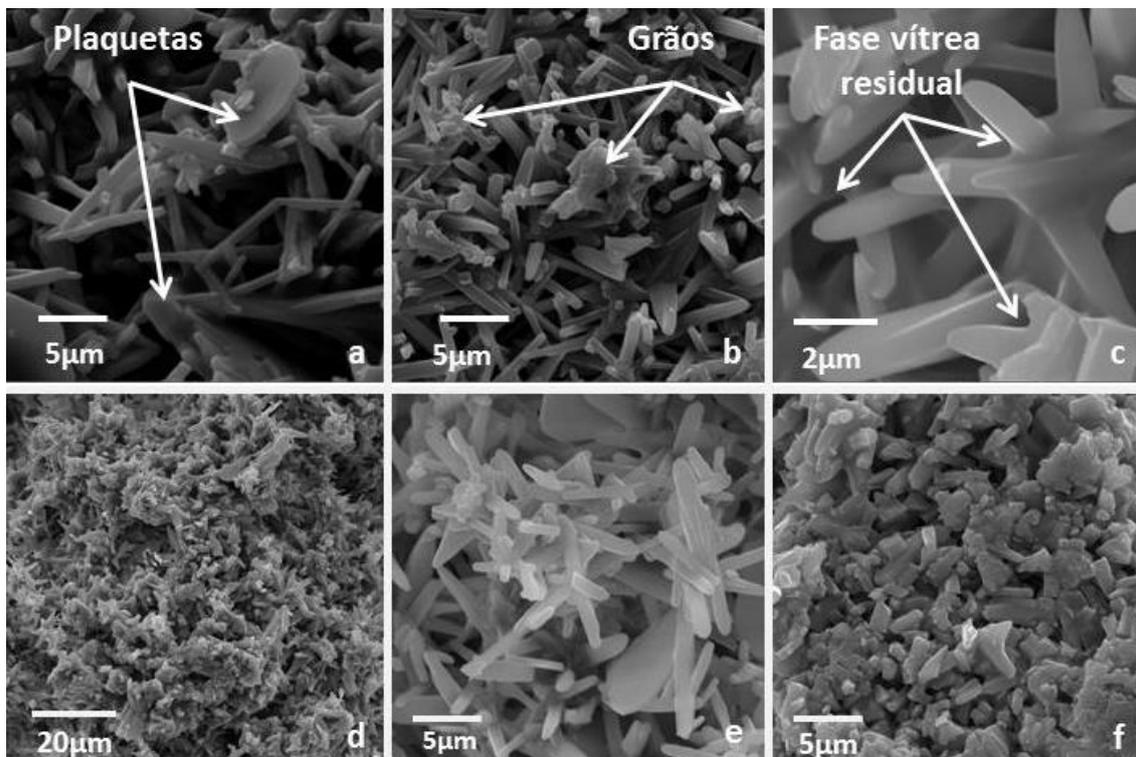


Fig. 5.44 - Micrografias dos whiskers da amostra TY5.Solta-1400.

Na Figura 5.45 observam-se os whiskers desagregados da amostra TY5.Solta-1400. Os whiskers são pouco desenvolvidos, característica das amostras dopadas com

Y₂O₃. A concentração de fragmentos de whiskers foi grande em consequência da dificuldade de desagregação motivado pelas estruturas complexas que estes tipos de whiskers formam (Figura 5.45(a) e (b)). Muitos whiskers são, às vezes, confundidos com os grãos ortorrômnicos presentes na amostra (Figuras 5.45(b) e (c)).

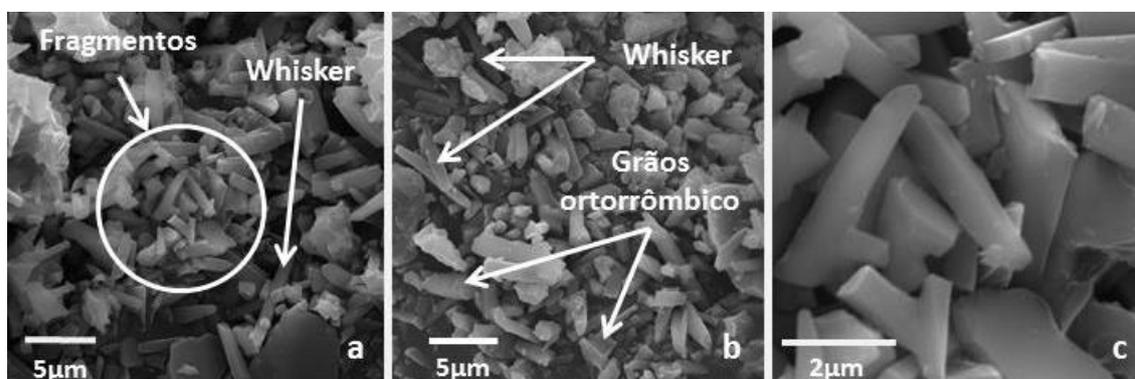


Fig. 5.45 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra TY5.Solta-1400

Na Tabela 5.5 verificam-se as dimensões, as razões de aspectos e os coeficientes de variações encontrados nas medições dos whiskers formados nas amostras sem compactação. Na tabela encontram-se as dimensões dos whiskers que foram desagregados, e denominados como “soltos” e os formados na superfície para simples comparação.

Tabela 5.5 – Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras não compactadas.

Amostra	Dimensões (µm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
Soltos				
Mul.Solta - 1300	4,1 ± 1,3	0,3 ± 0,1	14,8 ± 8,6	58,1
Mul.Solta - 1400	7,3 ± 2,5	0,5 ± 0,2	17,1 ± 8,2	47,9
TL5.Solta - 1400	6,7 ± 2,2	0,6 ± 0,2	11,2 ± 4,9	43,7
TY5.Solta- 1400	3,8 ± 1,3	0,7 ± 0,2	5,8 ± 2,2	37,9
Superfície				
Mul.Solta - 1300	6,0 ± 2,0	0,5 ± 0,2	14,4 ± 8,1	56,2
Mul.Solta - 1400	18,3 ± 6,7	0,8 ± 0,2	26,0 ± 14,1	54,2
TL5.Solta - 1400	6,9 ± 1,7	0,4 ± 0,1	16,8 ± 5,3	31,5
TY5.Solta - 1400	4,7 ± 1,2	0,8 ± 0,3	6,2 ± 1,9	30,6

A quantidade de whiskers formados no interior da amostra é muito maior do que os formados na superfície, e estes whiskers têm dimensões menores do que os da superfície, como consequência, a razão de aspecto dos whiskers, também é menor, como pode ser visto na tabela 5.5. O que chama atenção, nesta tabela, são as dimensões muito grandes dos whiskers formados na superfície da amostra Mul.Solta-1400. Quando estas dimensões são comparadas com as dos whiskers desagregados, houve uma redução de 60,0% no comprimento e na razão de aspecto de 34%. Comparando a razão de aspecto dos whiskers formados na superfície das amostras não compactadas com os das amostras compactadas, tabela 5.4, houve alteração na razão de aspecto dos whiskers das amostras não compactadas. Para a amostra TL5.Solta-1400, houve um aumento de 29% e, uma redução de 3% para TY5.Solta 1400, e de 60% para a amostra Mul.Solta-1300. As amostra de mulita pura, embora houvesse alterações nas dimensões dos whiskers, a razão de aspecto permaneceu inalterada..

A produção de whiskers desagregados, em material não compactado, foi possível nas amostras de mulita pura e na dopada com La_2O_3 , embora a desagregação dos whiskers provocasse uma alta concentração de fragmentos, principalmente, na amostra dopada com La_2O_3 . Para a mulita dopada com Y_2O_3 , a produção de whiskers desagregados ocorreu apenas em algumas regiões isoladas e, principalmente, em cavidade. Embora a micrografia MEV mostre a existência de whiskers tanto na superfície como no interior da amostra (Figura 5.44), o tipo de estrutura formado pelos whiskers, interpenetrados e geminados, dificultou a desagregação e o resultado final foi muitos fragmentos de whiskers com algumas plaquetas de mulita partidas e muitos grãos aciculares.

5.8.3 - Formação de whiskers em amostras compactadas misturadas com amido e sua desagregação

A fim de produzir uma maior concentração de espaços vazios na amostra compactada, amido foi adicionado junto com o pó de topázio. Pós de topázio puro e dopados com 5% de La_2O_3 e/ou Y_2O_3 foram misturados com 40% em peso de amido, compactados e tratados a 1400°C por 1h. O objetivo de misturar o amido é produzir poros nas pastilhas pela queima do mesmo. O amido queima à temperatura entre 250 a 360°C , que é inferior à temperatura que se inicia às reações de decomposição térmica do

topázio. A identificação das amostras misturadas com amido foi feita colocando um “T” (amido) antes da identificação usual.

A análise de termogravimetria diferencial foi feita nas amostras misturadas com amido (Figura 5.46). Os primeiros picos referem-se à queima do amido e à perda de umidade. Mas, após a queima do amido, as pastilhas ficaram pretas em razão do resíduo de carbono e, somente a 780°C, todo carbono foi volatizado e as amostras retornaram à cor natural branca.

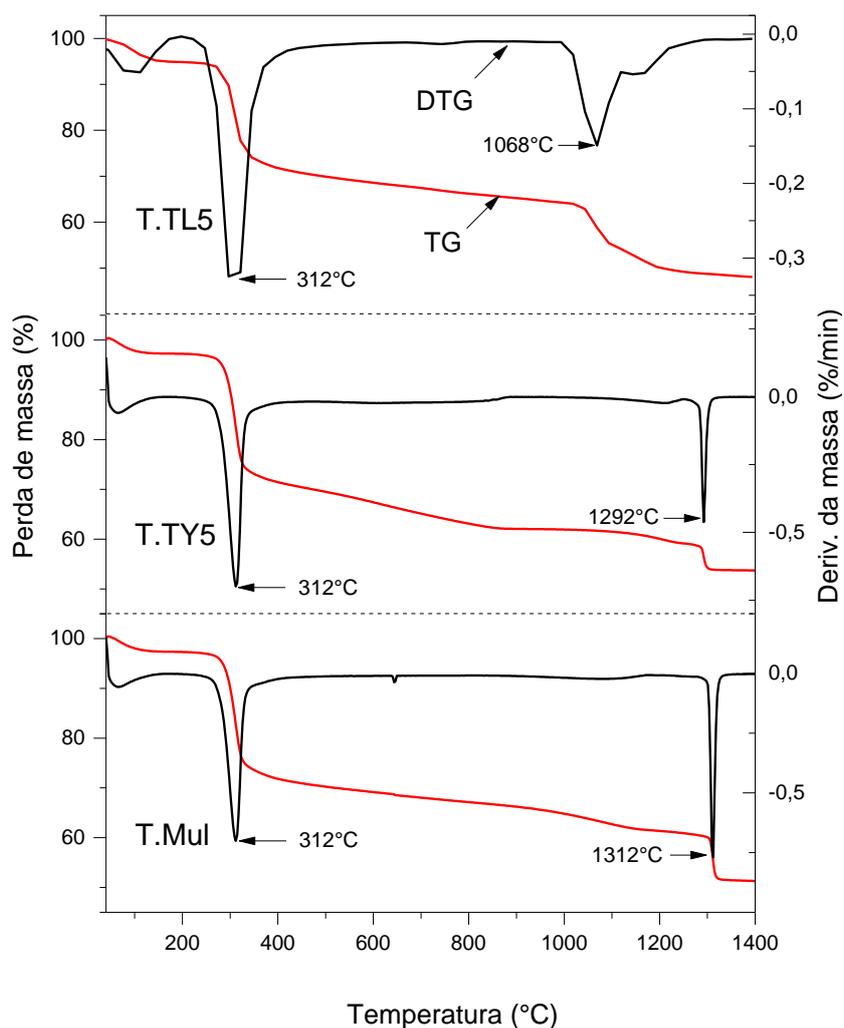


Fig. 5.46 – Análise de termogravimetria diferencial (DTG) e de termogravimetria (TG) das amostras misturadas com amido.

As perdas de massa, durante o tratamento térmico, foram de 48,6% para a amostra T.Mul, 48,2% para a amostra T.TL5 e 46,2% para amostra T.TY5. A temperatura de multização das amostras misturadas com amido em comparação com as amostras sem amido foi um pouco diferentes (Figs. 5.1 e 5.2). A adição de amido reduz

em 3°C a temperatura de multização para a mulita pura (T.Mul), reduz em 6°C para a mulita dopada com Y_2O_3 (T.TY5) e reduz em 43°C para a dopada com La_2O_3 (T.TL5), conforme tabela 5.6. O espalhamento da fase vítrea nos poros provocados pela queima do amido contribui para a redução da temperatura de multização. Uma fase vítrea, com baixa viscosidade, consegue ter um espalhamento mais homogêneo entre os poros, facilitando a dissolução e precipitação de alumina, o que proporciona a formação de mulita, bem como a redução da temperatura de multização. A maior redução da temperatura de multização é obtida na amostra dopada com La_2O_3 , que possui a menor viscosidade e, como consequência, o melhor espalhamento.

Tabela 5.6 – Diferença da temperatura de multização entre as amostras tratadas com amido e sem amido.

Amostra	Temperatura de multização (°C)		Diferença de temperatura (°C)
	Sem Amido	Com amido	
Mul	1315	1312	-3
TY5	1298	1292	-6
TL5	1111	1068	-43

Análises de raios-X foram feitas nas amostras, utilizando o aparelho da marca Panalitical, modelo Emphyrean com fonte de radiação de Cu. A Figura 5.47 mostra a análise de raios-X das amostras misturadas com amido. A análise de raios-X das amostras T.Mul-1400, revelou como produto final mulita e alumina. Este fato é novo, já que todas as análises resultantes da decomposição do topázio puro revelaram como produto final, apenas mulita pura sem a presença de outras fases cristalinas. Os picos correspondentes à alumina estão assinalados com (A) e os picos não assinalados correspondem à mulita.

Pela análise de raios-X das amostras T.TL5-1400 e T.TY5-1400 revelaram-se, como produto final, as mesmas fases cristalinas encontradas sem a adição de amido. Os picos correspondentes ao dissilicato de ítrio estão assinalados com (o) e os picos não assinalados correspondem à mulita.

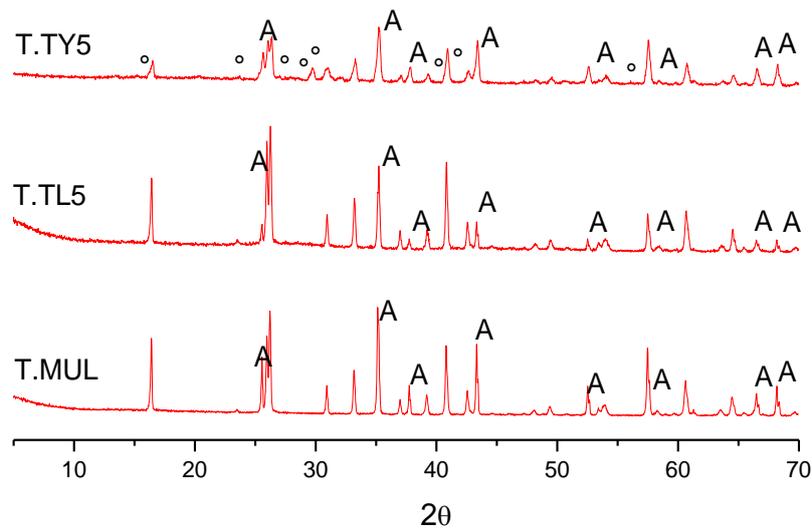


Fig. 5.47 - Difratoogramas das amostras T.Mul-1400, T.TL5-1400, T.TY5-1400. (A): Al_2O_3 , (o): $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, os picos não assinalados correspondem à mulita.

5.8.3.1 - Formação de whiskers em amostra de mulita pura compactada misturada com amido e sua desagregação

A amostra T.Mul-1400 apresentou uma resistência à fragmentação muito baixa. Um simples toque com o pilão do almofariz e o material já se fragmentava por inteiro, por causa da alta porosidade interna. Parte do material foi submetida ao ultrassom e ataque com solução aquosa de 5% de HF. Na Figura 5.48 mostram-se as micrografias dos whiskers desagregados formados na amostra T.Mul-1400.

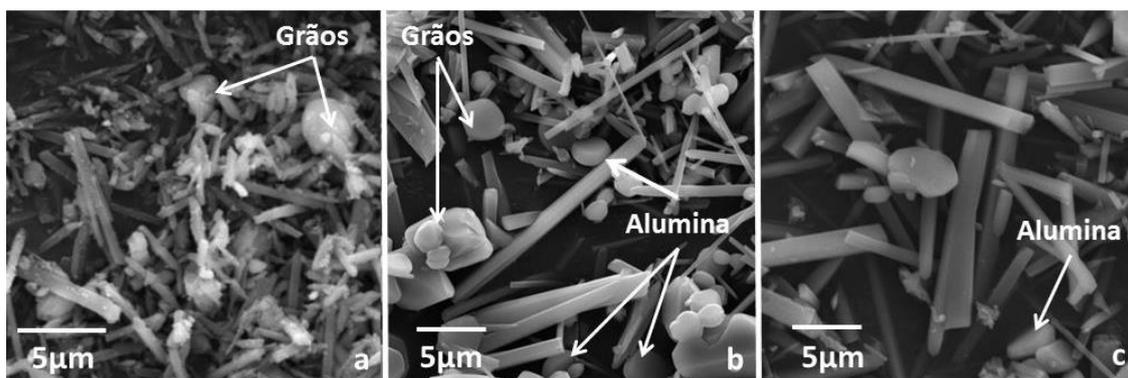


Fig. 5.48 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.Mul-1400.

Há geração de fragmentos, mas é menor do que na amostra Mul.Solta-1400 (Figura 5.39), pois a resistência à fragmentação foi menor na amostra com amido. Grãos de mulita e alguns de alumina misturados a whiskers de diversos tamanhos e espessura

foram encontrados (Figura 5.49(a), (b) e (c)). Alguns pontos claros que aparecem na Figura 5.48(a) são em virtude da metalização.

A composição química desta mulita difere das outras mulitas puras, obtidas neste trabalho, pela presença da alumina. A porosidade formada pela queima do amido facilitou a saída do flúor, arrastando o Si e Al na forma de SiF_4 , AlOF e AlF_3 . Sabioni (2004) por meio de análise dilatométrica de um cristal de topázio imperial mostrou que a temperatura inicial de multização é de 1246°C , portanto, a temperatura que inicia as liberações gasosas de SiF_4 e a 1335°C a temperatura final da transformação do topázio em mulita, ou seja, o fim das liberações gasosas contendo flúor. A taxa de aquecimento neste experimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ o que corresponde a um tempo de 8,9min para a transformação do topázio em mulita, que é o tempo gasto para as liberações do flúor da estrutura do topázio. Para as análises de termogravimetria diferencial efetuadas neste trabalho usou somente material na forma de pó, não compactado. Os resultados encontrados para o tempo de multização foi de 4,25min, para o pó de topázio puro (Figura 5.1), e de 3,97min para a mistura de pó de topázio com amido (Figura 5.46). A adição de amido facilitou as liberações gasosas, em função do aumento da porosidade provocada pela sua queima, e o tempo de permanência dos gases dentro da amostra foi menor. Uma diferença de 0,28min, entre a amostra sem amido e a com amido, foi suficiente para arrastar o silício da estrutura do topázio, mas não o Al, provocando um excesso de Al_2O_3 no produto final.

5.8.3.2 - Formação de whiskers em amostra de mulita dopada compactada misturada com amido e sua desagregação

Os whiskers da amostra T.TL5-1400 foram desagregados usando os mesmos procedimentos. Na Figura 5.49 mostram-se as micrografias dos whiskers formados na amostra T.TL5-1400. A geração de fragmentos por causa da fragmentação foi menor do que na amostra TL5.Solta (Figura 5.43), entretanto os whiskers não são tão lisos e “limpos”. Sobre as superfícies dos whiskers foram depositados muitos micros grãos de fase vítrea tornando ásperas estas superfícies, como pode ser observado dentro das regiões circulares da Figura 5.49. A deposição destes microgrãos foi em razão à fase vítrea formada. Grãos e plaquetas de mulita (Figura 5.49(b)) e grãos equiaxiais de alumina (Figura 5.49(c)) foram encontrados misturados aos whiskers. Os whiskers apresentam-se mais uniformes que os formados na amostra TL5.Solta (Figura 5.43),

sendo alguns até bem desenvolvidos. As pastilhas T.TL5-1400, após sinterizadas, estavam muito mais compactas e resistentes do que as pastilhas T.Mul-1400 e T.TY5-1400. Isto significa que a fase vítrea formada pelo La_2O_3 manteve a estrutura da pastilha mais compacta. O tempo gasto para a liberação do flúor foi de 3,97min, tempo inferior ao gasto pela amostra TL5 que foi de 4,25min. Os poros formados permitiram um desenvolvimento dos whiskers no interior da pastilha, que cresceram graças ao gás SiF_4 e à existência de uma fase vítrea. A porosidade permitiu um espalhamento mais amplo da fase vítrea que revestiu os poros com um filme pouco espesso. Isto favoreceu a dissolução e precipitação da alumina e, como consequência, o crescimento dos whiskers e, também, a formação de grãos de mulita. Um fluxo maior de SiF_4 poderia favorecer a transformação e crescimento de whiskers, com base nos grãos de mulita.

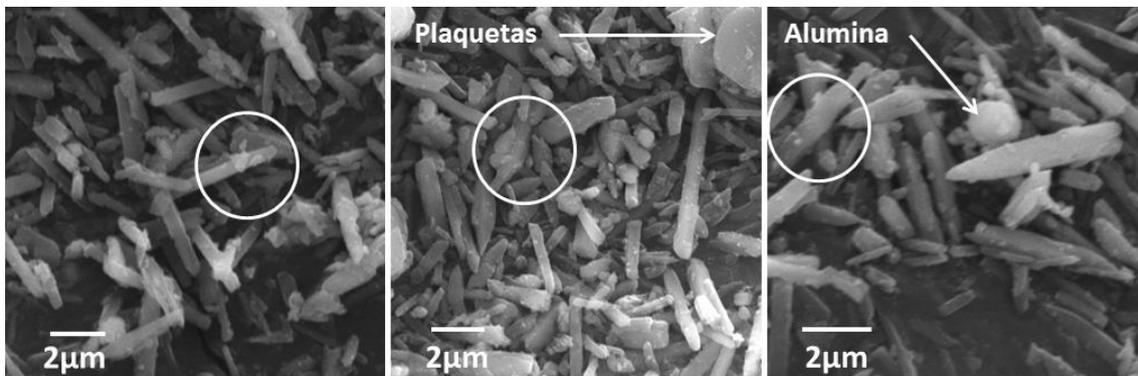


Fig. 5.49 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.TL5-1400.

Na Figura 5.50 observam-se os whiskers formados na amostra T.TY5-1400, após desagregação e separação por ultrassom e ataque com HF.

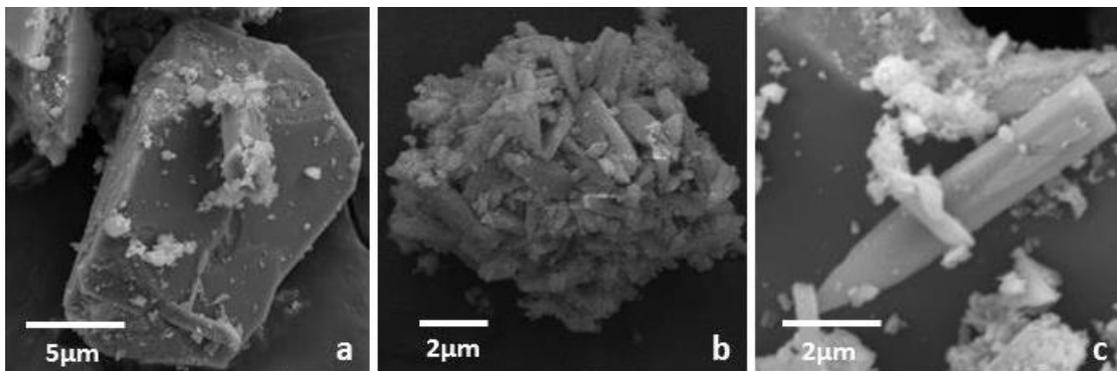


Fig. 5.50 - Micrografias dos whiskers da amostra T.TY5-1400.

A adição de amido na amostra dopada com Y_2O_3 não surtiu o efeito desejado de produzir whiskers no interior da pastilha. Na figura 5.50(a) verifica-se um pequeno bloco de mulita e na Figura 5.50(b) um pequeno floco, que a primeira vista parece ser de whiskers, mas trata-se de uma aglomeração de pequenas plaquetas de mulita. Na Figura 5.50(c) mostra-se um raro whisker isolado sobre uma plaqueta de mulita.

Na Figura 5.51 observam-se as micrografias dos whiskers formados na superfície da amostra T.TY5-1400, sem ataque por solução aquosa de HF. Eles são geminados, com vários centros de nucleação, o que dificulta sua separação. Na Figura 5.51(a) e (b) verifica-se que os centros de nucleação estão imersos sobre uma camada de mulita que parece ter sido fundida. Na Figura 5.51(c) encontram-se vários centros de nucleação que vão se interligando entre si dificultando o desenvolvimento dos whiskers e, também, a sua desagregação.

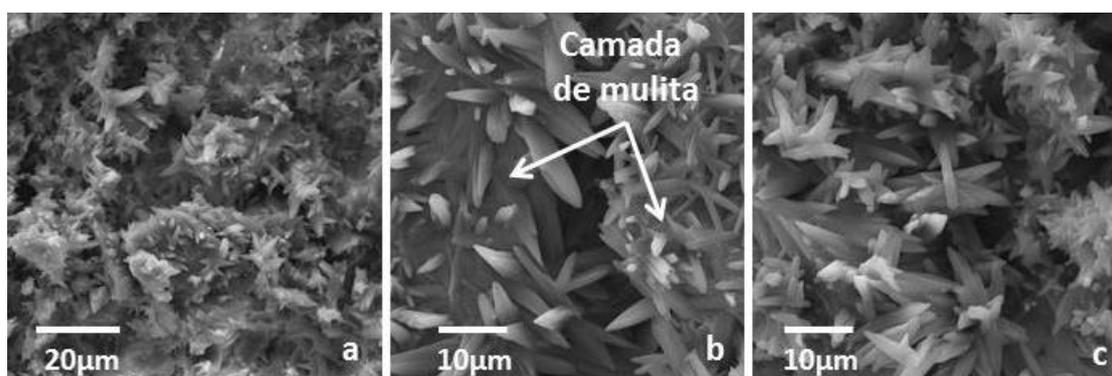


Fig. 5.51 - Micrografias dos whiskers formados na superfície da amostra T.TY5-1400.

Para melhorar a visualização dos whiskers, na superfície de fratura da amostra T.TY5-1400, foi feito um novo ataque de HF, mas com uma solução aquosa de 15% de HF durante 4h em temperatura ambiente (Figura 5.52). Uma grande quantidade de plaquetas hexagonais de mulita, que se interligam ou interpenetram uma nas outras foi encontrada (Figura 5.52(a) e (b)). Não foi observada a existência de whiskers nesta parte da superfície de fratura.

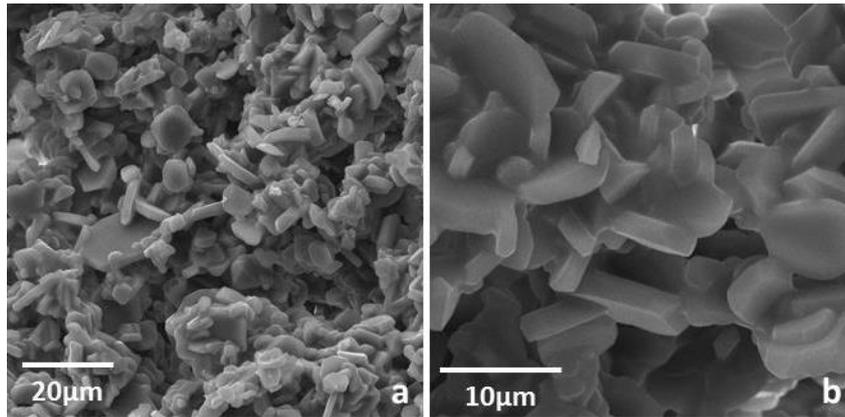


Fig. 5.52 - Micrografias da superfície de fratura da amostra T.TY5-1400, atacada com uma solução aquosa de 15% de HF por 4h.

Um novo tratamento foi realizado com outra amostra T.TY5-1400 com objetivo de verificar a formação ou não de whiskers no interior da amostra. O material desagregado não foi submetido a ultrassom e nem ataques com HF. Na Figura 5.53 mostra-se a micrografia MEV do pó gerado pela amostra T.TY5-1400.

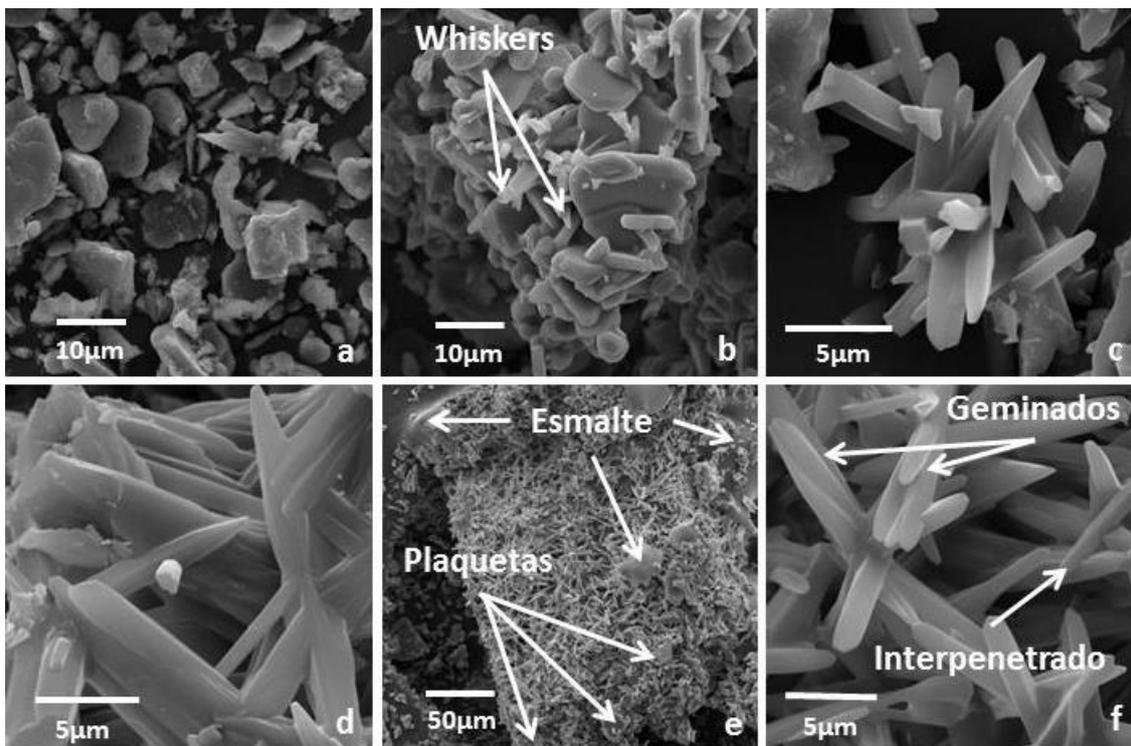


Fig. 5.53 - Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.TY5-1400

O material fragmentado é formado por um pó grosseiro constituído de grãos de mulita (Figura 5.53(a)). Estes grãos muitas vezes são formados por plaquetas de mulita e no

meio destas plaquetas aparecem alguns whiskers (Figura 5.53(b)). Estas plaquetas “grudam” umas nas outras juntamente com os whiskers, impedindo o desenvolvimento destes e formando uma estrutura de difícil separação. Alguns whiskers são formados no interior da amostra, mas estes whiskers vão interpenetrando uns nos outros, formando uma estrutura resistente e difícil de ser desagregada (Figuras 5.53(c) e (d)). Estes tipos de estruturas ocorrem somente nas amostras dopadas com Y_2O_3 . Na Figura 5.53(e) mostra-se um pequeno bloco na forma de um “paralelepípedo” constituído, essencialmente, por whiskers e algumas pequenas plaquetas de mulita. Possivelmente, este bloco foi formado na superfície ou em alguma cavidade saliente. O que parece ser plaquetas lisas e maiores neste bloco, não se trata de mulita, mas de esmalte contendo grafita que foi colocado nas amostras cerâmicas, para facilitar a corrente de elétrons, provenientes do feixe de elétrons do canhão do MEV. Na Figura 5.53(f) verificam-se os whiskers geminados e interpenetrados uns nos outros.

O tempo gasto para as liberações do flúor na amostra TY5 foi de 4,25min e para a amostra T.TY5 foi de 3,97min. Pela análise de raios-X revelou-se que não houve mudanças de fases cristalinas entre as amostras sem e com amido, mas a formação de whiskers que pudessem ser desagregados não ocorreu.

As pastilhas de T.TY5, após sinterizadas, mostraram-se muito frágeis, altamente porosas e de fácil fragmentação, como ocorreu com a amostra T.Mul, mas bem diferente da amostra que foi dopada com La_2O_3 que mostrou mais compacta. A fase vítrea, formada pelo Y_2O_3 , por ter uma viscosidade maior e um volume menor, teve um espalhamento heterogêneo entre os poros, ocorrendo regiões com maiores e com menores concentrações de fase vítrea. Esta irregularidade no espalhamento prejudica a dissolução e precipitação da alumina para formar os whiskers de mulita. Nas regiões de maiores concentrações de fase vítrea, formaram-se os whiskers com estruturas complexas, interpenetrado uns nos outros e difíceis de serem desagregados. Nas regiões com baixas concentrações, formaram-se os whiskers mais espessos. A viscosidade mais elevada proporcionou, também, a formação de muitas plaquetas de mulita.

Na tabela 5.7 observam-se as dimensões, as razões de aspectos e os coeficientes de variações dos whiskers que foram desagregados, formados nas amostras com adição de amido. Os resultados encontrados na amostra T.TY5 não devem ser considerados, pois não houve a desagregação desejada dos whiskers e a grande maioria das medições foi em whiskers que estavam geminados ou grudados com outros, formando estruturas que não puderam ser desagregadas.

Tabela 5.7 – Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers separados, formados nas amostras compactadas com adição de amido.

Amostra (Soltos)	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
T.MUL-1400	$16,3 \pm 4,2$	$0,9 \pm 0,3$	$20,1 \pm 8,3$	41,3
T.TL5-1400	$6,3 \pm 3,0$	$0,4 \pm 0,2$	$14,4 \pm 5,7$	39,6
T.TY5-1400	$9,4 \pm 4,4$	$1,3 \pm 0,6$	$8,0 \pm 3,9$	48,7

A adição de amido tornou as amostras, após a sinterização, ainda menos resistente à fragmentação quando comparadas com as amostra não compactadas. O resultado foi uma geração menor de fragmentos de whiskers.

5.8.4 - Formação de whiskers em amostra não compactada misturada com amido e sua desagregação

Com o objetivo de aumentar ainda mais a concentração de espaços vazios no interior, as amostras misturadas com 40% de amidos foram tratadas a 1400°C -1h, sem compactação. Para identificação destas amostras foi colocado a letra “T” de amido e a palavra “Solta” entre a denominação usual.

5.8.4.1 - Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e misturada com amido

Na Figura 5.54 verificam-se os whiskers formados na amostra T.Mul.Solta-1400. Nas figuras de (a) a (c) observam-se os whiskers formados na superfície e na figura (d) os whiskers observados na superfície de fratura. A superfície da amostra apresentou uma grande concentração de centros de nucleações e desenvolvimentos de whiskers do tipo *starburst*, porém eles estão menos concentrados e mais espalhados (Figura 5.54(a)). Nas regiões, onde não há centros de nucleações, os whiskers tiveram um desenvolvimento maior do que os whiskers pertencentes aos centros de nucleações. São whiskers interconectados e de fácil separação (Figura 5.54(b)). Na Figura 5.54(c) mostra-se um dos centros de nucleações do tipo *starburst*. Na superfície de fratura ocorreu a presença de muitas plaquetas e grãos aciculares de mulita, misturados com

whiskers (Figura 5.54(d)). Estes whiskers não são uniformes quanto ao comprimento, podendo, facilmente, ser confundidos com os grãos aciculares.

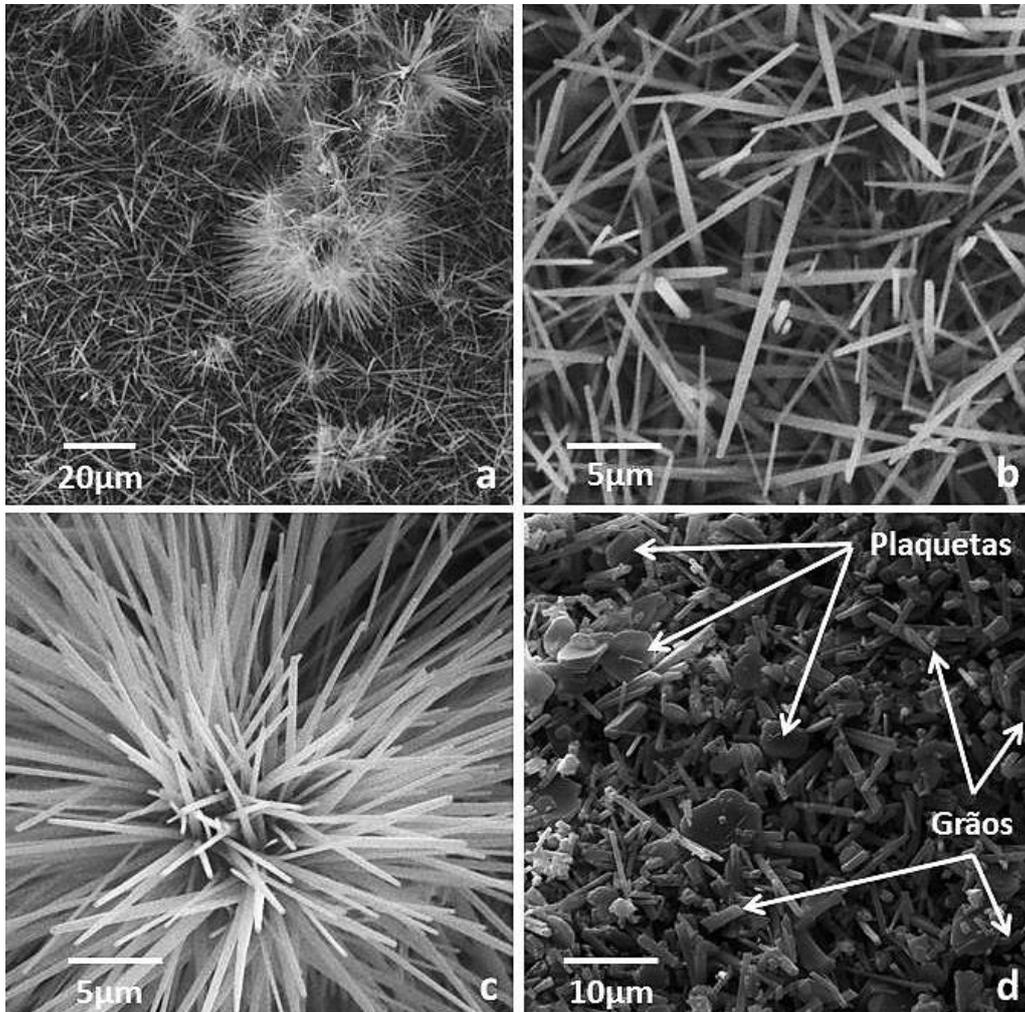


Fig. 5.54 - Micrografia dos whiskers da amostra T.Mul.Solta-1400.

O fluxo de gases, formado pelas liberações gasosas contendo flúor, não foi suficiente para a transformação da mulita em whiskers, bem possível em função do baixo tempo de permanência destes gases dentro da amostra. Como consequência, ocorreu a formação de muitos grãos e plaquetas de mulita juntos com whiskers pouco desenvolvidos. Embora pela análise de raios-X mostre-se a existência de alumina (Figura 5.47), não foram encontrados grãos equiaxiais de alumina no interior da amostra.

Na Figura 5.55 observam-se as micrografias MEV dos whiskers desagregados e separados da amostra T.Mul.Solta-1400. Nota-se a presença de uma quantidade apreciável de pequenos whiskers. Estes whiskers, em alguns casos, são whiskers que

quebraram, durante o processo de fragmentação, mas outros são whiskers pouco desenvolvidos (Figura 5.55(a) e (b)). Nota-se, também, a presença de grãos e plaquetas misturados aos whiskers (Figura 5.55(a), (b) e (c)). A quantidade de fragmentos foi menor do que na amostra Mul.Solta-1400 (Figura 5.39).

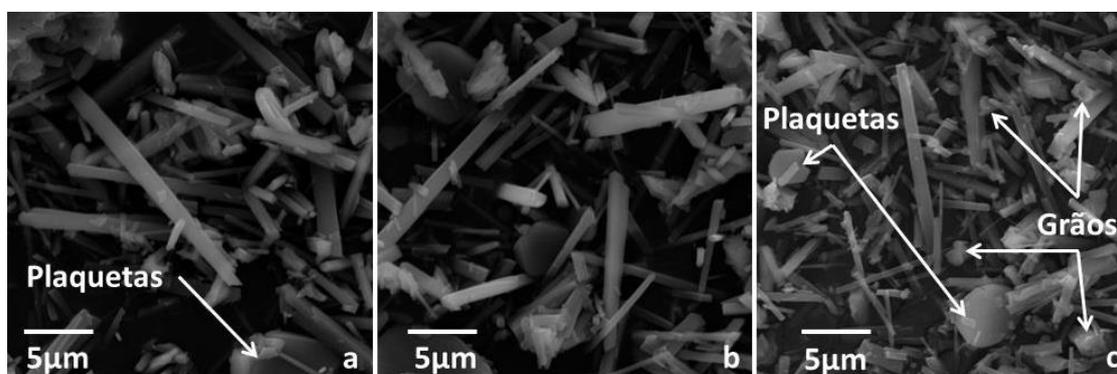


Fig. 5.55 – Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.Mul.Solta-1400.

5.8.4.2 - Formação de whiskers em amostra de mulita dopada não compactada e misturada com amido

Na Figura 5.56 encontram-se as micrografias MEV dos whiskers formados na amostra T.TL5.Solta-1400. As figuras de (a) a (c) referem-se aos whiskers formados na superfície da amostra e as figuras de (d) a (e) aos whiskers observados na superfície de fratura. Houve uma grande concentração de plaquetas de mulita, como normalmente ocorre nas amostras dopadas com terras raras (Figura 5.56(a)). Os whiskers formados são misturados com estas plaquetas, o que dificulta sua desagregação (Figura 5.56(b)). Quando há a presença de um espaço vazio maior, centros de nucleações são formados. Alguns whiskers dos centros de nucleações vão se interconectando a whiskers de outros centros, formando uma estrutura difícil de ser separada sem provocar a quebra dos whiskers (Figura 5.56(c)). No interior da amostra, também, foi constatada a presença de muitas plaquetas envolvidas com os whiskers (Figura 5.56(d) e (e)). Mas os espaços vazios formados no interior da amostra proporcionaram que os whiskers pudessem desenvolver sem restrições (Figura 5.56(f)).

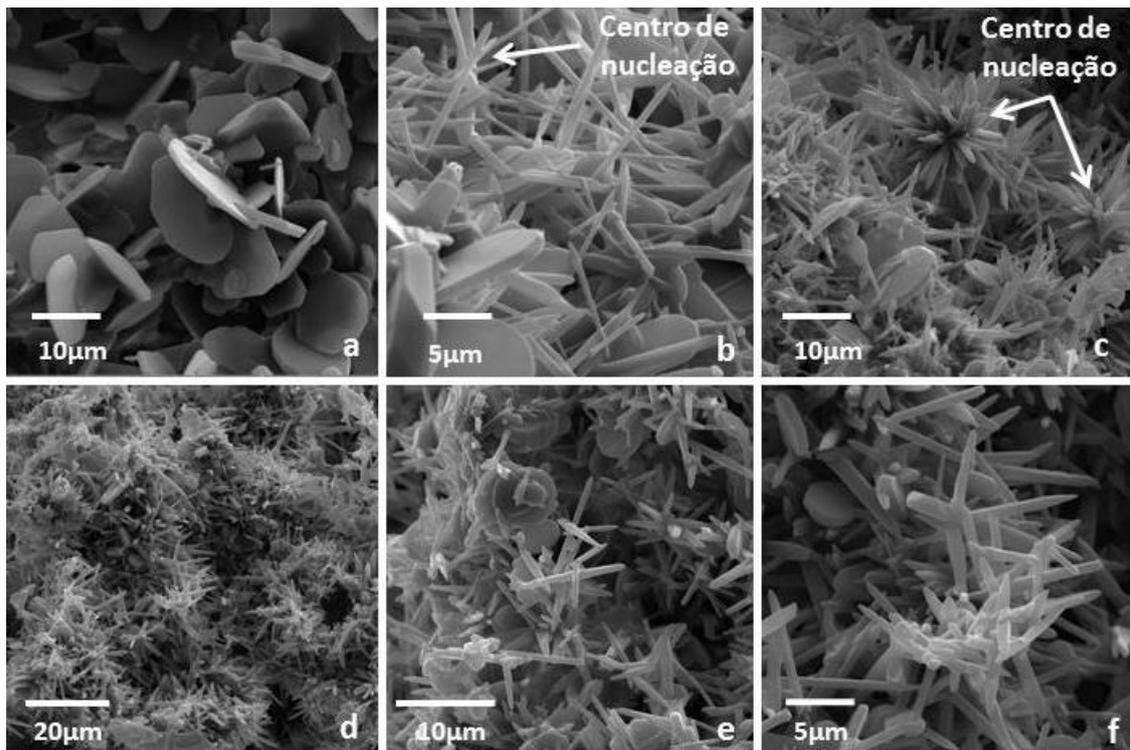


Fig. 5.56 – Micrografias dos whiskers formados na amostra T.TL5.Solta-1400.

NA Figura 5.57 notam-se as micrografias MEV dos whiskers desagregados da amostra T.TL5.Solta-1400. A geração de fragmentos foi menor do que nas amostras TL5.Solta (Figura 5.43) e T.TL5 (Figura 5.49).

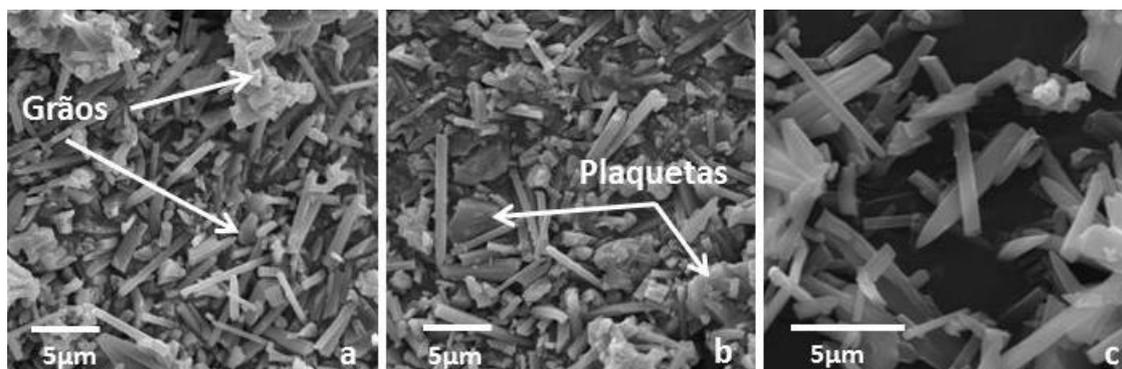


Fig. 5.57– Micrografias dos whiskers separados da amostra T.TL5.Solta-1400.

A resistência à fragmentação foi a menor que ocorreu em todas as amostras dopadas com La_2O_3 . Sendo assim, a desagregação dos whiskers foi mais suave, evitando a ocorrência de muitos fragmentos. Grãos e plaquetas de mulita foram constatados entres os whiskers (Figura 5.57(a) e (b)). Os whiskers possuem as

superfícies lisas sem a formação de microgrãos como ocorreu na amostra T.TL5-1400 (Figura 5.49), (Figura 5.57(c)).

Na Figura 5.58 observam-se as micrografias MEV dos whiskers formados na amostra T.TY5.Solta-1400. As figuras de (a) a (c) referem-se aos whiskers formados na superfície da amostra e as figuras de (d) a (e) aos whiskers observados na superfície de fratura. Embora ocorresse uma boa formação de whiskers tanto na superfície como no interior da amostra, estes whiskers são de difícil desagregação, tal como ocorreu com as amostras TY5.Solta (Figura 5.44) e T.TY5 (Figura 5.51). A alta viscosidade da fase vítrea residual mantém os whiskers grudados tornando-se difícil desagregá-los, como se pode observar dentro das regiões circulares (Figuras 5.58(a), (b) e (c)). No interior da amostra, o fluxo de SiF_4 não foi suficiente para transformar a mulita em whiskers e o surgimento de muitos agregados de plaquetas e grãos de mulita foram formados (Figura 5.58(d)). Os whiskers se desenvolveram entre as plaquetas dificultando ainda mais a sua desagregação (Figura 5.58(e)). Alguns whiskers bem desenvolvidos foram encontrados na superfície de fratura, mas o tipo de aglomeração formado por eles não facilita sua desagregação (Figura 5.58(f)).

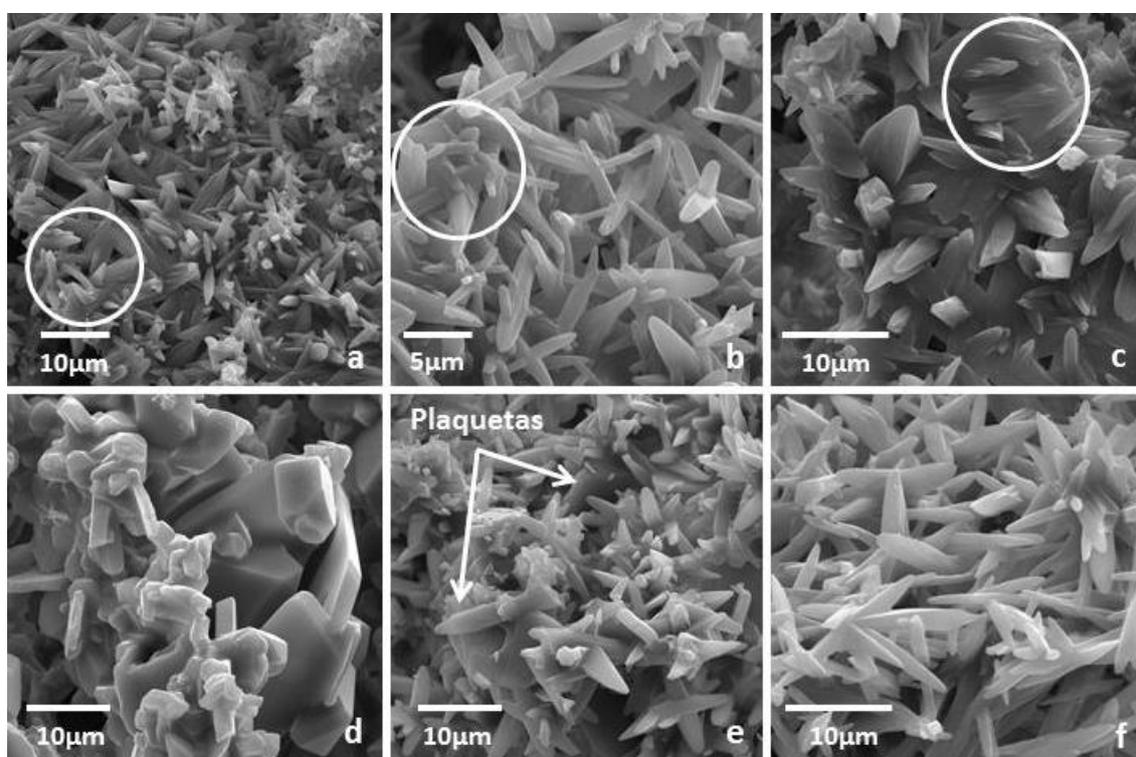


Fig. 5.58 – Micrografias dos whiskers formados na amostra T.TY5.Solta-1400.

Na Figura 5.59 encontram-se as micrografias MEV do pó gerado pela fragmentação da amostra T.TY5.Solta. Praticamente não houve a formação de whiskers suficiente no interior da amostra que pudessem ser desagregados. As estruturas formadas pelos whiskers dificultaram a sua separação. As partículas geradas pelo pó são, na realidade, grãos de mulita.

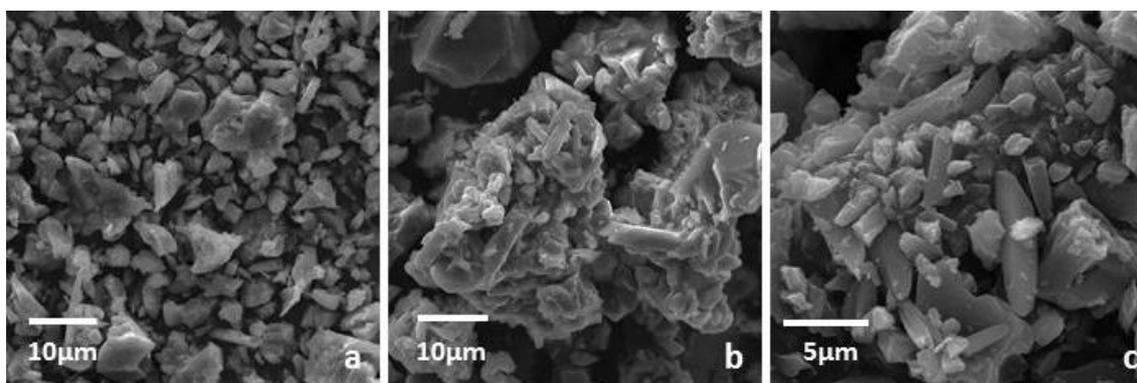


Fig. 5.59 – Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.TY5.Solta-1400.

5.8.5 - Formação de whiskers em amostra de mulita pura não compactada e misturada com amido tratada a 1330°C-10min

Uma amostra de pó de topázio com 40% de amido foi tratada a 1330°C-10min. O objetivo deste tratamento foi o de permitir que não ocorresse uma sinterização nos pontos em que os whiskers ficam interconectados. A temperatura de 1330°C foi escolhida por ser a temperatura final de mulitização da amostra T.Mul, e o tempo de 10min por ser um tempo suficiente para garantir toda a transformação do topázio em mulita que foi de 3,97min, conforme análise de termogravimetria diferencial (Figura 5.46).

Na Figura 5.60 mostram-se as micrografias dos whiskers formados na amostra T.Mul.Solta-1330. As figuras de (a) a (c) referem-se aos whiskers formados na superfície da amostra e as figuras de (d) a (e) aos whiskers observados na superfície de fratura. Uma concentração muito grande de centros de nucleações do tipo *starburst* foi encontrada na superfície da amostra (Figura 5.60(a)). Concentrações tão altas assim, ainda, não tinham sido observadas em nenhuma outra amostra. Como ocorreu com a amostra Mul.Solta-1300 (Figura 5.40), as dimensões dos whiskers variaram muito (Figura 5.60(c)), e alguns *starburst* são constituídos por whiskers lamelares bem desenvolvidos (Figura 5.60(b)). Muitos whiskers possuem suas extremidades

pontiagudas indicando que eles, ainda, estão em processo de desenvolvimento. O desenvolvimento dos whiskers, no interior da amostra, ocorreu em toda a extensão da superfície de fratura (Figura 5.60(d)), e eles cresceram sem restrições como se estivessem na superfície da amostra (Figura 5.60(e)). A formação de espaços vazios foi tão acentuada que centros de nucleações do tipo *starburst*, que, normalmente, só ocorrem na superfície, pois necessitam de espaços livres, ocorreram em grandes quantidades dentro da amostra (Figuras 5.60(f)).

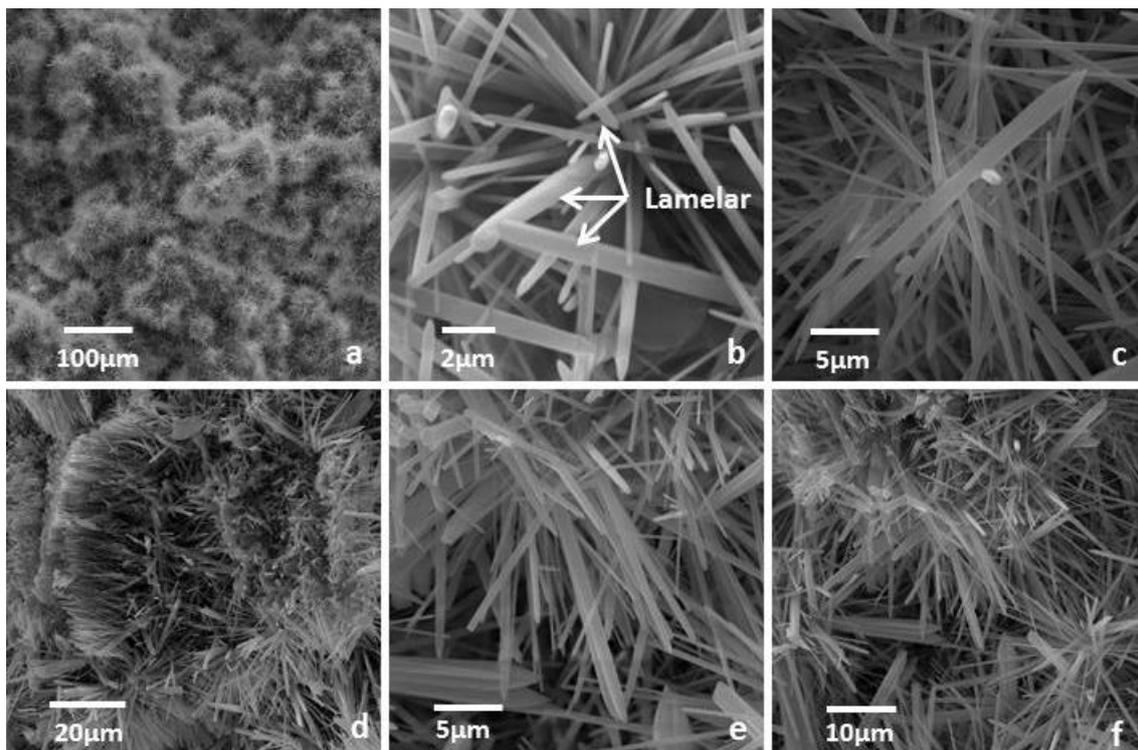


Fig. 5.60 – Micrografias dos whiskers formados na amostra T.Mul.Solta-1330.

A amostra T.Mulsolta-1330 ofereceu uma resistência à fragmentação muito menor do que a amostra T.Mul.Solta-1400, ela se fragmentava, facilmente, só de tocá-la com as mãos.

Na Figura 5.61 verificam-se as micrografias MEV dos whiskers desagregados da amostra T.Mul.Solta-1330. Como mostrado na Figura 5.60, são whiskers de vários tamanhos e uma concentração grande de fragmentos de whiskers foi formada, em virtude dos *starbusts* existentes na amostra (Figura 5.61(b)). Na Figura 5.61(a) observam-se, na sua parte superior, três whiskers geminados; como a base deles não foi quebrada, eles permaneceram grudados. Alguns grãos de mulita foram encontrados na amostra (Figura 5.61(d)).

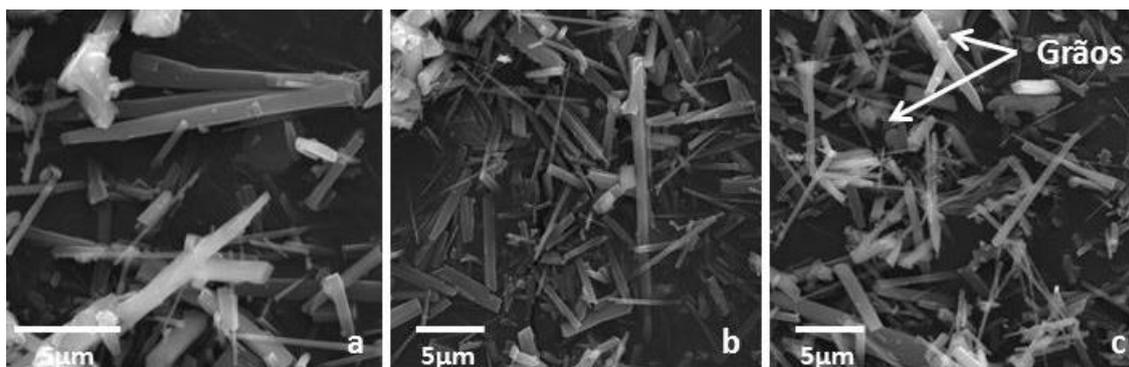


Fig. 5.61– Micrografias dos whiskers desagregados da amostra T.Mul.Solta-1330.

Na tabela 5.8 mostram-se as dimensões, as razões de aspectos e os coeficientes de variações dos whiskers que foram desagregados formados nas amostras misturadas com amido e tratadas sem compactação, ou seja, soltos.

Tabela 5.8 – Dimensões, razões de aspectos e coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras com adição de amido e não compactadas.

Amostra (Soltos)	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
T.Mul.Solta-1330	$8,9 \pm 2,8$	$0,5 \pm 0,2$	$22,1 \pm 9,1$	41,1
T.Mul.Solta-1400	$11,0 \pm 3,4$	$0,6 \pm 0,2$	$19,6 \pm 5,0$	25,5
T.TL5.Solta-1400	$6,1 \pm 1,3$	$0,5 \pm 0,2$	$12,2 \pm 4,0$	32,9
T.TY5.Solta-1400	-	-	-	-

5.9 - COMPARAÇÃO ENTRE OS WHISKERS DESAGREGADOS

5.9.1 – Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita pura

Na tabela 5.9 mostram-se os resultados das dimensões, das razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers, após desagregação, formados nas amostras de mulita pura. É um resumo das tabelas 5.5, 5.7 e 5.8.

Se levarmos em consideração a uniformidade nas dimensões dos whiskers, a amostra T.Mul.Solta-1400 é que apresenta melhores resultados, pois tem o menor coeficiente de variação. A melhor razão de aspecto foi obtida pela amostra T.Mul.Solta-1330 seguida pela amostra T.Mul-1400. Entretanto quando olhamos a micrografia MEV dos whiskers desagregados, gerados por estas duas amostras, a amostra T.Mul.Solta-1330 (Figura 5.61) apresenta mais fragmentos do que a amostra T.Mul -1400 (Figura

5.48). A menor concentração de fragmentos foi apresentada pela amostra Mul.Solta-1300 (Figura 5.41).

Tabela 5.9 – Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras de mulitas puras.

Amostra (Soltos)	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
Mul.Solta - 1300	$4,1 \pm 1,3$	$0,3 \pm 0,1$	$14,8 \pm 8,6$	58,1
Mul.Solta - 1400	$7,3 \pm 2,5$	$0,5 \pm 0,2$	$17,1 \pm 8,2$	47,9
T.MUL-1400	$16,3 \pm 4,2$	$0,9 \pm 0,3$	$20,1 \pm 8,3$	41,3
T.Mul.Solta-1330	$8,9 \pm 2,8$	$0,5 \pm 0,2$	$22,1 \pm 9,1$	41,1
T.Mul.Solta-1400	$11,0 \pm 3,4$	$0,6 \pm 0,2$	$19,6 \pm 5,0$	25,5

A adição de amido favorece a formação de whiskers no interior das amostras de mulita pura, sendo estas compactadas ou não. A adição de amido aumenta as dimensões e as razões de aspectos dos whiskers de mulita pura.

5.9.2 – Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita dopada com La_2O_3

Na tabela 5.10 verificam-se os resultados das dimensões, das razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers desagregados, formados nas amostras dopadas com 5% de La_2O_3 . É um resumo das tabelas 5.5, 5.7 e 5.8.

Tabela 5.10 – Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras dopadas com La_2O_3 .

Amostra (Soltos)	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
TL5.Solta - 1400	$6,7 \pm 2,2$	$0,6 \pm 0,2$	$11,2 \pm 4,9$	43,7
T.TL5-1400	$6,3 \pm 3,0$	$0,4 \pm 0,2$	$14,4 \pm 5,7$	39,6
T.TL5.Solta-1400	$6,1 \pm 1,3$	$0,5 \pm 0,2$	$12,2 \pm 4,0$	32,9

A melhor razão de aspecto foi obtida pela amostra T.TL5-1400, que é a única amostra compactada nesta tabela. Entretanto a amostra T.TL5.Solta-1400, que apresenta a segunda melhor razão de aspecto, possui o melhor coeficiente de variação, indicando

uma melhor uniformidade das dimensões dos whiskers. Quanto à geração de fragmentos, a amostra TL5.Solta-1400 (Figura 5.43) foi a que apresentou maior concentração, quando comparadas com a amostra T.TL5 (Figura 5.49) e T.TL5.Solta (Figura 5.57).

A adição de amido favorece a produção de whiskers no interior das amostras dopadas com La_2O_3 , sendo estas compactadas ou não. A adição de amido provoca uma pequena redução nas dimensões dos whiskers dopados com La_2O_3 , mas aumenta a razão de aspecto destes whiskers.

5.9.3 – Comparação entre os whiskers formados nas amostras de mulita dopada com Y_2O_3

Na tabela 5.11 mostram-se os resultados das dimensões, das razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers desagregados, formados nas amostras dopadas com 5% de Y_2O_3 . É um resumo das tabelas 5.5, 5.7 e 5.8.

Tabela 5.11 – Comparação das dimensões, razões de aspectos e dos coeficientes de variações dos whiskers formados nas amostras dopadas com Y_2O_3 .

Amostra (Soltos)	Dimensões (μm)		Razão de Aspecto	Coeficiente de Variação (%)
	Comprimento	Espessura		
TY5.Solta - 1400	$3,8 \pm 1,3$	$0,7 \pm 0,2$	$5,8 \pm 2,2$	37,9
T.TY5-1400	$9,4 \pm 4,4$	$1,3 \pm 0,6$	$8,0 \pm 3,9$	48,7
T.TY5.Solta-1400	-	-	-	-

A melhor uniformidade das dimensões dos whiskers foi obtida pela amostra TY5.Solta-1400, mas a melhor razão de aspecto foi da amostra T.TY5-1400. Entretanto, a formação de whiskers no interior das amostras dopadas com Y_2O_3 foi deficitária e nas poucas regiões onde esta formação ocorreu, não foi possível a desagregação dos whiskers, em decorrência das estruturas complexas que eram formadas.

A adição de amido, embora não favorecesse a formação interna de whiskers dopados com Y_2O_3 , provocou um aumento nas dimensões e nas razões de aspectos destes poucos whiskers que foram encontrados.

5.10 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

A formação de espaços vazios no interior da amostra seja pela adição de amido ou não, não melhora a produção de whiskers nas amostras dopadas com Y_2O_3 , em virtude da alta viscosidade da fase vítrea formada pelo Y_2O_3 . Isto acarreta numa distribuição irregular da fase vítrea nos poros formados, dificultando a dissolução e precipitação da alumina. Como consequência, forma-se mulita, mas não forma whiskers

A formação de espaços vazios dentro das amostras, seja com amido, compactadas ou não, ou sem amido, mas não compactadas, melhora a formação de whiskers de mulita pura e dopada com La_2O_3 . A adição de amido aumenta a concentração de espaços vazios no interior das amostras, e os whiskers crescem sem restrições. Eles tornam-se maiores e mais espessos do que quando sem a adição de amido, para a mulita pura e, para menores e menos espessos, para a mulita dopada com La_2O_3 . A adição de amido diminui a resistência à fragmentação dos whiskers que são formados no interior das amostras, tornando esta desagregação mais suave. Entretanto, a desagregação destes whiskers gerou uma concentração, que não foi baixa, de fragmentos. O uso de ultrassom, após uma pequena fragmentação das amostras, também, não eliminou a geração de fragmentos. É possível que por outros métodos de desagregação, não utilizados neste trabalho, possa diminuir a concentração de fragmentos, mas não eliminá-la, pois isto é intrínseco ao processo. Apenas como exemplo, a produção de whiskers de SiC, de acordo com a reação $3C + SiO_2 \rightarrow SiC + 2CO$, onde a sílica foi obtida por meio da casca de arroz, produz uma quantidade em torno de 10% de whiskers e o produto restante são partículas, principalmente, na forma de plaquetas. Os whiskers de SiC podem ser separados gerando um produto com 90 – 95% de whisker (Carter, 2007). Excluindo as amostras dopadas com Y_2O_3 , todas as outras amostras de mulita apresentaram um volume muito maior do que os 10% mencionados na produção de whiskers de SiC.

O tratamento térmico com o pó não compactado ou com adição de amido e, neste caso, tanto faz que o pó seja compactado ou não, são os melhores caminhos para uma desagregação suave dos whiskers. Os fragmentos gerados, na realidade, não se tornam um inconveniente, eles são partículas e, também, podem ser usados como reforços em materiais compósitos.

A razão de aspecto dos whiskers, para aplicações em materiais compósitos, está na faixa de 10 a 100 (Donald, 1989), mas para os whiskers de mulita, a razão de

aspecto, normalmente, não atinge valor superior a 15. Pode-se controlar o comprimento e a espessura dos whiskers de mulita, mas sua razão de aspecto será sempre baixa, e isto não inibe a sua aplicação em materiais compósitos. O uso do sulfato de alumínio e amônia hidratado na síntese da mulita favorece a formação de whisker com razão de aspecto mais elevada. O mesmo ocorre quando se usa um fluxo de SiF₄, com baixa pressão, durante a decomposição térmica do topázio ou do fluorotopázio. Na tabela 5.12 observam-se as dimensões e as razões de aspectos de vários whiskers de mulita, formados nas superfícies das amostras, obtidos por diferentes processos de sínteses. Apenas os whiskers, obtidos por Okada, (1991), foram desagregados. Se fossem feitas as medidas dos whiskers, formados no interior destas amostras, suas dimensões seriam menores e as razões de aspectos apresentariam outros valores que poderiam até ser menores do que está exposto na tabela.

Tabela 5.12 – Comparação das dimensões e das razões de aspectos de vários whiskers de mulita obtidos por diferentes processos de sínteses da mulita.

Pesquisador	Síntese	Dopado	Whisker		
			Comp. (µm)	Esp. (µm)	Razão de aspecto
Perera, 1985	Caulinita		5,0	0,5	10,0
Okada, 1991*	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + AlF ₃ (Fluorotopázio)		7-10	0,28 – 1,0	25-10
Miao, 1999	topázio		< 10,0	< 1,0	10,0
Regiani <i>et. al.</i> , 2002	Gel Al ₂ O ₃ e SiO ₂	3mol% La ₂ O ₃	10,1	0,8	12.62
De Souza <i>et. al.</i> , 2000b*	Gel Al ₂ O ₃ e SiO ₂	3mol% Er ₂ O ₃	8,5	1,6	5,31
Kong, 2003a	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) _{0.9} (MO _y) _{0.1}	FeO _{1,5}	4,7	1,2	3,9
		CaO	5,2	1,4	3,7
		NiO	6,2	2,1	2,9
Kong, 2003b	(3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) _{1-x} (WO ₃) _x	x = 0,05	3,0	0,2	15,0
Park, 2006	Cinzas de carvão + NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O		18-54	0,6-1,8	>30,0
Pyzik, 2008	Fluorotopázio + SiF ₄		200-300	10-15	20
Kim, 2009	Caulin + NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O		> 8,5	0,5	> 17

* os whiskers foram desagregados para serem medidos.

Considerando que os whiskers, apresentados neste trabalho, são os formados no interior das amostras e que apresentam dimensões menores do que os formados nas

superfícies externas, pode-se dizer que as dimensões e as razões de aspectos destes whiskers, estão dentro da faixa dos diversos tipos de whiskers de mulita obtidos por diferentes processos de síntese.

São três fatores que impedem a transformação de mulita em whiskers no interior de uma amostra, a saber: a falta de espaços livres; a falta de fluxo de gases e; a falta de uma interfase fase vítrea/gás. Destes três fatores, somente o primeiro foi analisado neste trabalho e obtendo um resultado muito satisfatório. Entretanto, não foi possível fazer experimentos usando um fluxo contínuo de SiF_4 , em amostra não compactada, com e sem amido. Experimentos nesta circunstância permitiriam analisar a influência do fluxo de gás e, também, da interfase de fase vítrea/gás no interior das amostras. Isto, será motivo de um próximo trabalho a ser realizado.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Este é o primeiro trabalho em que se prepara whiskers de mulita dopados, proveniente da decomposição térmica do topázio incolor natural. Existem vários trabalhos que dizem de mulita proveniente da decomposição térmica do topázio e dopada com algum tipo óxido. Entretanto todos estes trabalhos ou lidam com o fluorotopázio que é o topázio obtido sinteticamente, ou com areia de topázio australiana. Em ambos os casos são adicionados sílica e alumina, em proporções adequadas, para se possa obter uma mulita 3:2, que é mais fácil à incorporação de cátions. Mulita com razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de 2,32:1,35 ou igual a 1,72, proveniente da decomposição do topázio incolor natural, puro, sem adições de sílica ou alumina afim de alterar a razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, e dopada, é a primeira vez.

É possível a preparação de whiskers de mulita provenientes da decomposição térmica do topázio natural puro e dopado com La_2O_3 e Y_2O_3 . A adição de óxidos de terras raras reduz a temperatura de mulitização. O processo de transformação do topázio em mulita são as reações de transportes de gases motivados pela liberação do flúor da estrutura do topázio. Entretanto, com a adição de óxidos de terras raras forma-se uma fase vítrea, que é responsável por um segundo processo de formação de mulita denominado de dissolução e precipitação da alumina em uma fase vítrea. Pelas análises de raios-X não se acusou a existência de fase vítrea, mas pelas micrografias MEV mostrou-se a sua existência. A viscosidade da fase vítrea, formada pelo Y_2O_3 , é maior do que a formada pelo La_2O_3 , em razão da força do campo catiônico do Y^{+3} ser maior do que do La^{+3} . A viscosidade elevada, formada pela adição do Y_2O_3 , foi a responsável pela formação de estruturas complexas e resistentes entre os whiskers, o que dificultou o desenvolvimento e a desagregação dos whiskers topados com Y_2O_3 . As terras raras diminuem a razão de aspecto dos whiskers de mulita, sendo esta redução mais intensa para a mulita dopada com Y_2O_3 .

O aumento da concentração de espaços vazios, dentro das amostras tratadas termicamente, proporcionou uma melhora na formação, desenvolvimento e desagregação dos whiskers no interior das amostras de mulita pura e dopadas com

La₂O₃. Para a mulita dopada com Y₂O₃ houve a formação interna de whiskers, mas sua desagregação não foi possível em virtude dos vários tipos de estruturas complexas formadas entre os whiskers.

É possível a formação e desagregação dos whiskers puros e dopados com La₂O₃, provenientes da decomposição do topázio natural, para uso na fabricação de materiais compósitos. Para os whiskers dopados com Y₂O₃, o seu uso em materiais compósito somente é possível se a formação dos whiskers for *in situ*. A razão de aspecto dos whiskers de mulita para aplicação em materiais compósitos, normalmente, não ultrapassa a 15, e os whiskers produzidos neste trabalho não estão fora desse limite, e dentro da faixa de tamanho da maioria dos whiskers de mulita obtidos por outros processos de síntese.

O topázio natural transforma-se em mulita por uma via natural e tem baixo custo de processamento. O topázio é abundante no Brasil, não tem uma aplicação específica definida que demande altos consumos, o que torna seu uso interessante em termos econômicos.

Sugestões para futuros trabalhos

- Estudos mostraram que o SiF₄ tem um papel importante no desenvolvimento dos whiskers. Os tratamentos térmicos realizados nesta pesquisa foram feitos em um forno tubular com ar estático. Seria interessante refazer estes tratamentos térmicos usando uma atmosfera de SiF₄, a fim de verificar como se comporta o desenvolvimento e a desagregação destes whiskers, em comparação com os resultados obtidos nesta pesquisa.
- Pesquisar novas técnicas que facilitem a desagregação dos whiskers.
- Fazer um estudo das propriedades mecânicas e físicas da mulita proveniente do topázio dopada com 5% em peso de La₂O₃ e Y₂O₃.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-REHIM**, A.M. Thermal and XRD analysis of synthesis of fluoro-topaz. *Thermochimica Acta* 538 (2012) 29– 35.
- ABDEL-REHIM**, A. M. Thermal analysis of topaz synthesis from kaolinite. *Thermochimica Acta* 340-341 (1999) 377-386.
- ABRÃO**, A. Química e tecnologia das terras-raras. CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
- AGRELL**, S. O., Smith, J. V. Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite. *J. American Ceramic Soc.*, v. 43, p. 69-76. 1960.
- AKELAND**, D. R. The science and engineering of materials. 3º edição, Ed. Chapman & Hall, 1996.
- AKSAY**, I. A., Pask J. A. Stable and metastable phase equilibria in the system Al_2O_3 . *J. American Ceramic Soc.*, v. 58, p. 507-2. 1975.
- AKSAY**, I.A., Pask, J.A. Mullite and mullite matrix composites. *Journal American ceramic society international, conference on mullite, Tokyo*, pp. 507–512, 1990.
- AKSAY**, L. A.; Dabbs, D. M., Sarikaya, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal American Ceramic Society*, v. 74, nº 10, p 2343-2358, 1991.
- AKSAY**, I. A. and Pask, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975), 507.
- ALSTON**, N. A., West, J., (1928). The structure of topaz $[Al(F,OH)_2SiO_4]$. *Proc. Roy. Soc., A*, v. 121, p. 358-67.
- ANGEL**, R. J., Prewitt C T. Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *American Mineralogist*. v. 71, p. 1476-82, 1986.
- ARAMAKI**, S., Roy, R. Revised phase diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 . *J. American Ceramic Soc.*, v. 45, p. 229-242, 1962.
- BAN**, T; Okada, K. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. *Journal American Society*, v. 79 nº I, p. 227-230, 1992.

- BOCH**, P. and Nièpce, J.C. Ceramic materials, processes, properties and applications, Ed. ISTE Ltd, 1ª edição, 213 – 216, 2007.
- BOCH**, P., Giry, J. P. and Rodrigo, P. D. D. (1986). Reaction sintering of mullite-based ceramics. Workshop on advanced ceramics, Tokyo Institute of Tecnology, Tokyo.
- BOWEN**, N. L. and Grieg, J. W. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. J. Am. Ceram. Soc., 1924, 7, 238-254, 1924.
- BURNHAM**, C. W. The Crystal Structure of Sillimanite. Carnegie inst. Wash. Year Book, 61, p. 135-139, 1962.
- BUNSELL**, A. R., Berger, M. H. Fine ceramic fibers. Marcel Dekker, New York. 1999.
- CAMERON**, W. E. Mullite: A substituted alumina. American Mineralogist, v. 62, p. 747-55, 1977a.
- CARLEY**, J. F. Dimensions, exterior surfaces, volumes, densities and shape factors particles of crushed colorado oil shale in two narrow sieve fractions. Lawrence Livermore Laboratory University of California. 1980.
- CARTER**, C. B., Norton, M. G. Ceramic Materials – Science and Engineering. Ed. Springer. 2007. ISBN 0387462708. P 372. 2007.
- CHAUDHURI**, S. P. Melting/Decomposition of mullite: incongruent or congruent phase equilibria of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ceramics International 13 (1987) 167-175.
- CHAUDHURI**, S. P. , Patra, S. K., Chakraborty, A. K. Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite. Journal of the European Ceramic Society 19. 2941-950, 1999.
- CONWAY**, S.J., Greig, J.A., Thomas, G.M. Comparison of lanthanum oxide and strontium-modified lanthanum oxide catalysts for the oxidative coupling of methane. Applied catalysis A: General, 66 (1992) 199-212.
- DE SOUZA**, M. F., Regiani, I. And De Souza, D.P.F. Mullite whiskers from rare earth oxide doped aluminosicate glasses. J. Mater. Sci. Lett. 19, 421-423, 2000a.
- DE SOUZA**, M. F., Yamamoto, J., Regiani, I., Paiva-Santos, C. O. and De Souza, D. P. F. Mullite whiskers grown from erbia-doped aluminum hydroxide-silica gel. J. Am. Ceram. Soc. 83, 60-64, 2000b.
- DEER**, Howie and Zussman. Rock-forming minerals, 2ª edition, Ed Longmann London and New York, p. 719-811, 1982, 1982.
- DONALD**, I. W. Review: Methods for improving the mechanical properties of glass. Journal of Materials, v. 24, p 4177-4208, 1989.

- DUROVIC**, S. Isomorphism between sillimanite and mullite. *J. American Ceramic Soc.*, v. 45(4), p. 157-161, 1962.
- FABRICHNAYA**, O., Seifert, H.J., Weiland, R., Ludwig, T., Aldinger, F., Navrotsky, A., *Z. Metallkd.* 92 (2001) 1083.
- FISCHER**, R. X. and Schneider, H. The mullite-type family of crystal structures. In *Mullite*, ed. H. Schneider and S. Komarneni. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 1–46, 2005.
- FISCHER**, R. X., Schneider, H., Voll, D. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. *J. European Ceramic Soc.*, v. 16, p. 109-113, 1996.
- FOSTER**, P. A. The nature of alumina in quenched cryolite-alumina melts, *J. Electrochem. Soc.*, v. 106, p. 971-075, 1959.
- FRANÇA**, M. S. J. Terras que valem ouro, *unespciência*, p 34, abril de 2012.
- FITZPATRICK**, J. Thalenite from Arizona. *American Mineralogist*, Vol. 71, 188-193, 1986.
- GAINES**, R. V., Skinner H C, Ford E. E, Mason B, Rosengweig A. (1997). *Dana's New Mineralogy*, 8^a edition, Ed. John Wiley & Sons Inc, p. 1065-76, 1997.
- GELSDORF**, G., Muller-Hesse, H. and Schwiete, H. E., *Arch. Eisenhiittenw.*, 29 (1958), 513.
- GUEDES** e Silva, C. C, Bressiani, A. H. A., Bressiani, J. C. Influência do tamanho dos cátions de tr na densificação e microestrutura do nitreto de silício. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 14, 2000, São Pedro – SP.
- HAMANO**, K., Okada, S., Nakajima, H. and Okuda, F. Preparation of mullite ceramic form kaolin and aluminium hydroxide. *Ceramic Society of Japan*, N° 2F05, Tokyo, 1988.
- HARIYA**, Y., Dolloase, W. A., Kennedy, G. C. (1969). An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite. *Amer. Min.*, v. 54, p. 1419-1441.
- HERCULANO**, G. E. G.C. Estudo de soluções da mulita: fabricação e propriedades, 139 folhas Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais), Redemat/UFOP, 2007.
- HUANG**, J. L., Din, L. M., Chan, W. H. Effects of Two-step sintering on the microstructure of Si₃N₄. *Ceram. Int.*, v. 22, p. 131-136, 1996.
- IFTEKHAR**, S., Grins, J., Gunawidjaja, P. N., Edén, M. Glass formation and structure, property, composition relations of the RE₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ (RE = La, Y, Lu, Sc) Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [8] 2429–2435 (2011).

- ISMAIL**, M.G.M.U., Arai, H., Nakai, Z., Akiba, T. Mullite whiskers from precursor gel powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (9) (1990) 2736–2739.
- KATSUKI**, H. Ichinose, H. Furuta, S. *J. Ceramic Soc. Japan.* 104, 8, 788, 1996.
- KIM**, S.S., Park, J.Y., Sanders T.H. Thermodynamic modeling of the miscibility gaps and the metastability in the R O –SiO systems (R = La, Sm, Dy, and Er). *J. Alloys and Compounds.* 321 (2001) 84-90.
- KIM**, B. M., Cho, Y. K., Yoon, S. Y., Stevens, R., Park, H. C. Mullite whisker derived from kaolin. *Ceramics International* 35 (2009) 579-583.
- KINGERY**, W. D. Introduction to ceramic, Ed. John Wiley & Sons Ltda, Ed.2th, p. 304-307, 1975.
- KLUG**, F. J., Prochazca, S. and Doremus, R. H. *Ceramic transactions*, Vol. 6, Mullite and mullite matrix composites (edited by S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask). American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1990.
- KOLITSCH**, U. Phase Equilibria and crystal chemistry in the Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 system. PhD thesis, Univ. Stuttgart, 1995.
- KONG**, L. B., Zhang, T. S., Ma, J., Boey, F. (2003). Anisotropic grain growth of mullite in high-energy ball milled powders doped with transition metal oxides. *J. European Ceramic Soc.* 23, 2247-2256.
- KONG**, L., Huang, H., Zhang, T. S., Ma, J., Boey, F., Zhang, R. F., Wang, Z. H. (2003). Growth of mullite whiskers in mechanochemically activated oxides doped with WO_3 . *Journal of the European Ceramic Society.* 23, 2257-2264.
- KONOPICKY**, K., *Bull. Soc. Franc. Ceram.* (1956). No. 33,3.
- LEE**, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução: Toma, H. E., Rocha, R. C., Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, cap. 29, 1999.
- LEONHARDT**, J., (1924). Rontgenographische untersuchungen am topas. *Z. Krist.*, v. 59, p. 216-29.
- LI**, D. X. and Thomson, W. J., Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation. *J. Mater. Res.* 6(4), 819–824, 1991a.
- LI**, D.X., Thomson, W.J. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (10), 2382–2387, 1991.
- LI**, K., Shimizu, T. and Igarashi, K. Preparation of short mullite fibers from kaolin via the addition of foaming agents. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 497-503, 2001.
- MARQUES**, C., Falcão, A., Silva, R.C. A. Annealing behaviour of natural topaz implanted with W and Cr ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166-167 (2000) 204-208.

- MARTINS**, T. S., Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- MAZZA**, D., Delmastro, A., Ronchetti, S. J. *Eur. Ceram. Soc.* 20, 699, 2000.
- MAZZA**, D., Ronchetti, S. Study on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ternary system at 1300°C. *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, nº 9, pp 1375-1382, 1999.
- MCCONNELL**, J. D. C., Heine, V. (1985). Incommensurate structure and stability of mullite. *Physical Review B*, 31, p. 6140-42.
- MENG**, J., CAI, S., YANG, Z., YUAN, Q., CHEN, Y. Microstructure and mechanical properties of mullite ceramics containing rodlike particles. *Journal of the European Ceramic Society* v. 18, p. 1107-1114, 1998.
- MIAO**, X., Porous mullite ceramics from natural topaz. *Mater. Lett.*, 1999, **38**(3), 167–172.
- MITCHELL**, B. S. An introduction to materials engineering and science. *Mechanics of composites*. Ed. A John Wiley & Sons, Inc., publication. ISBN 0-471-43623-2. 1ª edição. USA, 2003, p. 501-503.
- MOELLER**, T. The chemistry of the lanthanides, *Pergamon Texts in comprehensive inorganic chemistry*; Pergamon Press: New York, vol. 26, 1975.
- MONTEIRO**, R. R. Obtenção de mullita através do mineral topázio. 2003, 83 páginas. Dissertação de mestrado. *Materiais Cerâmicos. REDEMAT – UFOP*, 2003.
- MOYER**, J. R. And Hughes, N. N. A catalytic process for mullite whiskers. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1083-1086, 1994.
- MOYER**, J. R. and Rudolf, P. R. Stoichiometry of fluorotopaz and mullite made from fluorotopaz. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1087-1089, 1994.
- MULLER-HESSE**, H., *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 40 (1963), 281.
- NEUMANN**, A., Walter, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochimica Acta* 445 (2006) 200–204.
- OKADA**, K., Otsuka, N., Brook, R. J. and Moulson, A. J. Microstructure and fracture toughness of Y-TZP/mullite composites prepared by an in situ method. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 2369-2372. 1989.
- OKADA**, K. and Otsuka, N., Change in chemical composition of mullite formed from $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ xerogel during the formation process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(10), C245–C247, 1987.
- OKADA**, K., Otsuka, N. Synthesis of mullite whiskers and their application in composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2414-2418. 1991.

- PADLEWSKI**, S., Heine V., Price, G. D. The energetic of interaction between oxygen vacancies in sillimanite: A model for the mullite structure. *Phys. Cem. Minerals*, v. 19, p. 196-202, 1992.
- PARK**, Y. M., Yang, T. Y., Yoon, S. Y., Stevens, R., Park, H. C. Mullite whiskers derived from coal fly ash. *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007) 518-522.
- PAULING**, L., (1928). The crystal structure of topaz. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, v. 14, p. 603-06.
- PENG**, P., Sorrel, C., Sharp, J. and Legge, P. Preparation of mullite whiskers from topaz decomposition. *Mater. Lett.* 58, 1288-1291, 2003.
- PERERA**, D. S. And Allot, G. Mullite morphology in fired kaolinite/halloysite clays. *J. Mater. sci lett.* 4, 1270-1271, 1985.
- POSNJAK**, E. and GREIG, J. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 16 (1933), 569.
- PRAKASH**, I., Muralidharan, P., Nallamuthu, N., Satyanarayana, N., Venkateswarlu, M, Carnahan, D. *J. Am. Ceram. Soc.* 89. 2220, 2006.
- PROCHAZKA**, S., Klug, F.J. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (12) 874–880, 1983.
- PYZIK**, A. J., Todd, C. S., Han, C., Formation mechanism and microstructure development in acicular mullite ceramics fabricated by controlled decomposition of fluorotopaz, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 383–391, 2008.
- REGIANI**, I., Magalhães, W. L. E., De Souza, D. P. F., Paiva-Santos, C. O. and De Souza, M. F. Nucleation and growth of mullite whiskers from lanthanum-doped aluminosilicate melts. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 232-238, 2002.
- RIBBE**, P.H., Gibbs, G.V. *Am. Min.* 56 (1971) 24.
- SABIONI**, A. C. S, DA COSTA, G. M. Comportamento do mineral topázio a altas temperaturas. *REM: da Escola de Minas*, 57(3), 173-176, 2004.
- SADANAGA**, R., Tokonami, M., Takeuchi Y. The Structure of sillimanite and andalusite. *Acta Crystallografic*, v. 15, p. 65-8, 1986.
- SADIKI**, N., Coutures, J. P., Fillet, C., Dussossov, J. L. Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials* 348 (2006) 70–78.
- SALES**, M., Alarcón J., (1996). Synthesis and phase transformations of mullites obtainede form $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ gels. *J European Ceramic Soc*, v. 16, p 781-89,
- SANTOS**, S.C. Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás. Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. 2010.

- SATOSHI**, S. C. Contreras, H. Juarez, A. Aguilera, J. Serrato *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 7, 625, 2001.
- SCHMUCKER**, M., Schneider, H. $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ Distribution in tetrahedral double chains of mullite, *Journal American Ceramic Society*, v. 88, n° 10, p 2935-2937, 2005.
- SCHNEIDER**, H., Komarneni, S. Structure and properties of mullite - A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 329–344, 2008.
- SCHNEIDER**, H., Komarneni, S. Mullite. 1ª edição. Weinheim, Ed. Wiley-VCH. 2006. 487, 2006.
- SCHNEIDER**, H., K. Okada, J. Pask. Mullite and mullite ceramics, J. Wiley & Sons, Chichester. p. 38, 1994.
- SCHNEIDER**, H. Transition metal distribution in mullite. *Ceramic Trans.* 6. 135-158, 1990.
- SHEARS**, E. C. and Archibald W. A., Aluminosilicate refractories. *Iron Steel*, 27, 26-30, 61-65, 1954.
- SHEPHERD**, E. S., Rankin, G. A. and Wright, W., *Am. J. Sci.*, 28 (1909), 301.
- SILVA**, R. R. F. Cinética de sinterização e desgastes de pastilhas de corte do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO}_2\text{-AlN}$. Portugal: 1994. Tese de doutorado, 358 pags – Universidade de Aveiro.
- SKOLA**, V., *Keram. Rundsch. Kunst. Keram.* 45 (1937), 188, 200, 212 and 215.
- SOLA**, E. R. de, Torres, F. J., Alarcón, J. Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2279–2284.
- SUN**. Z., **ZHOU**, Y., **WANG**, J., **LI**, M. Thermal properties and thermal shock resistance of $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal American Ceramic Soc.*, 91 [8] 2623-2629, 2008.
- SUNDING**, M.F., Hadidi, K., Diplas, S., Løvvik, O.M., Norby, T.E., Gunnæs, A.E. XPS characterization of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 184 (2011) 399– 409.
- TALMY**, I. G., Haught D. A., USA Patent #4911902 (3-27-90).
- TOROPOV**, N. A. and Galakhov, F. Ya., *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 78 (1951), 299.
- TORRECILLAS**, R., Calderón, J. M., Moya, J. S., Reece, M. J., Davies, C. K. L., Olagnon, C., Fantozzi, G. Suitability of mullite for high temperature applications. *J. European Ceramic Soc.*, v. 19, p. 2519-2527, 1999.

TROMEL, G., Obst, K.-H., Konopicky, K., Bauer, H. and Patzak, I., Ber, Deut. Keram. Ges., 34 (1957), 397.

VIEIRA, Souza, A. A. V., Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente. 2012. 106 folhas. Dissertação (Mestrado em engenharia dos materiais). Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2012.

VOMAKA, P., Babushkin, O. Ytria-alumina-silica glasses with addition of zirconia. Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 921-928.

WU, P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems. Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287.

Miao, X., Porous mullite ceramics from natural topaz. Materials Letters 38 (1999) 167-172.

YAO, Y., Qiu, T., Effects of behaviors of aluminum nitride ceramics with rare earth Oxide Additives. Journal of Rare Earths, Vol. 25, Suppl. , Jun. 2007, p, 58.

ZHANG, P., Liu, J., Du, H., Li, Z., Li, S., Chen, C. Influence of silica sources on morphology of mullite whiskers in Na_2SO_4 flux. Journal of Alloys and Compounds 484, 580–58, 2009.

ZHANHENG, C., Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, Journal of Rare Earths, Vol. 29, No. 1, Jan, p. 1, 2011.