

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

GUILHERME DE OLIVEIRA FEITOSA

EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SÍNTESE DE MULITA

PONTA GROSSA

2011

GUILHERME DE OLIVEIRA FEITOSA

EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SÍNTESE DE MULITA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

PONTA GROSSA

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

F311e Feitosa, Guilherme de Oliveira
 Efeito da moagem de alta energia na síntese de mulita / Guilherme de
Oliveira Feitosa. Ponta Grossa, 2011.
 89f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR.
Orientadora : Prof^a Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

 1. Mulita. 2. Moagem de alta energia. 3. Síntese.
4. Sinterização. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II.T.

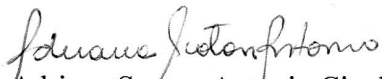
CDD : 620.11

GUILHERME DE OLIVEIRA FEITOSA

EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SÍNTESE DE MULITA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Ponta Grossa, 13 de Setembro de 2011


Prof.^a Dr.^a Adriana Scoton Antonio Cinelatto – Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa


Prof. Dr. José Alberto Cerri
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná


Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Ciências
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Aos meus pais Jaqueline e Paulo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força e iluminado meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Jaqueline e Paulo, à minha irmã Gabriela, à minha noiva Caroline, ao meu cachorro, e aos meus grandes amigos que, sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação, serei eternamente grato.

À Professora Dra. Adriana Scoton Antônio Chinelatto, minha orientadora, pela paciência, competência científica e acompanhamento do trabalho, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo destes anos de trabalho, assim como pelas críticas, correções e sugestões feitas durante a orientação.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Tese de Mestrado

Nunca diga às pessoas como fazer as coisas.
Diga-lhes o que deve ser feito e elas
surpreenderão você com sua engenhosidade.
(George Patton)

RESUMO

Dentre os materiais cerâmicos, pode-se destacar a mulita, cujas características são de grande interesse industrial. Este material formado por sílica e alumina apresenta elevada resistência mecânica, alta refratariedade e inércia química, além de baixos coeficientes de expansão e condutividade térmica, o que torna a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada. Entretanto, a síntese da mulita é dificultada pela cinética da reação que é muito lenta, levando longos tempos e grande gasto energético durante a sinterização. São necessárias temperaturas acima de 1500°C para se formar mulita via óxidos. Técnicas que facilitam este processo têm sido desenvolvidas, mas possuem desvantagens como alto custo de reagentes. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de mulita utilizando a moagem de alta energia. Foram utilizadas como matérias-primas hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, quartzito e caulim. Foram preparadas duas misturas de óxidos, sendo elas: hidróxido de alumínio com quartzito e óxido de alumínio com quartzito. Essas duas misturas e o caulim foram submetidos à moagem de alta energia por diferentes tempos e em seguida os pós moídos e não moídos foram conformados e então sinterizados em diferentes temperaturas. A caracterização das amostras foi feita por difratometria de raios X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a ativação mecânica dos pós possibilitou a formação da fase mulita numa temperatura mais baixa que as amostras não ativadas e formação de grãos anisotrópicos de mulita.

Palavras-chave: mulita, moagem de alta energia, síntese, sinterização

ABSTRACT

Among the ceramic materials, one can highlight the mullite, whose characteristics are of great industrial interest. This material consists of silica and alumina has high mechanical strength, high refractory and chemical inertness, and low coefficients of expansion and thermal conductivity, which makes this material synthesis from Al_2O_3 e SiO_2 mixtures or from material showing Al_2O_3 - SiO_2 even more technology important in traditional and advanced ceramic fields. Nevertheless the synthesis of mullite is hampered by the reaction kinetics is very slow, taking long time and large amount of energy during sintering. It takes temperatures above 1500°C to form mullite oxides via. Techniques that facilitate this process has been developed, but they have disadvantages such as high cost of reagents. This work had as objective produce mullite using the high energy milling. It was used as starting materials aluminum hydroxide, aluminum oxide, quartzite and kaolin. It was prepared two mixtures of oxides, which are: aluminum hydroxide with quartzite and quartzite with aluminum oxide. These two mixed oxides plus kaolin were subjected to high energy milling for different times and then the milled and unmilled powders were sintered at different temperatures. The characterization was made by ray-X diffraction and by scanning electronic microscopy and thermal analysis. The results showed that the mechanical activation of powders allowed the formation of mullite phase in a lower temperature and formation of anisotropic mullite grains.

Keywords: mullite, high energy milling, synthesis, sintering

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Localização da Ilha de Mull, onde a mulita de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ foi primeiramente descoberta, costa oeste da Escócia	15
Figura 2.2 Diagrama de Fases Al_2O_3 - SiO_2 por Aksay e Pask em 1975	17
Figura 2.3 Estrutura cristalina da mulita	19
Figura 2.4 Ilustração da estrutura cristalina da caulinita	25
Figura 2.5 Ilustração de um moinho tipo Planetário	28
Figura 2.6 Ilustração esquemática do moinho Planetário e seus componentes principais	28
Figura 2.7 (a) Ilustração de um moinho tipo SPEX 8000, (b) Vaso e bola de carbeto de tungstênio para moinho SPEX.....	29
Figura 2.8 Ilustração de um moinho tipo Attritor.....	30
Figura 2.9 Ilustração esquemática do moinho Attritor e seus componentes principais	31
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental para as mistura AHS e AOS.....	35
Figura 3.2 Fluxograma do procedimento experimental para o Caulim Horii	36
Figura 4.1 Distribuição granulométrica de uma amostra AHS sem moer, moída por 10 e 15 horas	42
Figura 4.2 Micrografia dos pós da mistura de hidróxido de alumínio e sílica sem moer (A), moído por 10 horas (B) e moído por 15 horas (C)	44
Figura 4.3 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica não moída, moída por 10 horas e moída por 15 horas	45
Figura 4.4 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica.....	47
Figura 4.5 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica.....	47
Figura 4.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra de AHS não moída. 48	
Figura 4.7 Análise térmica diferencial para a mistura AHS não moída, moída por 10 e 15 horas	48
Figura 4.8 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1200°C	49
Figura 4.9 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1300°C	51
Figura 4.10 Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumina e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1300°C	51

Figura 4.11 Micrografias das amostras de AHS tratadas 1300°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.....	53
Figura 4.12 Micrografias das amostras de AHS tratadas 1300°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.....	54
Figura 4.13 Difractogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumina e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1400°C	55
Figura 4.14 Imagens geradas em MEV com escala de 1µm das amostras de AHS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas	57
Figura 4.15 Imagens geradas em MEV com escala de 500nm das amostras de AHS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas	58
Figura 4.16 Distribuição granulométrica de uma amostra AOS sem moer, moída por 10 e 15 horas	60
Figura 4.17 Micrografia dos pós da mistura AOS sem moer (A) e moído por 15 horas (B)	61
Figura 4.18 Difractogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica não moída, moída por 10 horas e moída por 15 horas, sem tratamento térmico.....	62
Figura 4.19 Difractogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica sem tratamento térmico	63
Figura 4.20 Difractogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1200°C	64
Figura 4.21 Difractogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1300°C	65
Figura 4.22 Difractogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1400°C	66
Figura 4.23 Imagens geradas em MEV com escala de 1µm das amostras de AOS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas e (C) amostra moída por 15 horas	67
Figura 4.24 Distribuição granulométrica de uma amostra de caulim não moída	69
Figura 4.25. Difractogramas de raios X para as amostras de caulim com variação no tempo de moagem.	70
Figura 4.26. Difractogramas de raios X para as amostras de caulim com variação no tempo de moagem.	71
Figura 4.27 Análise térmica diferencial do caulim não moído e moído por 5 e por 15 horas	72
Figura 4.28 Análise térmica diferencial do caulim não moído e moído por 5 e por 15 horas (temperatura entre 950°C e 1050°C)	72
Figura 4.29 Difractogramas de raios X para o caulim tratado termicamente a 950°C	73

Figura 4.30 Difractogramas de raios X para as amostras de caulim tratado termicamente a 1050°C.....	74
Figura 4.31 Difractogramas de raios X para as amostras de caulim 1050°C.....	75
Figura 4.32 Imagens geradas em MEV com escala de 1µm das amostras de caulim tratadas a 1050°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas	76
Figura 4.33 Difractogramas de raios X para o caulim tratado termicamente a 1150°C	77
Figura 4.34 Imagens geradas em MEV com escala de 1µm das amostras de caulim tratadas a 1150°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas	78
Figura 4.35 Imagens geradas em MEV com escala de 2µm das amostras de caulim tratadas a 1150°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedade da Mulita.....	20
Tabela 4.1 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X da mistura AHS não moída e moída por 10 e 15 horas.....	40
Tabela 4.2 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X da mistura AOS...	59
Tabela 4.3 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X das amostras de caulim	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	MULITA	15
2.1.1	Estrutura da Mulita.....	17
2.1.2	Propriedades e Aplicações	19
2.1.3	Síntese de Mulita.....	20
2.1.3.1	Mulita a Partir de Processos Químicos.....	21
2.1.3.2	Mulita a Partir de Fase Líquida	22
2.1.3.3	Mulita a Partir de Pós Reativos	22
2.1.3.3.1	Produção de Mulita por Decomposição de Alumino-Silicatos.....	23
2.1.3.3.2	Produção de Mulita por Compactação e Sinterização de Pós de Al_2O_3 e SiO_2	25
2.2	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	26
2.2.1	Tipos de Moinhos de Alta Energia.....	27
2.2.1.1	Moinho Planetário	27
2.2.1.2	Moinho tipo Vibratório.....	28
2.2.1.3	Moinho por Atrito.....	30
2.3	MULITA E A MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS	34
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.2.1	Moagem de alta energia	37
3.2.2	Caracterização do caulim e das misturas AOS e AHS.....	37
3.2.3	Espectroscopia por fluorescência de raios X.....	37
3.2.4	Análise por difração de raios X.....	38
3.2.5	Análise Granulométrica.....	38
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.2.7	Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica	38
3.2.8	Conformação	39
3.2.9	Sinterização	39
3.2.10	Caracterização das amostras sinterizadas.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1	MISTURA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO E SÍLICA	40
4.1.1	Caracterização das amostras da mistura AHS (hidróxido de alumínio e sílica)	40
4.1.2	Obtenção da mulita na mistura AHS.....	49
4.2	MISTURA DE ALUMINA E SÍLICA (AOS)	59
4.2.1	Caracterização das amostras da mistura AOS.....	59
4.2.2	Obtenção da mulita na mistura AOS.....	63
4.3	CAULIM	68
4.3.1	Caracterização das amostras do caulim.....	68

4.3.2	Obtenção da mulita através do caulim	73
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
5	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O mineral mulita de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ foi descoberto primeiramente na Ilha de Mull, na costa oeste da Escócia. Esta ocorrência se deve as condições naturais da formação geológica da ilha, que propiciou altas temperaturas e baixa pressão para a sua formação (1-4). Em consequência dessas condições, o mineral mulita é raramente encontrado na natureza (1).

O reconhecimento da importância científica e tecnológica da mulita e das cerâmicas mulínicas iniciou-se com os estudos realizados por Browen e Greig em 1924 (1). Desde então a mulita tornou-se um material muito promissor, e começou a ser utilizado em diversas aplicações devido as suas excelentes propriedades (4).

As principais aplicações da mulita estão relacionadas as suas excelentes propriedades termomecânicas tais como, resistência ao choque térmico, resistência a fluência, alta estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmico, baixa condutividade térmica. A mulita é também utilizada em dispositivos eletrônicos assim como em janelas transparentes ao infra-vermelho médio (1).

Como consequência de sua raridade mineralógica, e em função de suas excelentes propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento de demanda, tornando assim, a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada (1-4).

As mulitas sintéticas estáveis possuem uma composição química que varia de 71,8 a 74% em peso de Al_2O_3 . As mulitas metaestáveis podem chegar a 84% em peso de alumina quando obtida a partir de fusão e resfriamento. As mulitas naturais possuem uma composição química que varia de 69 a 71% em peso de alumina (1-4).

Este trabalho tem como objetivo o estudo da ativação mecânica no processo de síntese de mulita por meio de compactação e sinterização de pós.

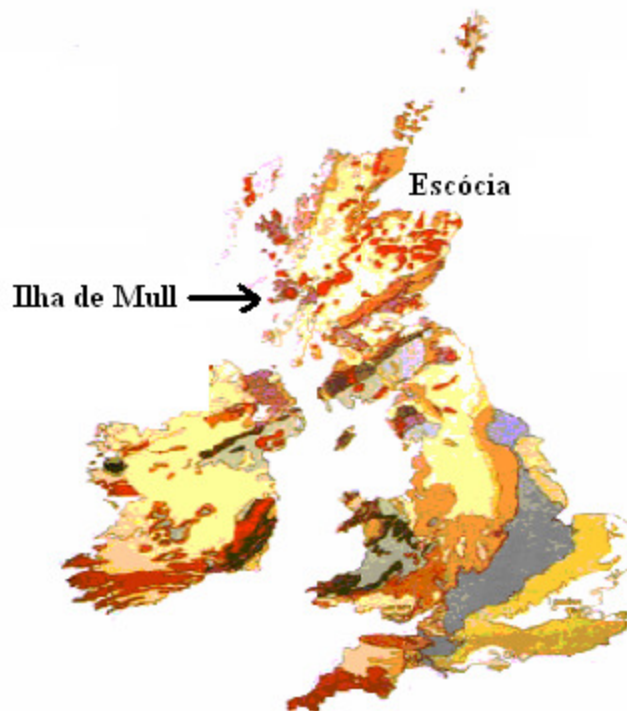
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MULITA

Mulita é o nome dado ao mineral de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita 3:2) que foi primeiramente descoberto em pequenas quantidades na Ilha de Mull, Inner Hidrebean, na costa oeste da Escócia (Figura 2.1). A sua ocorrência é o resultado de atividades vulcânicas, que propicia o contato entre o magma superaquecido com sedimentos rochosos ricos em Al_2O_3 , produzindo assim o mineral a altas temperaturas (1-4). Um outro exemplo de formação natural de mulita ocorre na montanha Eifel, no oeste da Alemanha (4).

Como consequência das condições específicas de alta temperatura e baixa pressão para sua formação, a fase mulita de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e estrutura ortorrômbica é raramente encontrada na natureza (1).

Figura 2.1– Localização da Ilha de Mull, onde a mulita de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ foi primeiramente descoberta, costa oeste da Escócia.



Fonte: Adaptado de AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal American Ceramic Society**, v.74, n°10, p.2343-2358, 1991.

O reconhecimento da importância científica e tecnológica da mulita e das cerâmicas mulínicas iniciou-se com os estudos realizados por Browen e Greig em 1924 (2).

Antes disso, a mulita era equivocadamente identificada como silimanita por alguns estudiosos, devido as suas estruturas cristalinas do tipo ortorrômicas serem muito semelhantes (1).

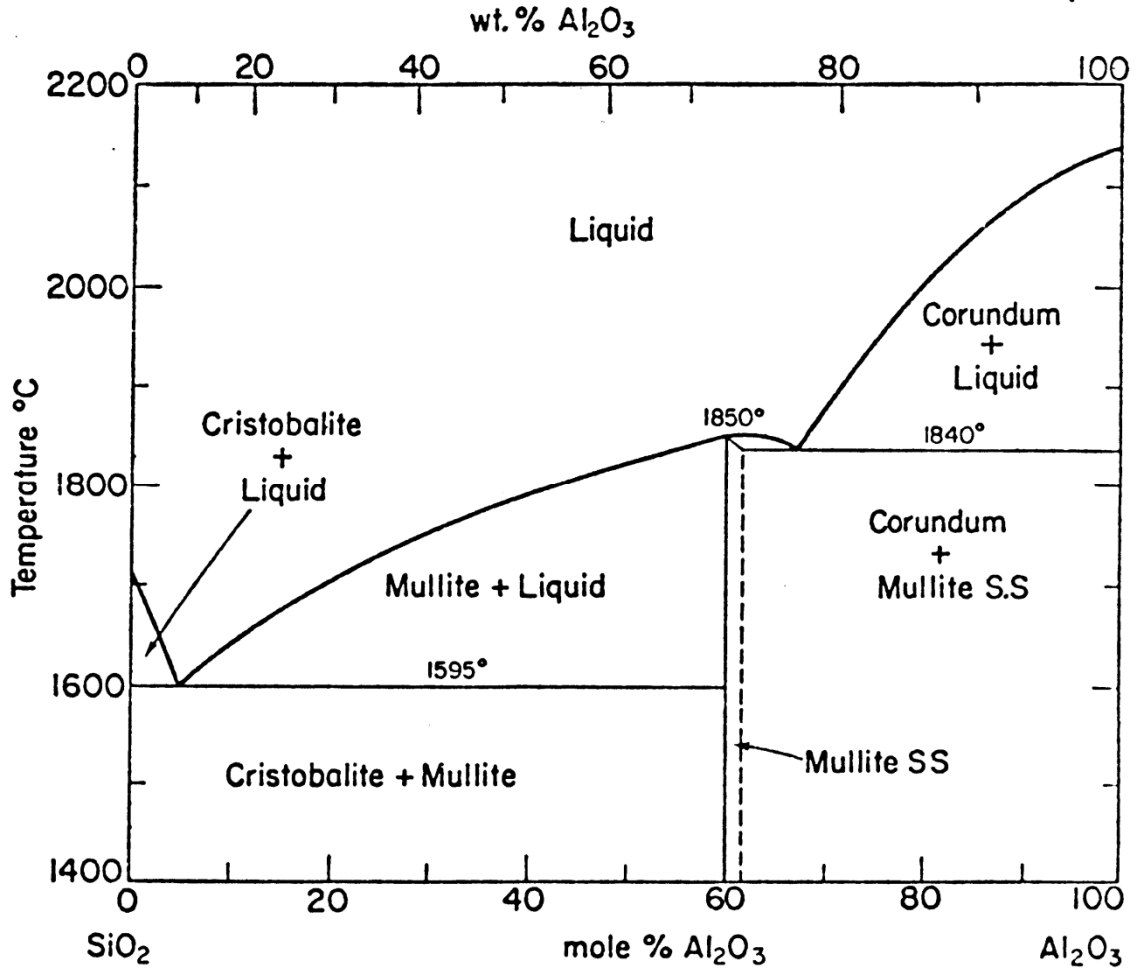
As pesquisas sobre a mulita podem ser divididas em três períodos (1). As pesquisas iniciais, entre 1924 e 1950, tiveram como objetivos a diferenciação em relação a silimanita e consequente caracterização estrutural da mulita. Os principais trabalhos deste período estão documentados em uma revisão publicada por Grofosik e Tamas (50).

O segundo período, entre 1950 e o início dos anos 70, iniciou-se com as publicações de Bauer e colaboradores (6,7) sobre o crescimento do primeiro monocristal de mulita. Neste período, destaca-se o trabalho apresentado por Davis e Pask (8) que apresentaram uma revisão sobre o diagrama de fases do sistema Al_2O_3 e 2SiO_2 proposto por Bowen e Greig em 1924. O foco deste período foi o entendimento do diagrama de fases deste sistema (1).

Em meados dos anos 70, iniciou-se o terceiro período, onde os estudos voltaram para o desenvolvimento da mulita como um material a ser utilizado em aplicações estruturais, ópticas e eletrônicas. Este período prolonga-se até os dias atuais onde a síntese da mulita se torna importante devido a sua raridade mineralógica e ao aumento de sua demanda devido às suas excelentes propriedades apresentadas (1).

A mulita é a única fase cristalina no sistema Al_2O_3 - SiO_2 formada sob pressão atmosférica, como apresentado na Figura 2.2. Neste diagrama de fases observa-se a coexistência da mulita com as fases alumina e sílica dependendo da porcentagem em mol de Al_2O_3 (9). As mulitas sintéticas estáveis possuem uma composição química que varia de 71,8 a 74% em peso de Al_2O_3 . As mulitas metaestáveis podem chegar a 84% em peso de alumina quando obtida a partir de fusão e resfriamento. As mulitas naturais possuem uma composição química que varia de 69 a 71% em peso de alumina (1-4,10).

Figura 2.2– Diagrama de Fases Al_2O_3 - SiO_2 por Aksay e Pask em 1975.



Fonte: KLEEBE, H. J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, p.2521-2533, 2001.

2.1.1 Estrutura da Mullita

A mullita é uma solução sólida de composição elementar que pode ser expressa pela fórmula abaixo:



onde x corresponde a quantidade de lacunas por célula unitária. O valor de x pode variar de 0,2 a 0,9 satisfazendo aproximadamente 55-90% em mol de Al_2O_3 (11). O valor de x pode ser calculado por meio da equação 2.2, onde m representa a concentração molar de Al_2O_3 .

Obtendo o valor de x , então substituindo x na equação 2.1, obtem-se a fórmula química da mulita (11).

$$x = 10 - 6[(m+200)/(m+100)] \quad (2.2)$$

Vários tipos de mulita são possíveis dependendo do processo de síntese (4). As mulitas sintetizadas por tratamento térmico (sinterização) de matérias-primas, essencialmente por reações no estado sólido, tendem a ter composições estequiométricas 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo aproximadamente 72% em peso de Al_2O_3 , com valor de $x=0,25$ e parâmetros de rede em iguais a: $a=0,755\text{nm}$, $b=0,768\text{nm}$ e $c=0,288$ (1,4,12).

As mulitas sintetizadas através de processos de cristalização de alumino-silicatos fundidos são ricas em Al_2O_3 e possuem composição aproximadamente de 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Apresentam aproximadamente 78% em peso de Al_2O_3 , com $x=0,40$, e parâmetros de rede igual a: $a=0,758\text{nm}$, $b=0,768$ e $c=0,288$ (4,13).

Por fim, as mulitas produzidas por processos químicos podem possuir diversos composições que são altamente dependentes das matérias-primas e temperatura de tratamento térmico (4).

A estrutura cristalina da mulita é uma estrutura similar a da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) modificada por defeitos (14-16). A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Na silimanita esses sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita esses sítios são desordenados, podendo cada sítio tetraédrico de SiO_4 ser coordenado tanto por um sítio tetraédrico de SiO_4 e dois tetraédricos de AlO_4 , ou dois sítios de SiO_4 e um de AlO_4 , ou ainda, por três sítios tetraédricos de AlO_4 (17).

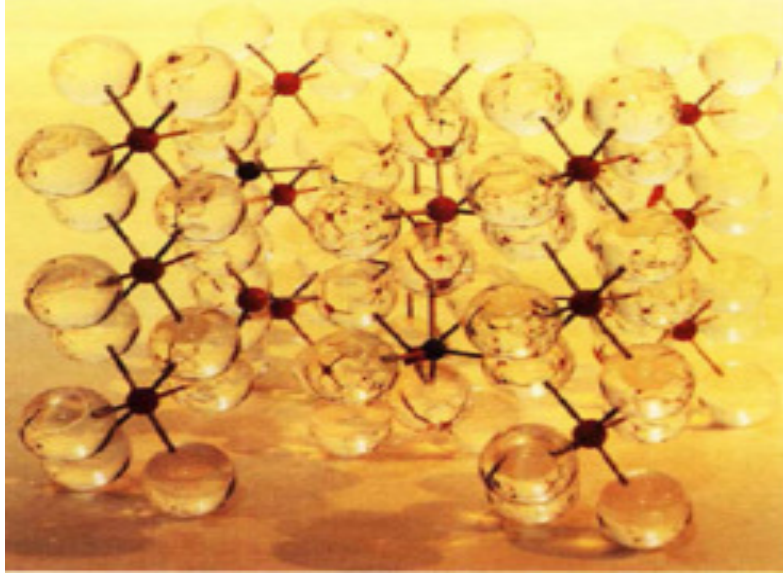
A mulita estequiométrica de estrutura tipo ortorrômbica é formada por cadeias octaédricas de AlO_6 que compartilham seus vértices entre si e são interligados por tetraedros de AlO_4 ou SiO_4 formando cadeias duplas paralelamente ao eixo c (1,4,14-16). Na Figura 2.3 é ilustrada a estrutura ortorrômbica da mulita. A mulita estequiométrica é obtida pela substituição dos íons Si^{+4} por íons Al^{+3} dentro dos sítios tetraédricos e para compensação na carga positiva é criada uma lacuna de oxigênio. A equação 2.3 abaixo representa este mecanismo (1,13).



onde ▲ representa a lacuna de oxigênio.

Mulitas não estequiométricas podem também ser formadas pelo mesmo mecanismo devido às lacunas de oxigênio.

Figura 2.3– Estrutura cristalina da mulita.



Fonte: AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. Journal American Ceramic Society, v.74, no10, p.2343-2358, 1991.

2.1.2 Propriedades e Aplicações

As aplicações da mulita, como em todos materiais, dependem das condições dos processos de síntese, que por sua vez, também será responsável pelas propriedades do material tais como propriedades elétricas, mecânicas, termo-mecânicas e ópticas. Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades da mulita.

A mulita devido as suas excelentes propriedades termo-mecânicas tais como resistência ao choque térmico, resistência a fluência, alta estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmico, baixa condutividade térmica, tem sido muito utilizada em aplicações à altas temperaturas (4,18,19). Essas propriedades são altamente dependentes da uniformidade dos grão, tamanho dos poros e quantidade de fase vítrea nos contornos de grão (20). Pode-se mencionar como principais aplicações, os fornos de redução de ferro-ligas, confecção de moldes para microfusão, trocadores de calor, turbinas à gás, motores de combustão interna, tijolos refratários, vagonetes e mobílias de fornos cerâmicos entre outras.

Em relação as propriedades elétricas, a mulita possui baixa constante dielétrica, que combinada com o baixo coeficiente de expansão térmica próximo ao do silício, faz com que seja utilizada em dispositivos microeletrônicos, como substrato, na nova geração de computadores. Recentes estudos indicam a utilização de compósitos mulita-fase vítrea com valores de constante dielétrica na faixa de 4,5 (1,21,22).

Um nova aplicação para a mulita tem sido em janelas transparentes ao infravermelho médio, de comprimento de onda 3 a 5 μm (1,23).

Tabela 2.1 – Propriedade da Mulita.

Propriedades da Mulita	
Grandezas	Valores
Coeficiente de Expansão Térmica	$4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Constante Dielétrica	4.5 - 4.6
Densidade	3.17 g/cm^3
Módulo de Elasticidade	13.8 - 34.5 GPa
Condutividade Térmica	$0.06 \text{ Wcm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Índice de Refração	1.648
Ponto de fusão	Acima de 1800°C
Resistência à Flexão	300 - 540MPa

Fonte: AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal American Ceramic Society**, v.74, n°10, p.2343-2358, 1991.

Fonte: SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.329-344, 2008.

2.1.3 Síntese de Mulita

Como consequência de sua raridade mineralógica, e em função de suas excelentes propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento de demanda, tornando assim, a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a

partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada (26-29).

Nas últimas décadas, um grande número de técnicas para síntese de mulita começou a serem estudadas (30-36). Entretanto, a mulita foi primeiramente sintetizada por Sainte-Claire, Deville e Caron em 1865, que passaram SiF_4 sobre uma mistura de alumina e sílica e então calcinaram e obtiveram mulita de composição 3:2. Bowen e Greig repetiram este experimento em 1924 e produziram cristais que mostraram índices de refração idênticos com aqueles de mulita pura (2,9).

Na mistura de Al_2O_3 e SiO_2 na proporção estequiométrica 3:2 de alumina e sílica respectivamente e, através de minerais que apresentem esses óxidos, é possível a obtenção de mulita através da sinterização a temperaturas entre 1400°C e 1880°C . Por sinterização ou reação no estado sólido podem ser obtidas matérias-primas essencialmente muliníticas a partir de diferentes misturas constituídas predominantemente de silicatos de alumínio (argilas caulínicas, cianita, andalusita e silimanita) e alumina calcinada. Isto porque, estes silicatos de alumínio em temperaturas elevadas formam mulita com liberação de sílica, que irá reagir com a alumina calcinada formando mulita (37).

As propriedades químicas, elétricas e mecânicas das cerâmicas avançadas dependem da composição e pureza dos reagentes. O processo de síntese determinará as propriedades e as aplicações para a mulita obtida (38). Os métodos de sintetizar a mulita podem ser divididos em: processos com pós-reativos, processo com fase líquida e síntese química (20). O mecanismo de formação da mulita irá depender dos materiais iniciais e dos métodos de síntese utilizados.

2.1.3.1 Mulita a Partir de Processos Químicos

Dentro desta categoria pode-se enunciar o processo sol-gel, a hidrólise, o spray-pirólise, a precipitação e a co-precipitação como principais métodos de síntese. As vantagens desses processos são a baixa temperatura (próximo de 1000°C) de cristalização da mulita e a elevada pureza. As desvantagens destes processos são seus procedimentos experimentais complexos, reagentes químicos caros e ainda o baixo volume de produção (9,39-43).

Destaca-se a técnica sol-gel, que tem sido amplamente estudada para preparação de mulita principalmente na composição estequiométrica 3:2. Dependendo da mistura dos precursores alumina e sílica, dois tipos de técnicas sol-gel podem ser aplicadas. O sistema gel monofásico consiste em uma mistura molecular entre os precursores alumina e sílica apresentando uma rápida cristalização por meio de uma forte reação exotérmica à aproximadamente 980°C. Já o sistema de gel difásico, envolve uma mistura de partículas de tamanho nanométrico (10-100nm) de sílica e alumina e uma fraca reação exotérmica entre 1150°C-1350°C (9,41-43).

2.1.3.2 Mulita a Partir de Fase Líquida

Os métodos a partir de fase líquida consistem basicamente em fundir a mistura Al_2O_3 e SiO_2 a temperaturas superiores a 2000°C. Este tipo de síntese ocorre industrialmente através de fornos de arco voltaico utilizando como materiais iniciais a alumina, o quartzo, a bauxita ou misturas de caulim com alumina. A mulita sintetizada dependerá da temperatura de cristalização, da velocidade de resfriamento e da composição inicial dos seus reagentes (18,43).

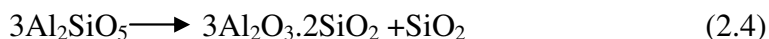
2.1.3.3 Mulita a Partir de Pós Reativos

Nesta categoria, que são os processos mais convencionais de síntese, a mulita pode ser obtida tanto por reagentes sintéticos quanto por alumino-silicatos naturais. A produção de mulita pode ser por compactação e sinterização dos pós ou ainda por decomposição dos silicatos de alumina.

2.1.3.3.1 Produção de Mulita por Decomposição de Alumino-Silicatos

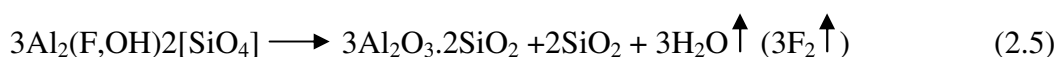
Andalusita, Cianita e Silimanita

A andalusita, cianita e silimanita são minerais que possuem sílica e alumina em suas composições, com mesma fórmula química (Al_2SiO_5), porém com estruturas cristalinas diferentes. Pode-se obter mulita através da queima desses minerais, sendo a temperatura de formação de 1400°C - 1500°C para cianita e andalusita, e 1550°C - 1650°C para silimanita (44-47). A transformação ocorre de acordo com a equação 2.4:



Topázio

O processo de síntese de mulita por meio do topázio, $\text{Al}_2[(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4]$, tornou-se um processo alternativo para obtenção de mulita de alta pureza e baixo custo comparado às técnicas “sol-gel”. Quando aquecido à temperatura de aproximadamente 1300°C - 1400°C o topázio se transforma em mulita conforme a equação 2.5 (48,49):



Caulim - Caulinita

O caulim é um mineral composto de silicatos hidratados de alumínio, sendo a caulinita de composição $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ seu principal constituinte. Pode-se ainda encontrar impurezas como, quartzo, micas, outros filosilicatos, óxidos de ferro e titânio (50).

A fórmula química da caulinita pode ser descrita como: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. A estrutura cristalina pode ser considerada como sendo composta por duas camadas (folhas), que se empilham inúmeras vezes. Uma camada tetraédrica de silício e oxigênio, e uma camada octaédrica de íons de alumínio e hidroxilas (hidróxido de alumínio ou gibsite). Na Figura 2.4, pode-se observar a estrutura da caulinita (51).

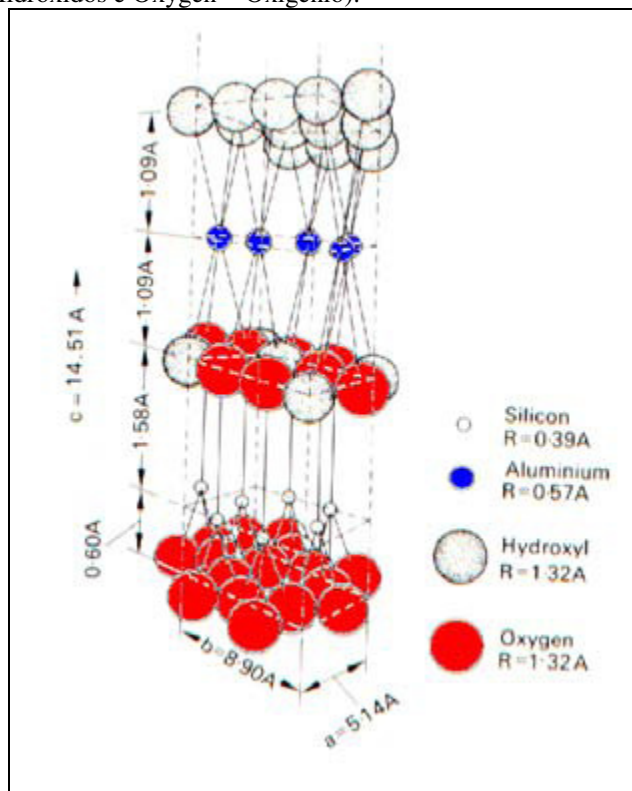
O caulim é uma das principais matérias-primas para as cerâmicas convencionais, entretanto, tem sido de grande interesse o estudo relacionado às suas transformações de fases e evolução de sua microestrutura quando aquecido. O principal produto desta transformação é a mulita (52,53).

A transformação de fases da caulinita tem sido estudada por Brindley e colaboradores (54-56). No argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tetraedros de SiO_4 e octaedros de $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ se arranjam em uma série de camadas, o que permite que Si e Al sejam misturados a nível atômico, por isso a caulinita é usualmente utilizada para formar mulita em refratários e cerâmicas brancas (57). A caulinita pode ser convertida em mulita através de um tratamento térmico. A sequência de reações químicas durante a sinterização do caulim é complexa, dependendo da composição das matérias-primas, características dos pós, e condições de fabricação (52,57-59). No entanto, para caulins contendo, comumente, uma pequena quantidade de quartzo, a sequência geral de reações pode ser descrita da seguinte forma (53):



Primeiramente, entre a temperatura de 450°C-600°C ocorre uma reação endotérmica devido à desidroxilação e formação da metacaulinita (equação 2.6) (54-56,60,61). Entre a temperatura de 950°C-1000°C tem-se uma reação exotérmica em que as camadas da metacaulinita se reestruturam de uma forma mais compacta, tipo espinélio, de composição aproximada de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ou $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ com uma liberação de sílica (equação 2.7) (62-64). Em 1050°C-1100°C tem-se uma reação exotérmica. A estrutura espinélio se transforma em fase mulita e libera uma quantidade de fase amorfa de sílica livre (equação 2.8) (9). Quando a temperatura atinge 1200°C, começa a transformação do quartzo em cristobalita e continua o desenvolvimento da mulita agora com composição consistente com $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, a cristobalita desaparece por volta de 1400°C (65).

Figura 2.4 Ilustração da estrutura cristalina da caulinita (Legenda: Silicon = Sílcio, Aluminium = Alumínio, Hydroxyl = Hidróxidos e Oxygen = Oxigênio).



Fonte: GRUNER, J. W. The crystal structure of kaolinite. **Z. Kristallogr**, v.83, p.75-80, 1932.

2.1.3.3.2 Produção de Mulita por Compactação e Sinterização de Pós de Al_2O_3 e SiO_2

Este método consiste na mistura dos materiais iniciais, com posterior compactação e então, sinterização dos corpos cerâmicos. Os materiais mais utilizados são os óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A mulitização se dá por meio de reações sólido-sólido ou pela interdifusão dos átomos de silício, alumina e oxigênio por meio da fase líquida transiente do material precursor. A formação também pode ocorrer no ponto de contato entre a alumina e a sílica, e a reação é controlada por difusão dos íons sílica e alumina. Devido às taxas de interdifusão do Si^{4+} e Al^{3+} dentro da rede de mulita serem lentas, a cinética e o mecanismo de formação desta depende fortemente dos pós precursores, do grau de mistura entre a alumina e a sílica nos grãos e a nível molecular e da energia de ativação do sistema (9,66). Assim sendo, altas temperaturas, na faixa de 1600°C a 1700°C , são necessárias para promoverem a mulitização via reação no estado sólido entre a alumina e a sílica (67).

2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Moagem de Alta Energia é uma técnica de processamento de pós que consiste em repetidos processos de deformação, soldagem e fraturas das partículas do pó em um moinho de alta energia. Este processo depende do comportamento mecânico das partículas dos pós envolvidos. Os sistemas de partículas podem ser de metais dúcteis, frágeis, compostos intermetálicos ou não metais, compostos refratários, dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil, e podem resultar em materiais nanocristalinos ou amorfos (68-71).

A técnica da moagem de alta energia foi primeiramente desenvolvida por John Benjamin e seus colegas do Paul D. Merica Research Laboratory da International Nickel Company (INCO) por volta de 1966. Eles buscavam produzir superligas à base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos para aplicação em turbinas de gás. Hoje em dia, o processo é capaz de produzir materiais metaestáveis, metálicos, cerâmicos, poliméricos, amorfos ou nanoestruturados (68,69,72).

Nanoestruturados também podem ser preparados tanto na forma monofásica quanto na forma de materiais granulares combinando-se dois metais ou óxidos diferentes, ou ainda um metal e um óxido (69,73,74).

Dois diferentes termos são comumente usados na literatura para denominar o processo de moagem de partículas de pós em moinhos de alta energia. O termo “mechanical alloying” (MA) é utilizado para descrever o processo de moagem de diferentes fases ou precursores, em que há um composto resultante. E, o termo “mechanical milling” (MM) ou “mechanical grinding” (MG) é utilizado para moagem de um composto, que resulta apenas na redução do tamanho do grão (68).

Para se atingir as propriedades desejadas, a relação de alguns parâmetros são de grande importância. Os principais parâmetros da moagem são: (1) a razão massa das elementos de moagem/massa do pó, que em conjunto com a velocidade do vaso do moinho, ou da haste, para moinhos attritor, determinará a energia transferida ao elemento sob moagem; (2) o material das esferas e da parede interna do moinho interfere na eficiência da energia transferida, devido aos impactos esfera/parede, além de poderem contaminar ou não o pó; (3) atmosfera no interior do moinho, determina a possibilidade de uma moagem reativa ou não; (4) tempo de moagem, que irá depender do tipo de moinho, do poder de moagem e da temperatura de moagem (68).

2.2.1 Tipos de Moinhos de Alta Energia

Ultimamente, diferentes tipos de moinhos de alta energia estão disponíveis no mercado tanto para escala laboratorial quanto para escala industrial. As diferenças entre eles podem ser na capacidade, eficiência de moagem e adicionais recursos como, controles de tempo, temperatura e atmosfera. Podem ser utilizados moinhos do tipo planetário, por atrito e vibratório.

2.2.1.1 Moinho Planetário

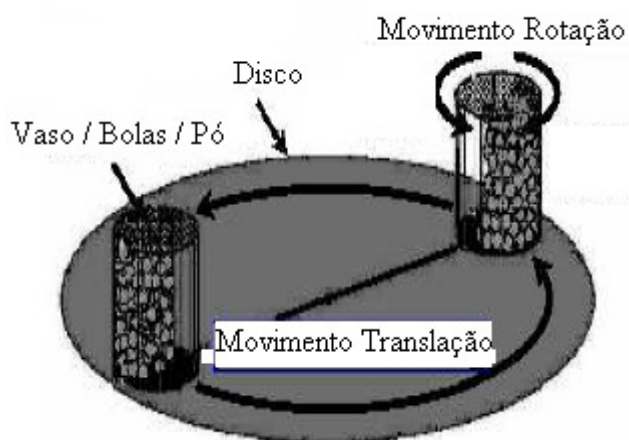
O moinho planetário, mostrado na Figura 2.5 e Figura 2.6, é muito popular apesar de ser o menos energético dentro dos de alta energia. Neste moinho, o vaso é fixado em um suporte aonde ocorre o movimento de translação associado a um movimento rotacional do vaso. Estes movimentos produzem uma força centrífuga que promove a moagem por um processo semelhante a um moinho convencional, onde as bolas em seu interior se chocam contra as paredes do vaso com alta velocidade e frequência, fornecendo assim, energia suficiente para a cominuição do pó. A capacidade destes moinhos chega à ordem de 250g por jarro (68,75).

Figura 2.5– Ilustração de um moinho tipo Planetário.



Fonte: SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

Figura 2.6– Ilustração esquemática do moinho Planetário e seus componentes principais.



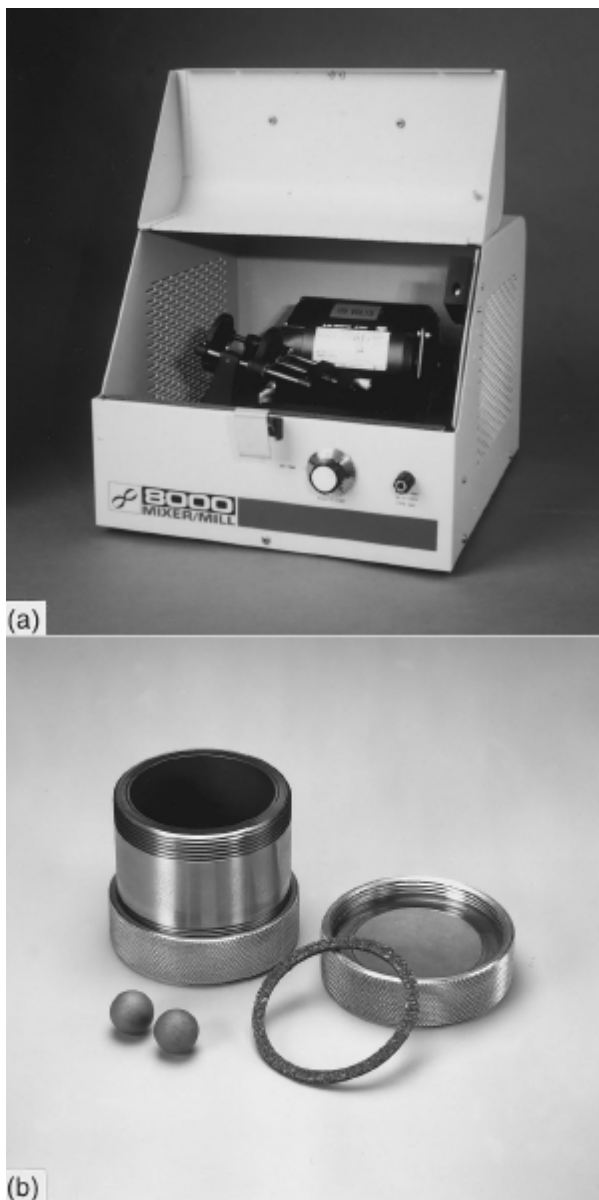
Fonte: SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

2.2.1.2 Moinho tipo Vibratório

O moinho vibratório do tipo SPEX, mostrado na Figura 2.7, consiste em um sistema formado por vaso, elementos de moagem e amostra, que são submetidos a movimentos circulares que agitam o vaso tridimensionalmente de modo simultâneo e a alta

velocidade. O vaso descreve aproximadamente o numeral 8 em velocidade em torno de 1200rpm e a velocidade das bolas podendo chegar a 5m/s. Sendo assim, a força de impacto das bolas é muito elevada, tornando esse moinho o mais energético e mais utilizado em pesquisas laboratoriais. A capacidade é da ordem de 20g por corrida (68,72).

Figura 2.7– (a) Ilustração de um moinho tipo SPEX 8000, (b) Vaso e elementos de moagem de carbeto de tungstênio para moinho SPEX.

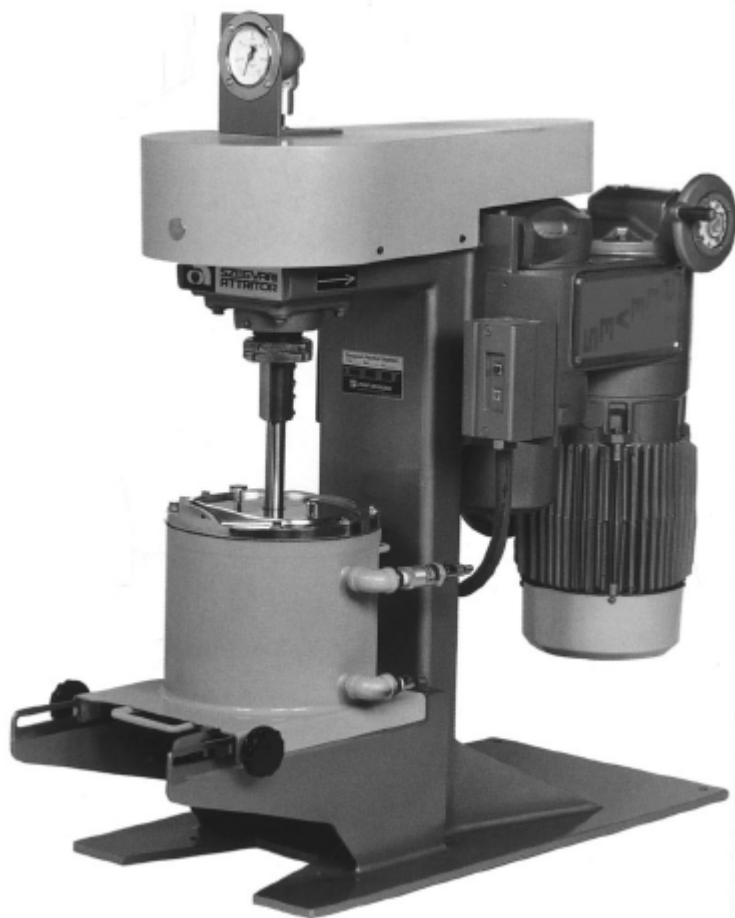


Fonte: SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

2.2.1.3 Moinho por Atrito

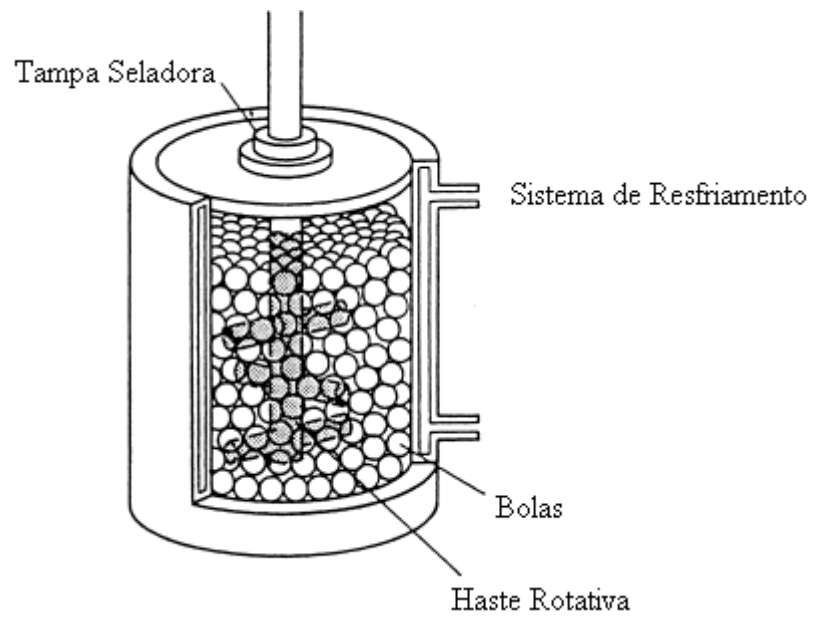
O moinho tipo Attritor baseia-se em um jarro fixo e uma haste com pás transversais que giram dentro dele. Assim, o choque entre as pás propulsoras e as bolas, e o movimento relativo das bolas confere uma grande quantidade de energia ao pó. Os moinhos attritor podem ser horizontais ou verticais. Na Figura 2.8 é mostrado um moinho tipo Attritor e na Figura 2.9 é mostrado o jarro e os componentes principais. Neste moinho pode-se ter controle da atmosfera e ainda sistemas de aquecimento ou resfriamento do meio de moagem. O grau de moagem aumenta com o aumento da rotação da haste. Quando comparado ao moinho SPEX, o moinho tipo Attritor é menos energético (68).

Figura 2.8– Ilustração de um moinho tipo Attritor.



Fonte: SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

Figura 2.9– Ilustração esquemática do moinho Attritor e seus componentes principais.



Fonte: SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

2.3 MULITA E A MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Primeiramente, pode-se citar que o processo de moagem de alta energia em materiais cerâmicos teve um desenvolvimento científico um pouco diferente em relação aos materiais metálicos. Isto se deve a natureza dos materiais precursores cerâmicos serem em sua grande maioria frágeis, portanto, o mecanismo predominante da moagem é a fratura das partículas até um limite conhecido como limite de cominuição, onde as partículas não sofrem mais redução em suas dimensões. Em alguns casos pode-se observar ligações em nível atômico em sistemas frágeis (76) .

A moagem de alta energia, além de ser utilizada na obtenção de pós cerâmicos nanométricos como zircônia (77), ferritas (78), supercondutores (79), ferroelétricos [80], tem sido também usada para promover reações em sistemas multicomponentes baixando significativamente a temperatura de calcinação (27,81). Essa redução de temperatura pode ser consequência do refinamento dos grãos e partículas do material precursor, o qual permite ocorrer um maior número de contato entre eles, aumentando assim a reatividade dos pós (27). L.B. Kong, J. Ma, H.Hung, T.S. Zhang, Y.Z. Chen e F. Boey vem estudando o processo de moagem de alta energia na síntese da mulita.

Em 2002, L.B. Kong, J. Ma e H.Hung (81) estudaram a formação da mulita a partir da mistura de óxidos em moíno tipo planetário. O objetivo do trabalho era a redução da temperatura na formação da mulita e fabricação de cerâmicas muliníticas com boas propriedades. No entanto, foi observado a formação da mulita na forma de “whiskers” ao invés da sua forma normal (equiaxial) quando não moída. A mulita foi obtida em uma temperatura de 1200°C para amostra moída por 10 horas, sendo assim, 300°C a menos que a amostra não moída, e a densidade de aproximadamente 69% da densidade teórica (81).

Em 2003, L.B. Kong, J. Ma, H.Hung e F. Boey publicaram estudos sobre a influência da dopagem com metais de transição na mulita produzida por moagem de alta energia. A adição de óxido de cobre (CuO) promoveu uma formação não homogênea dos grãos anisotrópicos de mulita (82). Para amostras não moídas, a adição de óxido de cobalto (CoO) reduziu a temperatura de formação da mulita de 1300°C para 1200°C, já os óxidos de ferro ($\text{FeO}_{1.5}$) e óxido de níquel (NiO) não tiveram o mesmo efeito (83).

Cerâmicas densas muliníticas com grãos anisotrópicos foram derivadas de amostras dopadas com óxidos de metais de transição, enquanto somente grãos normais foram observados nas misturas dopadas e não submetidas a moagem de alta energia. Os metais de

transição podem ser usados para o controle da microestrutura das cerâmicas mulínicas anisotrópicas (82,83).

Os mesmos autores, em 2007, observaram a formação de mulitas anisotrópicas a partir da moagem de alta energia de pós comerciais de mulita (84).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para este estudo de síntese da fase mulita foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Caulim Horii (ocorrência em Mogi das Cruzes – SP).
- Alumina Reativa CT3000SDP da ALMATIS (99,7% de pureza).
- Hidróxido de alumínio da ALMATIS (99,6% de pureza).
- Quartzito Pianaro (89,19% de pureza, ocorrência Campo Largo - PR).

Utilizando-se dessas matérias-primas foram preparadas 2 misturas: mistura de hidróxido de alumínio e quartzito (AHS) e mistura de alumina e quartzito (AOS). Essas misturas foram feitas em moinho de bolas, com água, por um tempo de 6 horas. Em seguida as misturas foram secas em estufa por 24 horas e desaglomeradas em peneira #80 mesh. O objetivo dessa mistura foi preparar o material na proporção, em peso, de 3:2 de alumina e sílica conforme equação 3.1.

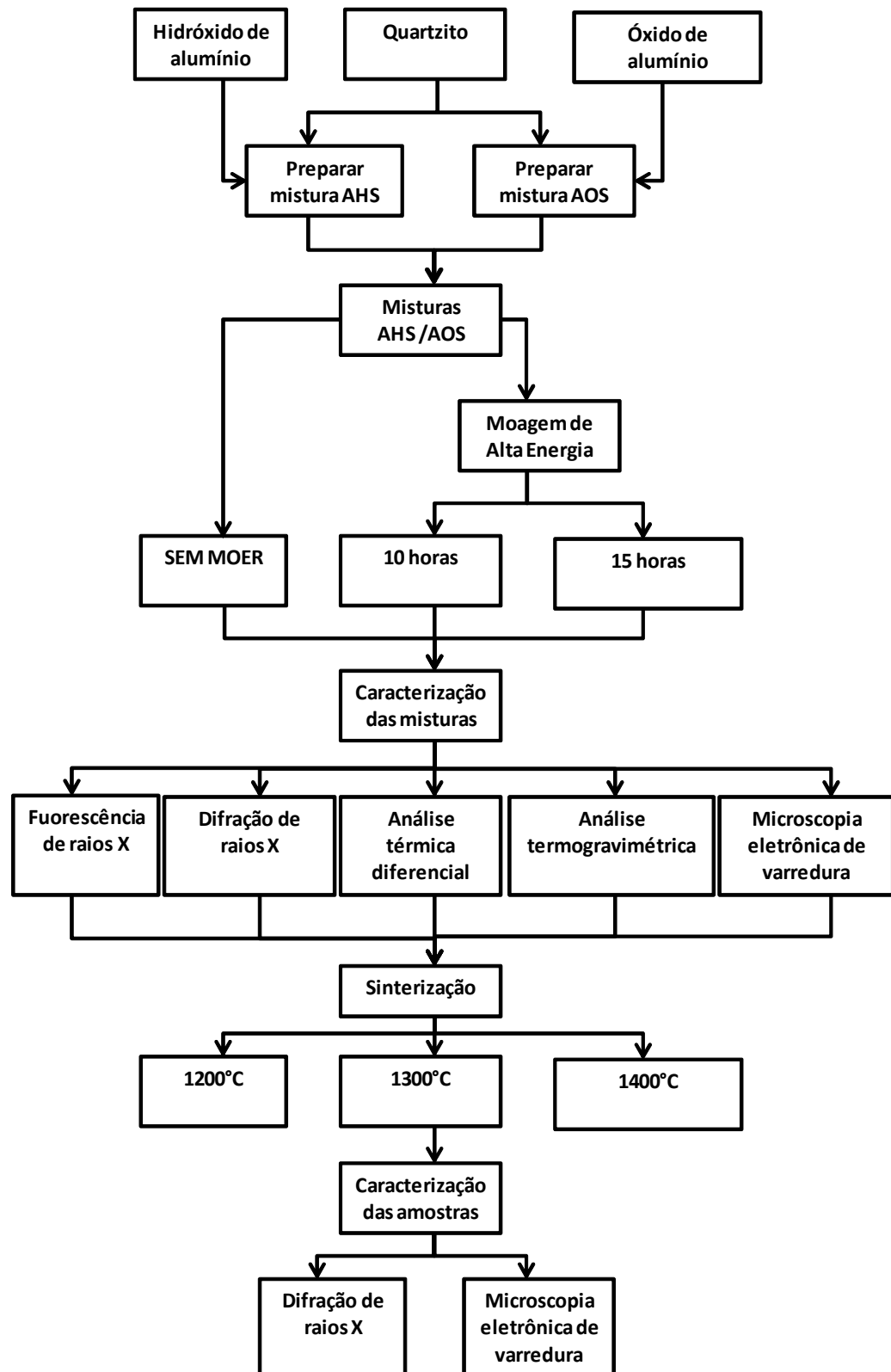


A utilização da ativação mecânica para a obtenção da mulita e posterior sinterização dos pós foi feita com as duas misturas de pós estequiométricos $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e com o caulim.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 3.1 é mostrado o fluxograma do procedimento experimental que foi aplicado para as misturas de hidróxido de alumínio e quartzito (AHS) e óxido de alumínio e quartzito (AOS).

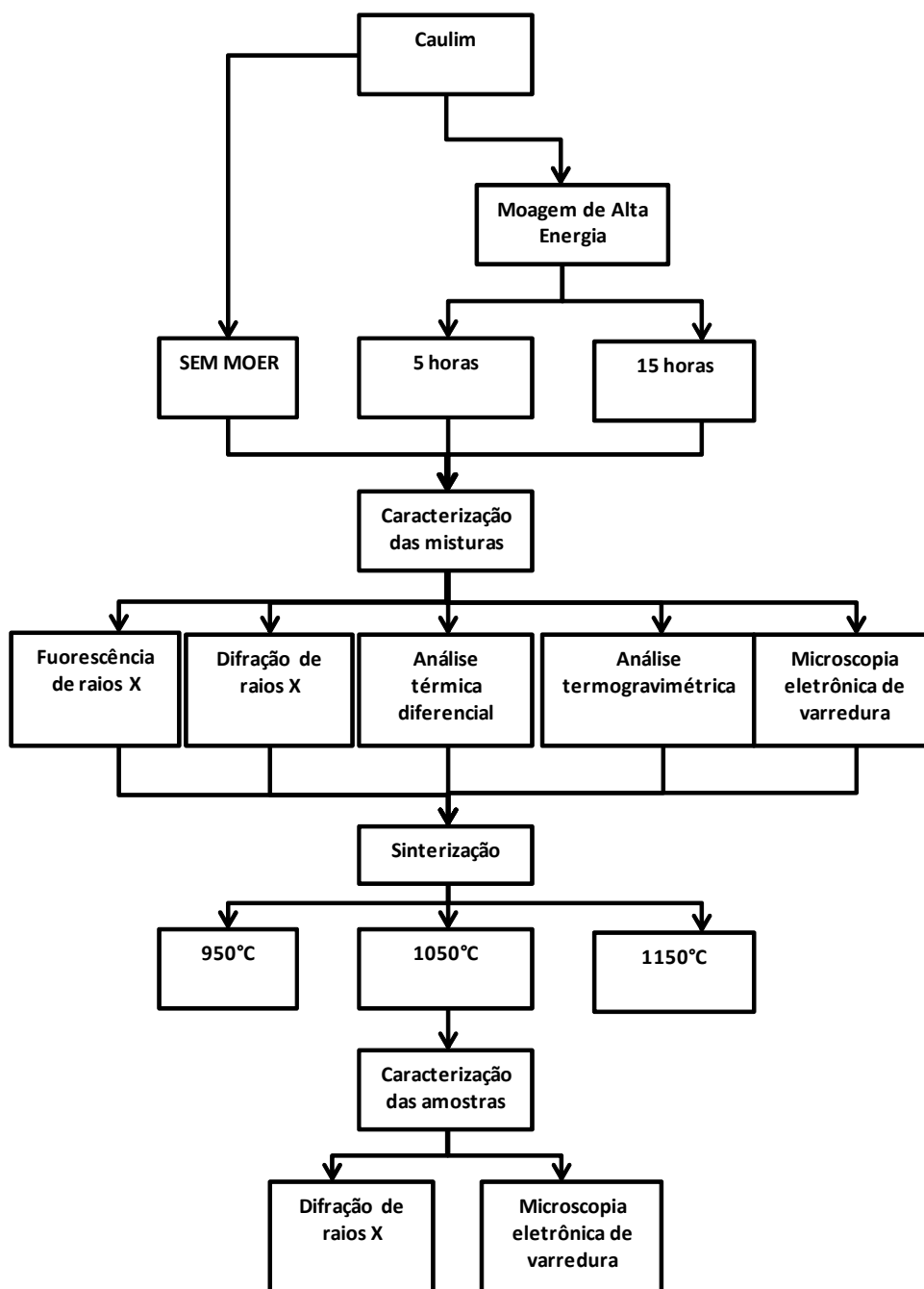
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental para as mistura AHS e AOS.



Fonte: O autor.

Devido à temperatura de formação da mulita a partir do caulim ser menor que na mistura de pós de alumina e sílica, as temperaturas de sinterização foram diferentes. Na Figura 3.2 é mostrado o fluxograma para o Caulim Horii.

Figura 3.2– Fluxograma do procedimento experimental para o Caulim Horii.



Fonte: O autor.

3.2.1 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia das misturas e do caulim, que teve como um dos objetivos a redução do tamanho de partículas, foi realizada em moinho de alta energia do tipo Attritor da marca Union Process, modelo 01HD.

As moagens foram realizadas em vaso de zircônia contendo hastes e elementos de moagem de zircônia. O poder de moagem, que é a relação entre massa do pó e a massa dos elementos de moagem, foram de 20:1. A velocidade do moinho foi de 500rpm e os tempos de moagem foram 10 e 15 horas para as misturas AHS e AOS e 5 e 15 horas para o caulim. Os tempos de moagem foram definidos após análise da revisão da literatura.

3.2.2 Caracterização do caulim e das misturas AOS e AHS

O caulim e as misturas de hidróxido de alumínio e quartzito (AHS) e a mistura de alumina e quartzito (AOS) foram caracterizados por meio de análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição do tamanho de partículas e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, as amostras de AHS foram caracterizadas por meio de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. As amostras de caulim foram caracterizadas por meio de análise térmica diferencial.

3.2.3 Espectroscopia por fluorescência de raios X

A análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no caulim e nas misturas AHS e AOS não moídos e submetidos à moagem de alta energia foram realizadas em um equipamento de marca Shimadzu, modelo EDX 700, para verificar se houve contaminação durante a etapa de moagem.

3.2.4 Análise por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas no caulim e nas misturas AOS e AHS não moídos e após serem submetidos à moagem de alta energia com o objetivo de verificar a formação da fase mulita. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(Cu)$, com velocidade de varredura de $2^{\circ}/min$ e 2θ variando de 10° a 90° .

3.2.5 Análise Granulométrica

Para análise da distribuição granulométrica das misturas de AHS, AOS e o caulim, foi utilizado o método de difratometria a laser onde o ângulo de difração do feixe é inversamente proporcional à dimensão da partícula. Foi utilizado o equipamento da marca Cilas, modelo 920.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos pós da mistura de AHS e AOS foram analisadas num microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Para isso os pós foram dispersos em um porta-amostra de alumínio e recobertos com uma camada de ouro.

3.2.7 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica

A análise térmica diferencial e análise termogravimétrica foi realizada num equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^e, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$, até a temperatura de $1300^{\circ}C$.

3.2.8 Conformação

Para a sinterização do caulim e das misturas AHS e AOS, os pós foram conformados por prensagem uniaxial na forma cilíndrica, utilizando uma pressão de 350MPa, gerando pastilhas de 1 grama.

3.2.9 Sinterização

As sinterizações do caulim e das misturas AHS e AOS foram realizadas em um forno elétrico da marca JUNG. As temperaturas de sinterização foram de 1200°C, 1300°C e 1400°C para as amostras da mistura AHS e AOS e, temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C para as amostras de caulim. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, o patamar de queima foi de 4 horas e o resfriamento ocorreu dentro do forno até a temperatura ambiente.

3.2.10 Caracterização das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, utilizando os mesmos equipamentos descritos nas seções 3.2.4 e 3.2.6.

Para análise por difração de raios X as amostras sinterizadas foram moídas manualmente.

Para a análise da morfologia as amostras foram fraturadas para que fosse analisada a superfície da fratura. Para amostra de caulim foi utilizado ácido fluorídrico na superfície de fratura para que reagisse com a fase vítrea.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa serão discutidos os resultados obtidos por meio das análises experimentais. Os resultados se baseiam na caracterização das amostras e obtenção de mulita utilizando-se diferentes misturas.

4.1 MISTURA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO E SÍLICA

4.1.1 Caracterização das amostras da mistura AHS (hidróxido de alumínio e sílica)

As amostras da mistura AHS foram identificadas da seguinte maneira: amostra AHS0h significa mistura não moída, amostra AHS10h significa mistura moída por 10 horas e amostra AHS15h significa mistura moída por 15 horas em moinho de alta energia.

Os resultados da análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X para as amostras não moída e moídas por 10 e 15 horas são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X da mistura AHS não moída e moída por 10 e 15 horas.

	AHS0h	AHS10h	AHS15h
Al ₂ O ₃	69.0%	68.6%	67.7%
SiO ₂	29.7%	29.6%	26.8%
ZrO ₂	0.1%	0.5%	4.4%
K ₂ O	0.4%	0.5%	0.3%
Fe ₂ O ₃	0.3%	0.3%	0.3%
CaO	0.2%	0.2%	0.2%
TiO ₂	0.1%	0.1%	0.1%
CuO	0.1%	0.1%	0.1%
ZnO	0.1%	0.1%	0.1%

Fonte: O autor.

Apesar de o objetivo ser uma mistura de 3:2 de alumina e sílica, em peso, respectivamente, o que significaria 70% de alumina e 30% de sílica, o resultado encontrado

para amostra não moída foi de 69% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e 29,7% de óxido de silício (SiO_2) o que é suficiente para as posteriores análises e obtenção da fase mulita.

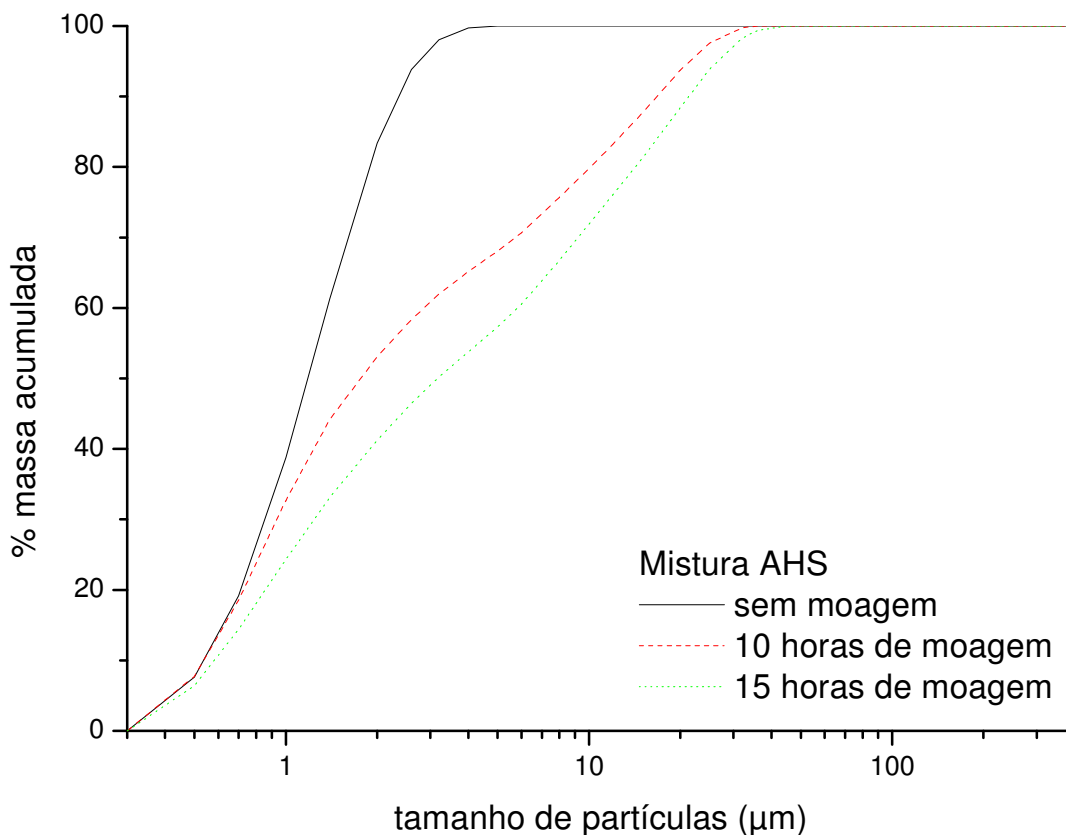
Como o sistema de moagem utilizado foi de esferas e vaso de zircônia, percebe-se o aumento gradual da contaminação por óxido de zircônio (ZrO_2) em função do tempo de moagem. A quantidade de ZrO_2 aumenta em função do aumento do tempo de moagem.

Na amostra AHS10h a contaminação foi de 0,4% de óxido de zircônio, o que representa um aumento de aproximadamente 375%. Para amostra AHS15h a contaminação foi de 4,3% por óxido de zircônio, um aumento de aproximadamente 865% em relação a amostra AHS10h. Observa-se então que o sistema de moagem realmente contaminou a mistura.

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica (AHS) não moído, moído por 10 e 15 horas. Observa-se que para a mistura não moída, a distribuição apresenta uma curva estreita, com diâmetros das partículas variando entre 0,3 e $5\mu\text{m}$, e apresenta diâmetro médio de partícula de $1,35\mu\text{m}$.

A distribuição granulométrica da mistura de hidróxido de alumínio e sílica moída por 10 horas (AHS10h) e 15 horas (AHS15h) em moinho de alta energia do tipo *attritor* apresentaram um curva mais larga, sendo que o diâmetro médio para amostra AHS10h foi $5,45\mu\text{m}$, e $7,52\mu\text{m}$ para amostra AHS15h.

Figura 4.1 Distribuição granulométrica de uma amostra AHS sem moer, moída por 10 e 15 horas.



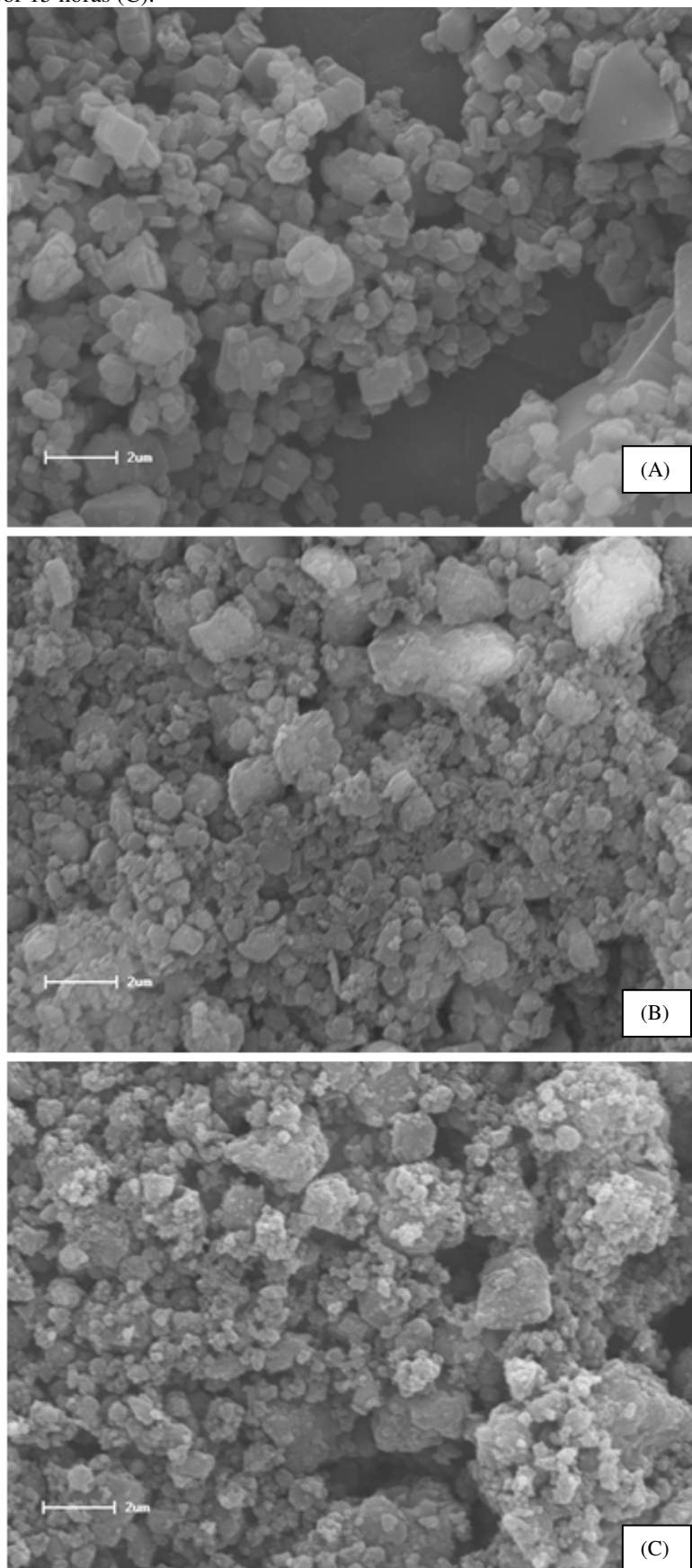
Fonte: O autor.

Uma vez que o processo de moagem tem como objetivo a redução dos tamanhos das partículas, esperava-se uma redução do diâmetro médio das partículas e um deslocamento da curva para a esquerda tanto para a amostra moída por 10 horas quanto para amostra moída por 15 horas. Entretanto, observa-se que o diâmetro médio das partículas aumentou e a distribuição tornou-se mais larga, após o processo de moagem. Alguns estudos (85) têm mostrado que a formação de aglomerados fortes em pós cerâmicos pode ocorrer durante o processo de moagem de alta energia. Isso ocorre, pois, devido à redução do tamanho de partícula, há um aumento da área superficial, que favorece a formação de aglomerados. Assim durante a análise granulométrica esses agregados foram considerados como uma só partícula.

A presença de agregados nos pós submetidos à moagem de alta energia, pode ser verificada pelas micrografias apresentadas na Figura 4.2 (a), (b) e (c), para as amostras não moída, moída por 10 horas e moída por 15 horas, respectivamente. Na Figura 4.2 (a), analisando a micrografia da amostra não moída, verifica-se um grau de uniformidade no diâmetro das partículas, confirmando o resultado obtido pela análise da distribuição

granulométrica. Na Figura 4.2 (b), amostras moídas por 10 horas, e Figura 4.2 (c), amostra moída por 15 horas, observa-se uma redução no diâmetro das partículas, a formação de aglomerados e uma distribuição menos uniforme, confirmando que a moagem de alta energia realmente reduziu o tamanho de partículas, contudo a curva de distribuição granulométrica torna-se mais larga devido à formação de agregados.

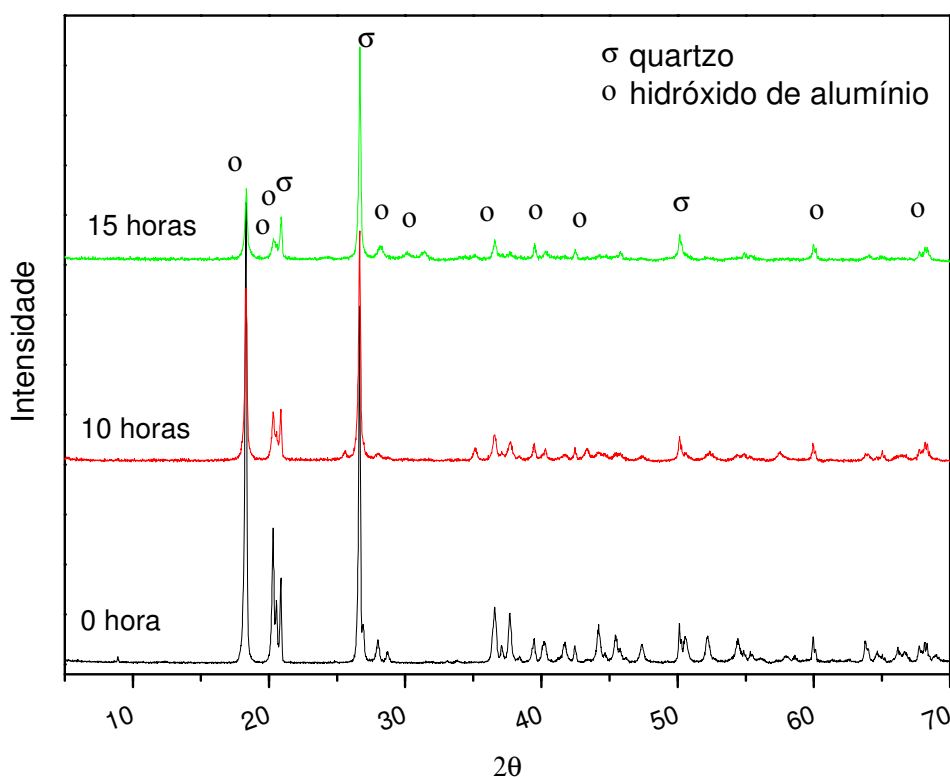
Figura 4.2 – Micrografia dos pós da mistura de hidróxido de alumínio e sílica sem moer (A), moído por 10 horas (B) e moído por 15 horas (C).



Fonte: O autor.

Na Figura 4.3 é apresentado o difratograma das amostras da mistura hidróxido de alumínio e sílica não moída e moída por 10 e 15 horas. Observa-se pelo difratograma apenas os picos referentes à sílica (na forma de quartzo) e os picos referente ao hidróxido de alumínio, que são os pós precursores. Alguns trabalhos (68,69,72,76-81) têm demonstrado que a energia fornecida pelas colisões entre os elementos de moagem e o movimento do jarro durante a moagem de alta energia é alta o suficiente para promover as reações de sistemas multicomponentes próximo à temperatura ambiente. Nesse caso a energia ocasionada pela moagem de alta energia não foi suficiente para a formação da fase mulita na mistura AHS.

Figura 4.3 – Difratogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica não moída, moída por 10 horas e moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

Uma pequena região do difratograma da Figura 4.3 é apresentado na Figura 4.4 (2θ variando de 35 a 45°) e Figura 4.5 (2θ variando 16 a 25°), na qual é possível verificar a influência da moagem de alta energia nas misturas submetidas à moagem. Os picos de difração do quartzo e do hidróxido de alumínio tornam-se menos intensos e ocorre um alargamento nos mesmos, devido a redução do tamanho de partícula e o acúmulo de

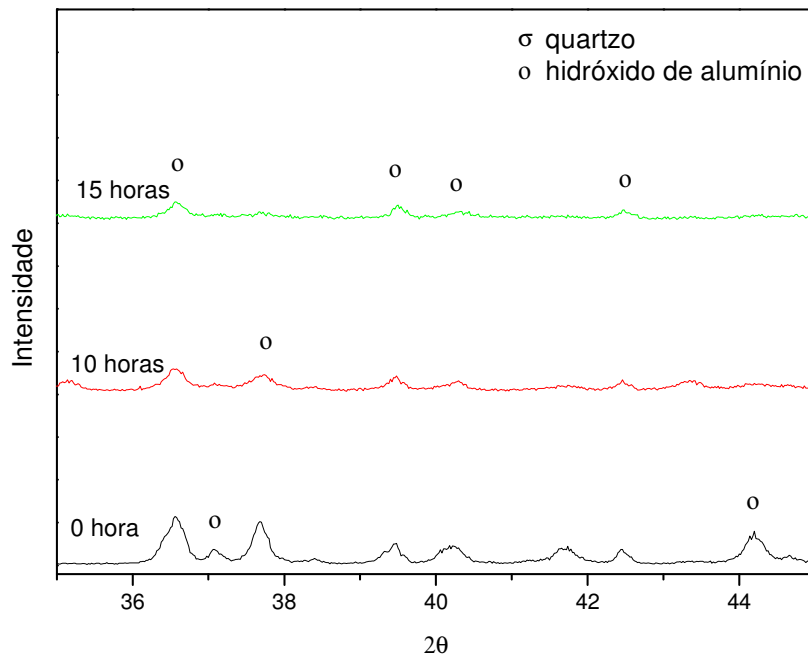
microdeformações. Na Figura 4.4 (35-45°) observa-se a redução dos picos de hidróxido de alumínio, em 2θ igual 37° e é nítido o desaparecimento do pico em 15 horas de moagem. O mesmo pode ser observado no pico de hidróxido de alumínio localizado próximo a 2θ igual a 44°. Na Figura 4.5 observa-se claramente tanto a redução da intensidade quanto o alargamento dos picos de quartzo e hidróxido de alumínio. Alguns estudos têm demonstrado que tempos mais longos de moagem transformam todo o hidróxido de alumínio para um estado amorfo (86,87).

Na análise térmica diferencial e termogravimétrica para a mistura AHS, mostrada na Figura 4.6, pode-se observar que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 30% na faixa de temperatura de 200 a 300°C, associado a um pico endotérmico em torno de 290°C, que corresponde a desidroxilação do hidróxido de alumínio (gibbsite) (88), ou seja, refere-se à conversão da gibbsite para a fase boemita. A subsequente perda de massa com o aumento de temperatura é uma consequência da conversão da boemita para a fase da γ -alumina (89).

A Figura 4.7 apresenta a análise térmica diferencial da mistura AHS não moída e moída por 10 e 15 horas. Na Figura 4.7 observa-se que o pico endotérmico referente à desidroxilação da gibbsite é deslocado para temperaturas menores com o aumento do tempo de moagem e as misturas submetidas à moagem apresentam um pico largo endotérmico na temperatura de 820°C, o qual pode estar associado à formação de alguma alumina de transição (89,91).

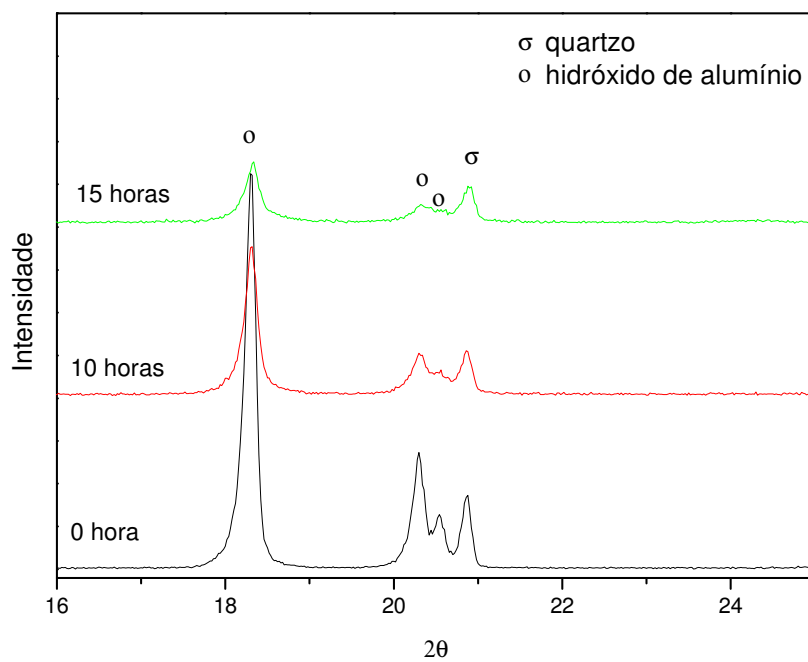
Pode-se afirmar que a moagem foi eficiente para redução do tamanho de partículas e aumento energético dos pós devido ao aumento da energia superficial. Esse resultado é importante para as próximas discussões sobre a influência da moagem de alta energia sob a obtenção da fase mulita com uma redução da energia requerida para transformação.

Figura 4.4 – Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica.



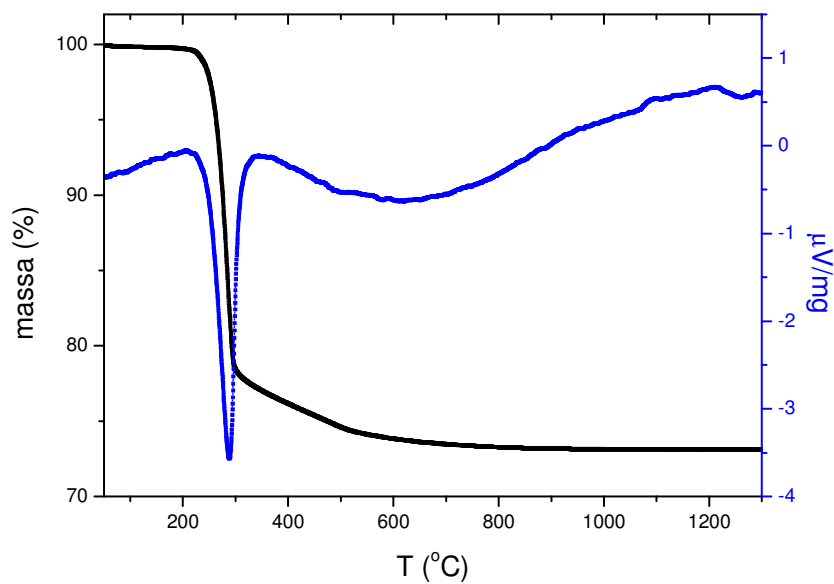
Fonte: O autor.

Figura 4.5 – Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica.



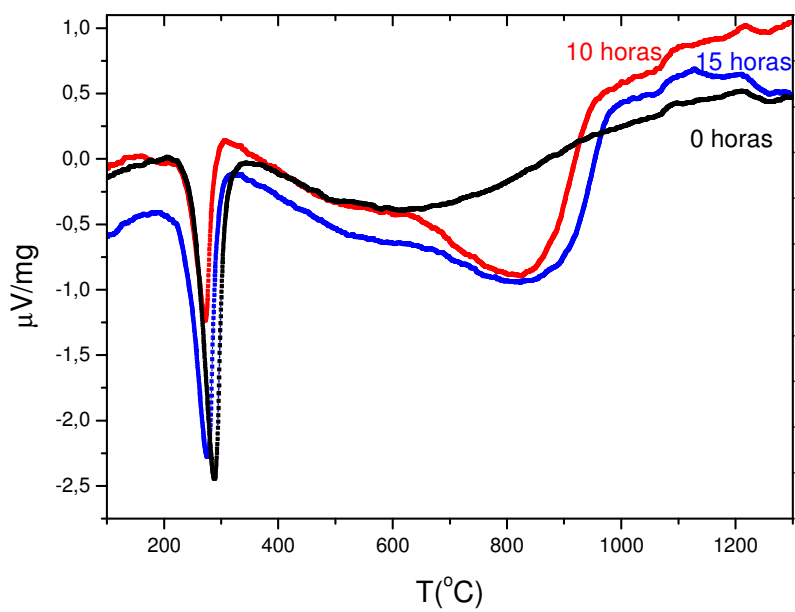
Fonte: O autor.

Figura 4.6 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra de AHS não moída.



Fonte: O autor.

Figura 4.7 – Análise térmica diferencial para a mistura AHS não moída, moída por 10 e 15 horas.

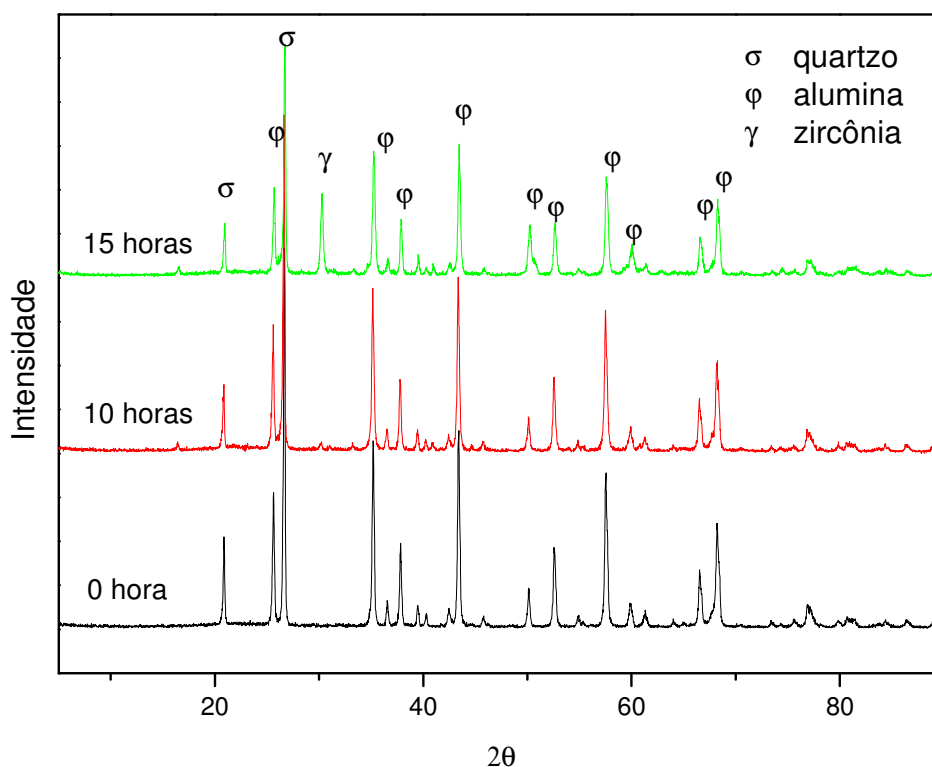


Fonte: O autor.

4.1.2 Obtenção da mulita na mistura AHS

Na Figura 4.8 é mostrado o resultado da difração de raios X para as misturas de AHS não moída e moída por 10 e 15 horas, tratada termicamente a uma temperatura de 1200°C. Nessa temperatura podem-se observar apenas os picos de quartzo e de α -alumina, sendo esta proveniente do hidróxido de alumínio. A amostra com 15 horas de moagem também apresenta os picos referentes ao óxido de zircônio, a qual é proveniente dos frascos e bolas de moagem. A presença de ZrO_2 nos pós submetidos a moagem já havia sido detectada antes do tratamento térmico, como apresentado na tabela 4.1. A moagem de alta energia não foi capaz de contribuir com a formação da mulita, nessa temperatura.

Figura 4.8 – Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1200°C.



Fonte: O autor.

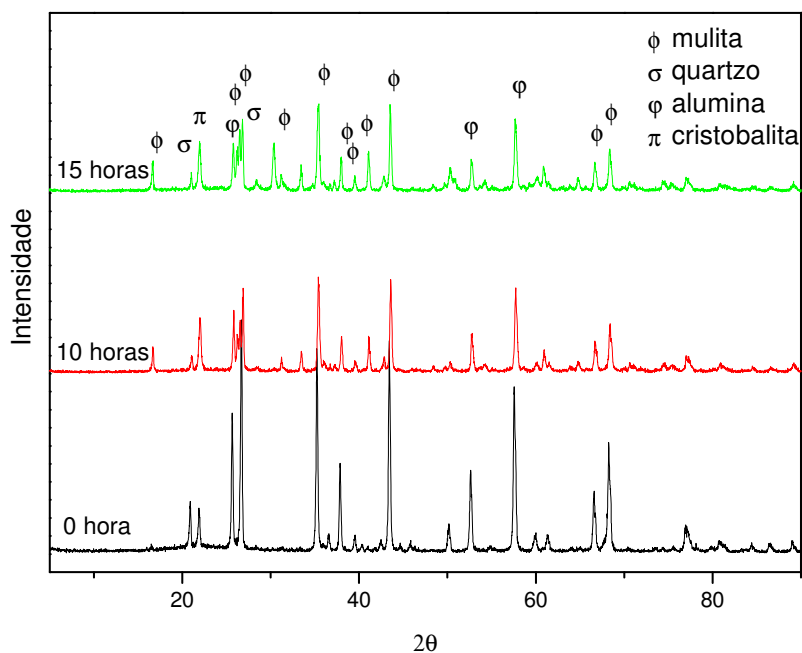
O resultado da difração de raios X para a mistura de AHS não moída e moída por 10 e 15 horas, tratada termicamente a 1300°C é mostrado na Figura 4.9. Observa-se que, para

a mistura não submetida à moagem de alta energia, apenas estão presentes os picos referentes à alumina, ao quartzo e a cristobalita. Para os tempos de moagem de 10 e 15 horas, os picos referentes à fase mulita já podem ser observados. Na Figura 4.10 é mostrada apenas uma pequena região da Figura 4.9 (variando 2θ de 10 a 50°), na qual se observa a intensificação dos picos de mulita quando a amostra foi moída por 15 horas. No tempo de 15 horas também se observa a contaminação com óxido de zircônio. MacKenzie e colaboradores (90) mostraram que quando hidróxidos ou materiais hidratados utilizados para formação de mulita são submetidos a um tratamento mecânico, tornam-se mais homogêneos devido à formação de ligações Si-O-Al, isso faz com que a temperatura de mulitização seja reduzida.

Nota-se que a moagem de alta energia influenciou positivamente para a sintetização da fase mulita uma vez que não foi possível identificar a sintetização da mulita na amostra não moída. Como mencionado anteriormente, a moagem age de forma a diminuir o tamanho das partículas e inserir defeitos e tensões na estrutura do material. Esses efeitos da moagem propiciam uma vantagem para o processo de sinterização uma vez que ocorre um aumento energético devido ao aumento da área superficial e das tensões internas, e os defeitos gerados ajudam nos processos de difusão.

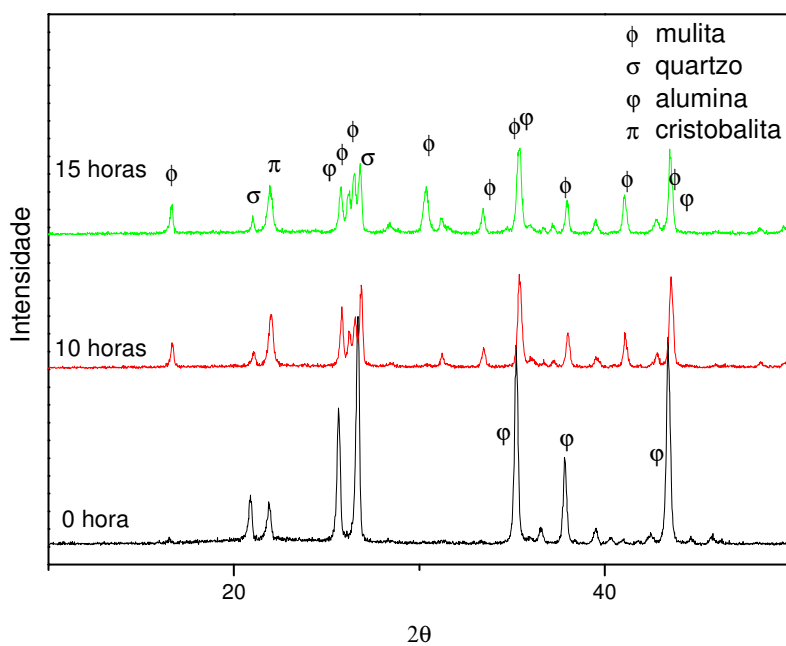
Embora a fase mulita tenha sido formada a 1300°C, a mulitização não é completa, pois tanto para as misturas moídas a 10 e 15 horas, ainda podem ser observados picos de quartzo, cristobalita e alumina.

Figura 4.9 – Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumínio e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1300°C.



Fonte: O autor.

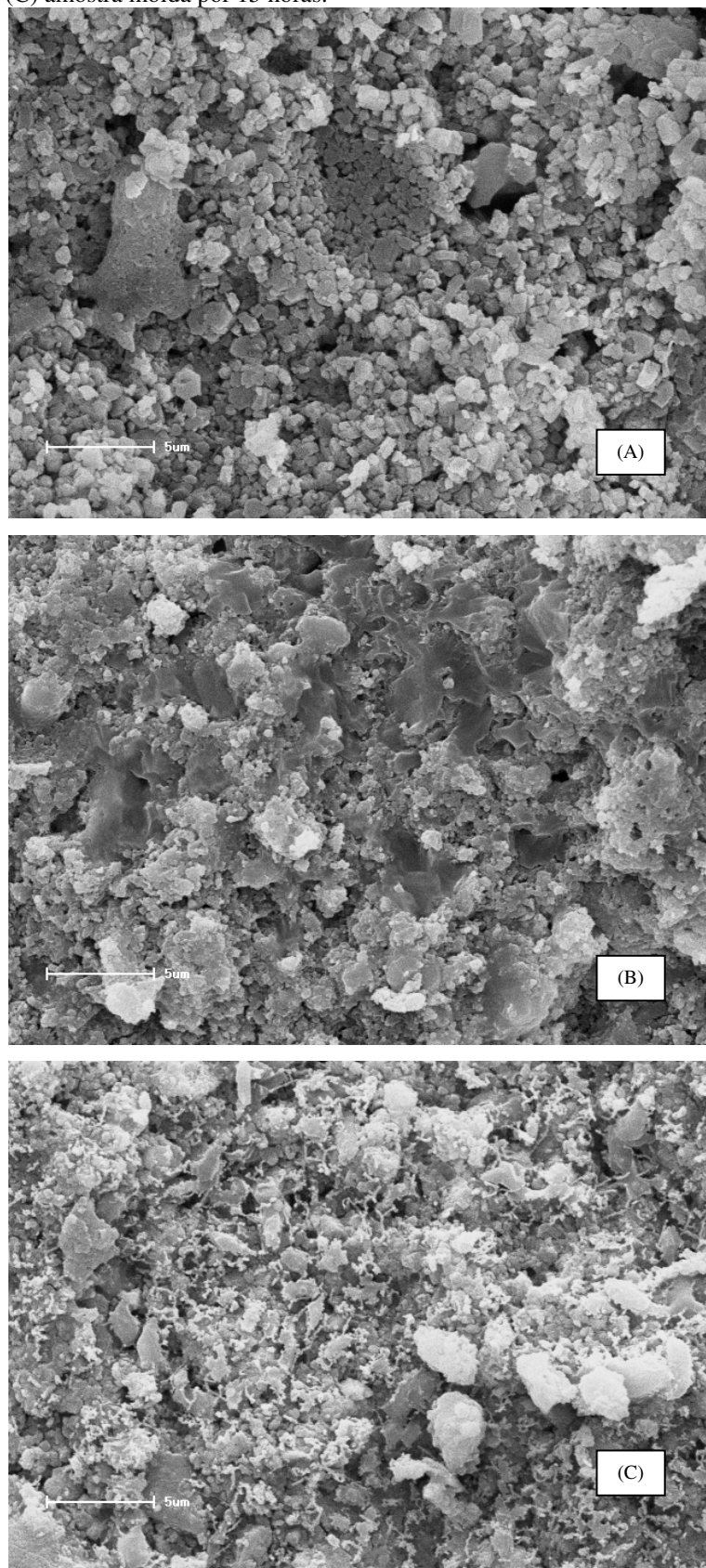
Figura 4.10 – Difrátogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumina e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1300°C.



Fonte: O autor.

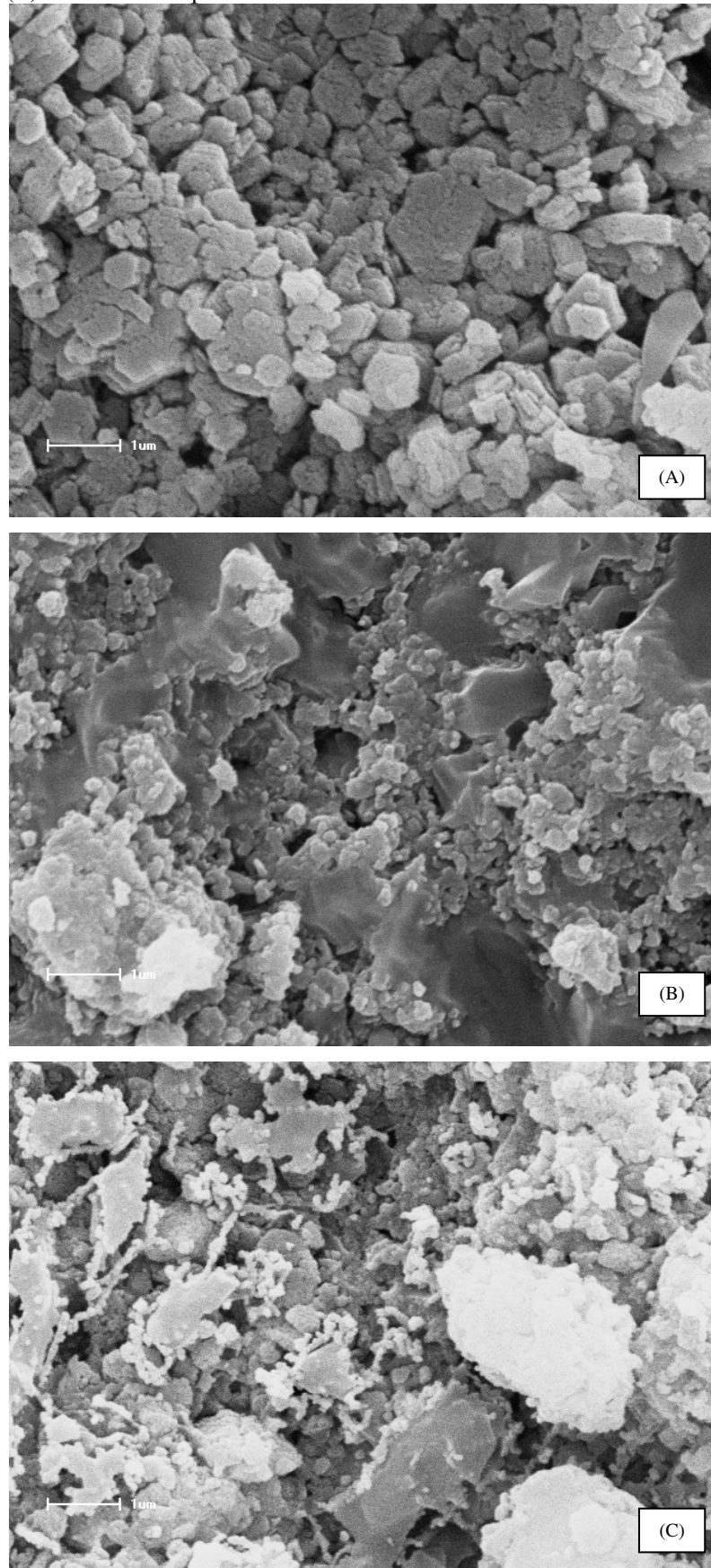
Na Figura 4.11 e Figura 4.12 são apresentadas as microestruturas da mistura de hidróxido de alumínio e sílica tratado termicamente a 1300°C em diferentes aumentos. Na Figura 4.11 (A) e Figura 4.12 (A) é apresentada a micrografia para amostra da mistura AHS não moída. Como indicado previamente pela análise de difração de raios X, o sistema constitui-se apenas de grãos de quartzo e alumina, pode-se observar um crescimento de grão devido ao tratamento térmico. Na Figura 4.11 (B) e Figura 4.12 (B) são mostradas as micrografias para a amostra AHS moída por 10 horas. A combinação de 10 horas de moagem e tratamento térmico de 1300°C propiciou a formação da fase mulita e observam-se pequenos grãos de mulita junto aos grãos de alumina e quartzo. Na Figura 4.11 (C) e Figura 4.12 (C) observam-se as micrografias para a amostra moída por 15 horas, relata-se uma alteração na morfologia da mulita, percebe-se a formação de grãos de mulita aciculares devido à moagem de alta energia.

Figura 4.11 – Micrografias das amostras de AHS tratadas 1300°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

Figura 4.12 – Micrografias das amostras de AHS tratadas 1300°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



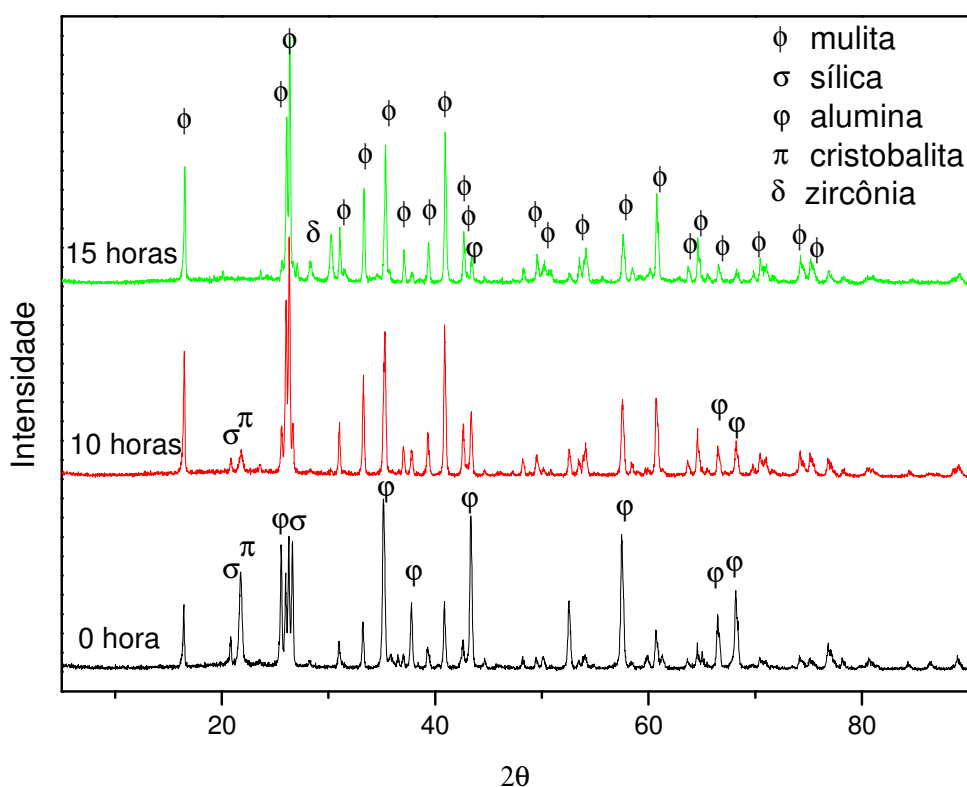
Fonte: O autor.

Na Figura 4.13 é apresentado o difratograma de raios X das misturas tratadas termicamente a 1400°C. Nesta temperatura identifica-se na amostra não moída a sintetização da fase mulita e a presença de alumina, quartzo e cristobalita. A formação de mulita para a amostra não moída a essa temperatura pode ser atribuído ao hidróxido de alumínio que contem partículas muito finas o que propicia uma alta energia superficial que colabora energeticamente para a formação da fase.

Para as amostras moídas por 10 e 15 horas, nota-se uma intensificação dos picos de mulita, juntamente com a redução gradual dos picos de alumina, cristobalita e quartzo.

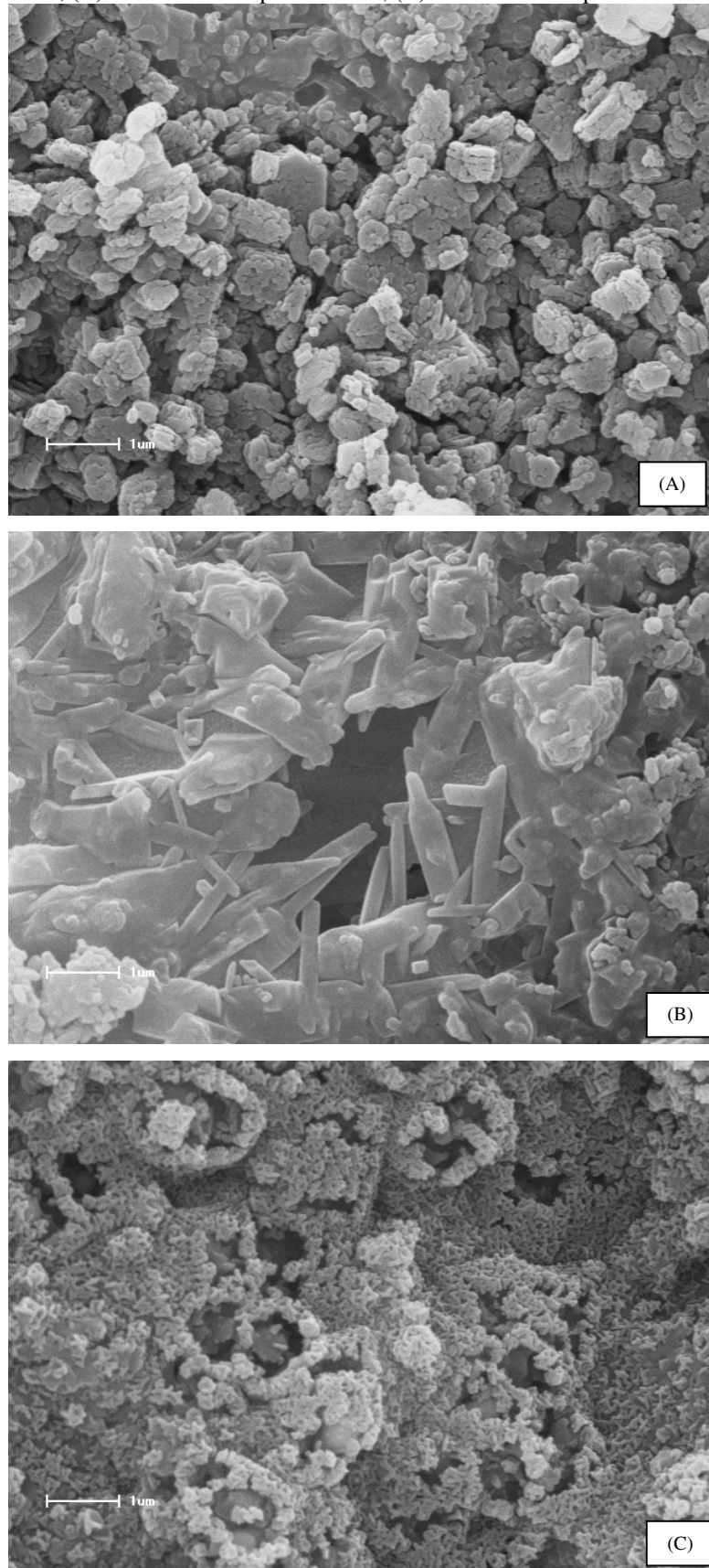
Para amostra moída por 15 horas, a alumina torna-se quase inexistente, a sílica, na forma de quartzo e cristobalita está totalmente esgotada, o que proporciona uma amostra praticamente constituída apenas da fase mulita. Nesta temperatura nota-se que a moagem de alta energia além de influenciar na formação da fase mulita contribuiu positivamente para a intensificação da fase mulita no material.

Figura 4.13 – Difratogramas de raios X para a mistura de hidróxido de alumina e sílica, com diferentes tempos de moagem, tratadas termicamente a 1400°C.



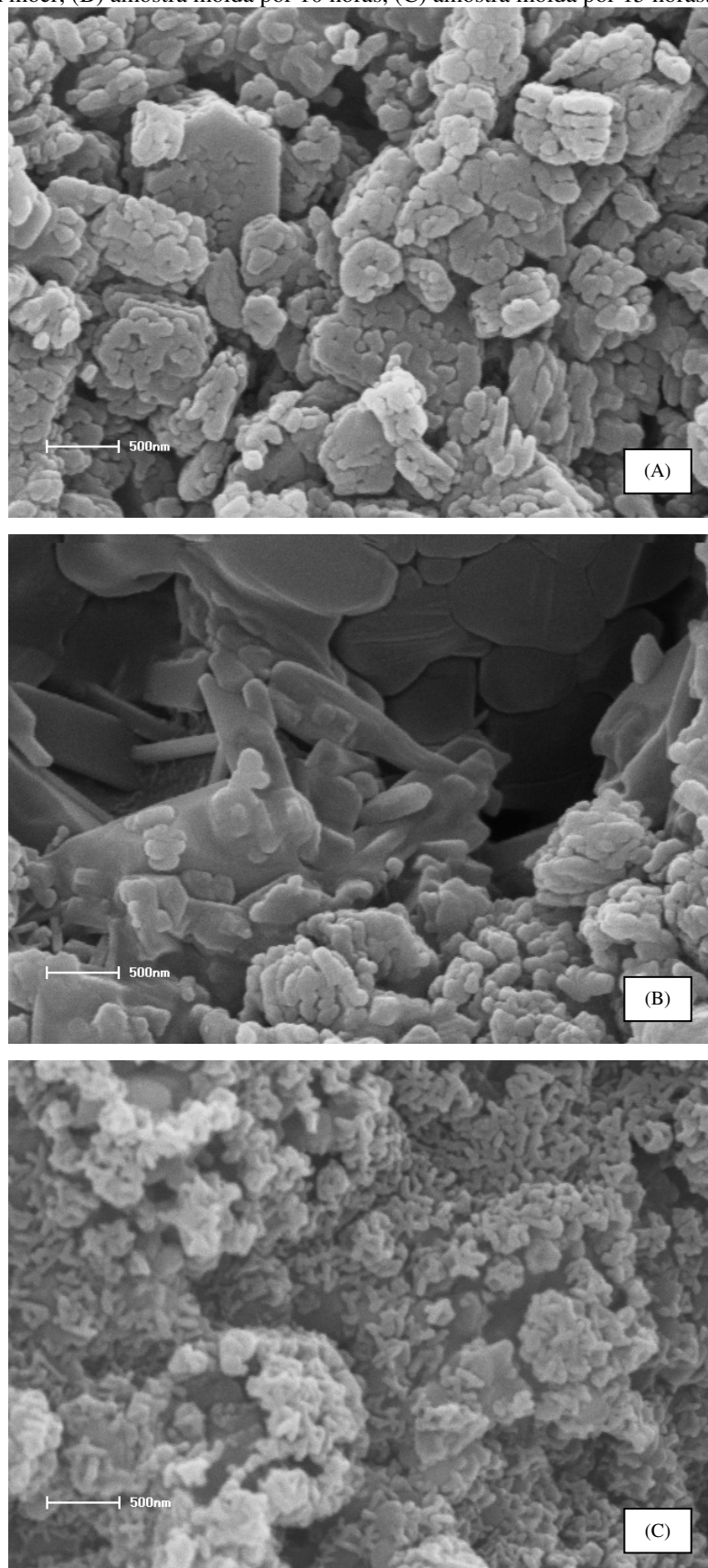
As micrografias das amostras de hidróxido de alumínio e sílica moída e não moída e tratadas termicamente a 1400°C, em diferentes aumentos, pode ser analisado na Figura 4.14 e Figura 4.15. Na Figura 4.14 (A) e Figura 4.15 (A), que mostra a micrografia da mistura AHS não moída, observa-se que a sinterização proporcionou a formação da fase mulita. Na Figura 4.14 (B) e Figura 4.15 (B) pode-se observar a morfologia da fase mulita para a amostra moída por 10 horas e, nota-se que apesar da moagem de alta energia a morfologia apresentada é muito similar a morfologia apresentada pela amostra não moída. Já nas micrografias da mistura moída por 15 horas, mostradas na Figura 4.14 (C) e Figura 4.15 (C), observa-se que a mulita apresenta uma morfologia anisotrópica em forma de whiskers. A formação de whiskers está amplamente relacionada à moagem de alta energia e a mulitização em baixas temperaturas (82-84,92).

Figura 4.14 – Imagens geradas em MEV com escala de 1 μ m das amostras de AHS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

Figura 4.15 – Imagens geradas em MEV com escala de 500nm das amostras de AHS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

4.2 MISTURA DE ALUMINA E SÍLICA (AOS)

4.2.1 Caracterização das amostras da mistura AOS

Na tabela 4.2 é mostrada a análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X das amostras da mistura AOS não moída, moída por 10 e 15 horas em moinho de alta energia tipo *attritor*. As amostras foram identificadas da seguinte maneira: amostra AOS0h significa mistura não moída, amostra AOS10h significa mistura moída por 10 horas e amostra AOS15h significa mistura moída por 15 horas em moinho de alta energia.

Tabela 4.2 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X da mistura AOS.

	AOS0h	AOS10h	AOS15h
Al ₂ O ₃	69.5%	68.6%	68.7%
SiO ₂	28.9%	29.6%	28.8%
ZrO ₂	0.2%	0.5%	1.0%
SO ₃	0.6%	0.5%	0.6%
K ₂ O	0.3%	0.3%	0.3%
Fe ₂ O ₃	0.2%	0.2%	0.3%
TiO ₂	0.2%	0.2%	0.2%
V ₂ O ₅	0.1%	0.1%	0.1%

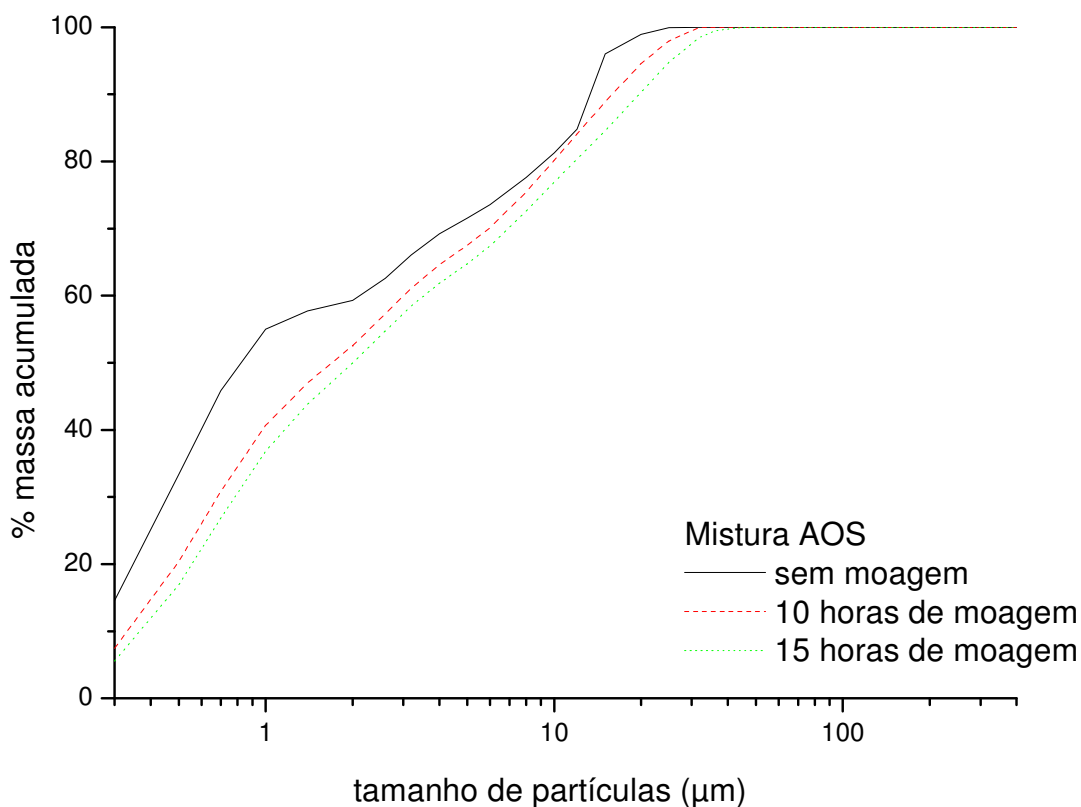
Fonte: O autor.

Após a preparação da mistura de alumina e quartzito, verificou-se a proporção de 3:2 de alumina e sílica respectivamente. Assim sendo, obteve-se a condição ideal para formação da fase mulita 3:2. Observa-se também que, assim como nas amostras da mistura de hidróxido de alumínio e quartzito, ocorre uma contaminação de óxido de zircônio (ZrO₂) devido ao sistema de moagem. Essa contaminação foi de 0,8% ZrO₂ para tempo de moagem igual a 15 horas. Essa contaminação é muito menor que a encontrada para a mistura AHS.

Na Figura 4.16 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica da mistura AOS não moída, moída por 10 e 15 horas. Nota-se uma curva com distribuição larga de tamanho de partículas para amostra não moída. O diâmetro médio encontrado para amostra não moída foi de 4,53µm. O valor do diâmetro médio encontrado para amostra moída por 10 horas foi de 5,23µm e 6,32µm para amostra moída por 15 horas. A aparência das curvas é muito parecida com a curva obtida para amostra não moída, entretanto observa-se um ligeiro aumento no diâmetro médio das partículas. Como discutido previamente, esse aumento no

diâmetro médio das partículas em relação à amostra não moída pode ser atribuído a formação de agregados.

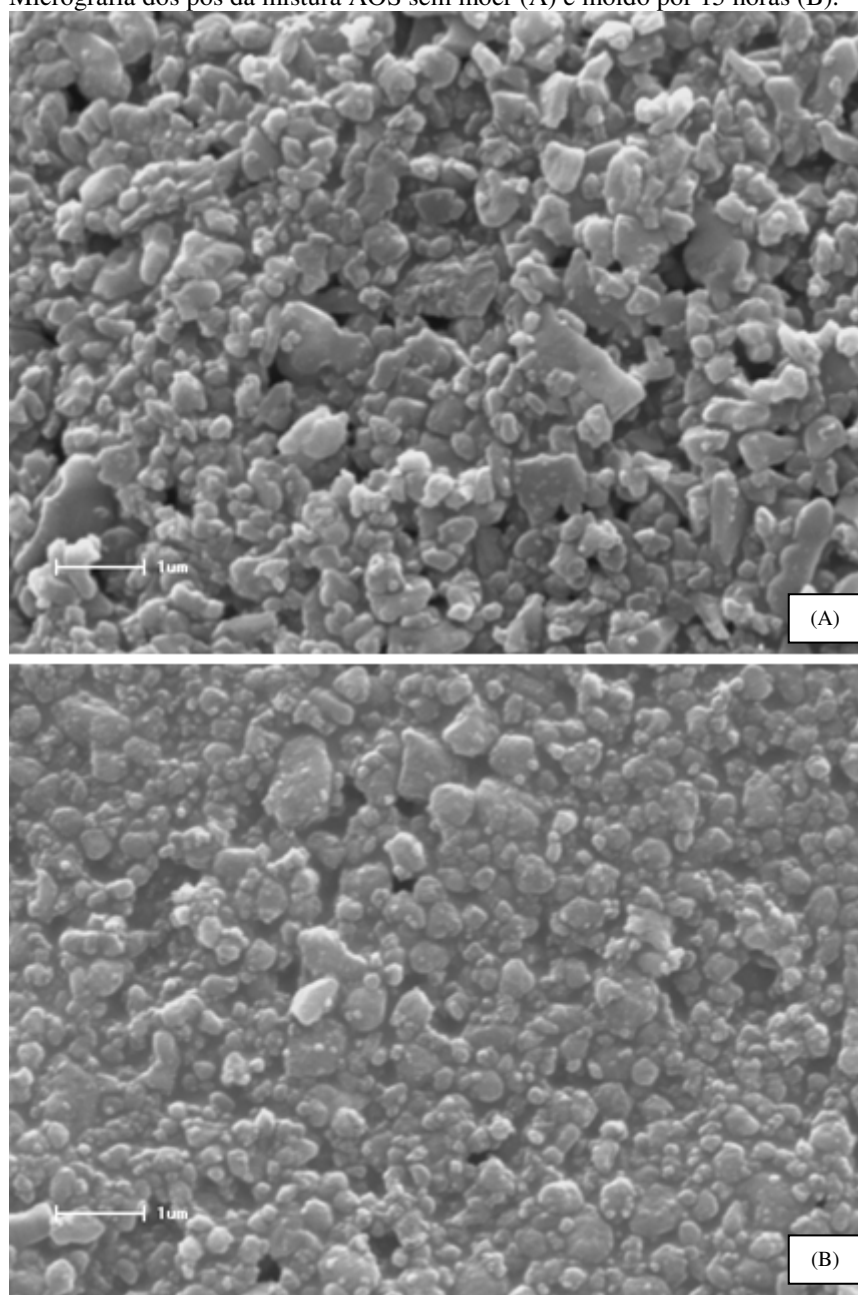
Figura 4.16 Distribuição granulométrica de uma amostra AOS sem moer, moída por 10 e 15 horas.



Fonte: O autor.

Na Figura 4.17 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós da amostra não moída e moída por 15 horas. Observa-se a redução do diâmetro das partículas e a formação de pequenos agregados.

Figura 4.17 – Micrografia dos pós da mistura AOS sem moer (A) e moído por 15 horas (B).

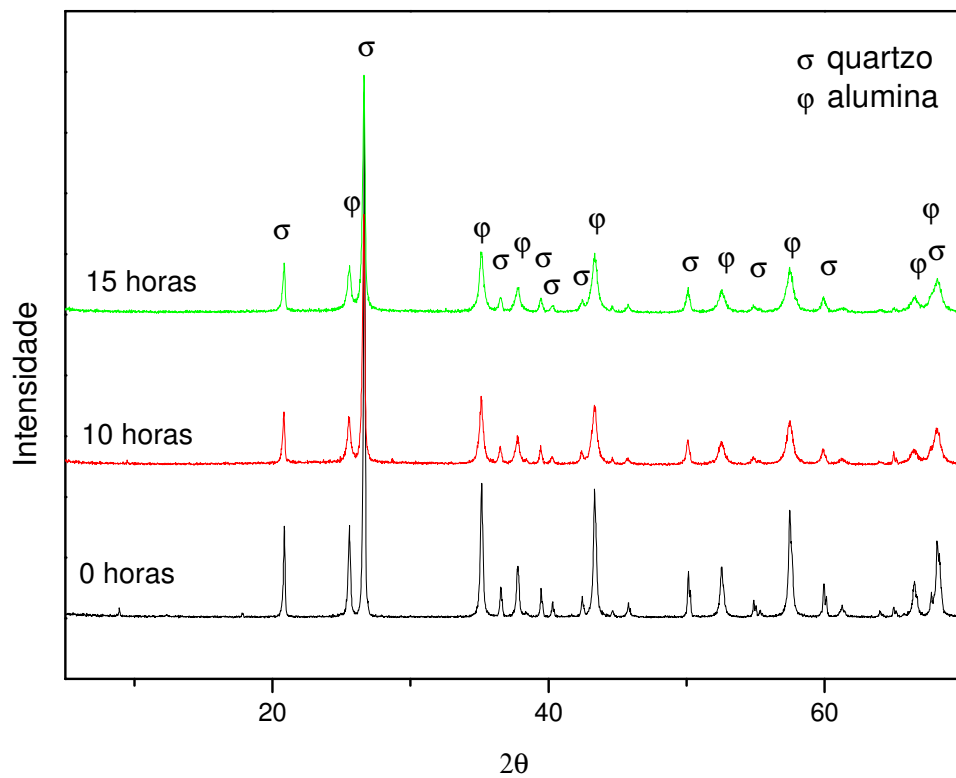


Fonte: O autor.

A difração de raios X das amostras da mistura de óxido de alumínio e sílica moídas por diferentes tempos em moinho de alta energia do tipo Attritor são mostradas na Figura 4.18. Observa-se que, apesar da moagem de alta energia influenciar positivamente para sintetização de alguns materiais, para a mistura de óxido de alumínio e sílica não foi possível a sintetização de uma nova fase, apenas com a ativação mecânica. Entretanto, e não menos importante, pode-se notar a influência da moagem de alta energia na redução do tamanho de partícula do material, como mostrado na Figura 4.19. Os picos de alumina e quartzo tornam-

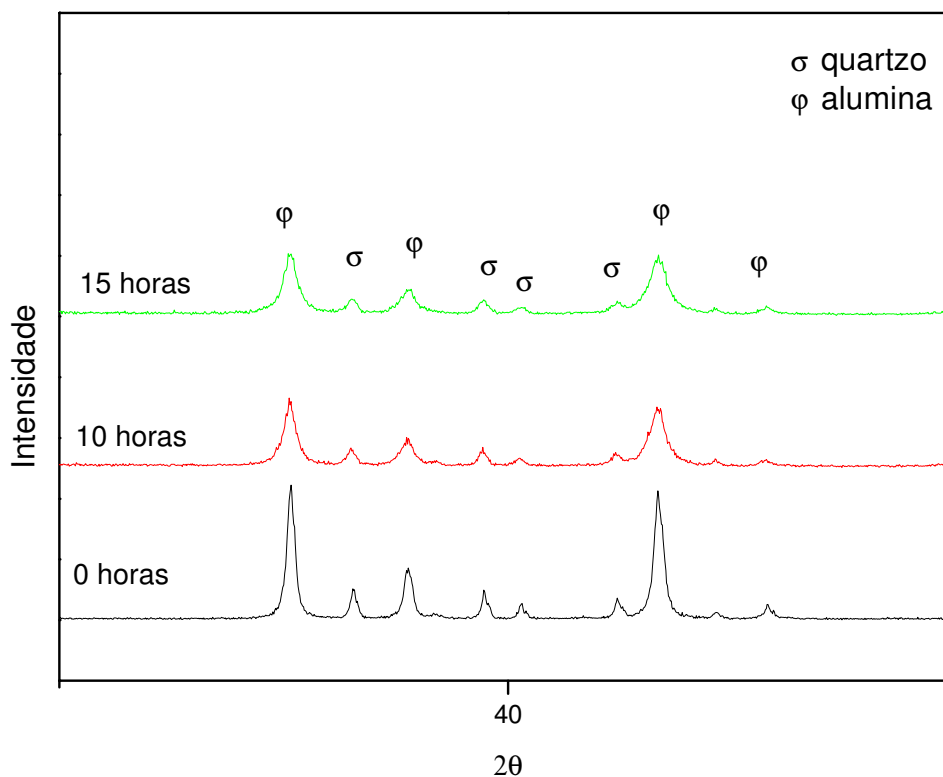
se menos intensos e mais largos, significando uma redução no tamanho das partículas do material.

Figura 4.18 – Difratomogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica não moída, moída por 10 horas e moída por 15 horas, sem tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Figura 4.19 – Difratomogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica sem tratamento térmico.

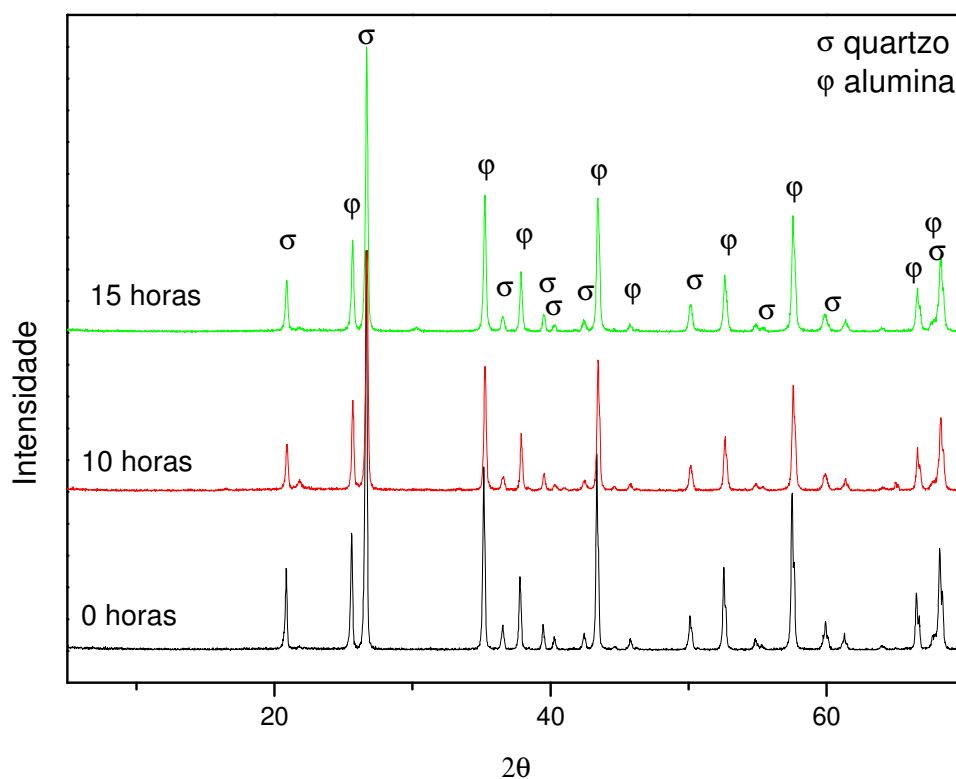


Fonte: O autor.

4.2.2 Obtenção da mulita na mistura AOS

A difração de raios X das misturas não moída e moída por 10 e 15 horas e sinterizadas a 1200°C, apresentada na Figura 4.20, mostra que, nessa temperatura, não ocorreu a sintetização da fase mulita, estando presentes apenas os picos de difração da sílica, na forma de quartzo, e da alumina.

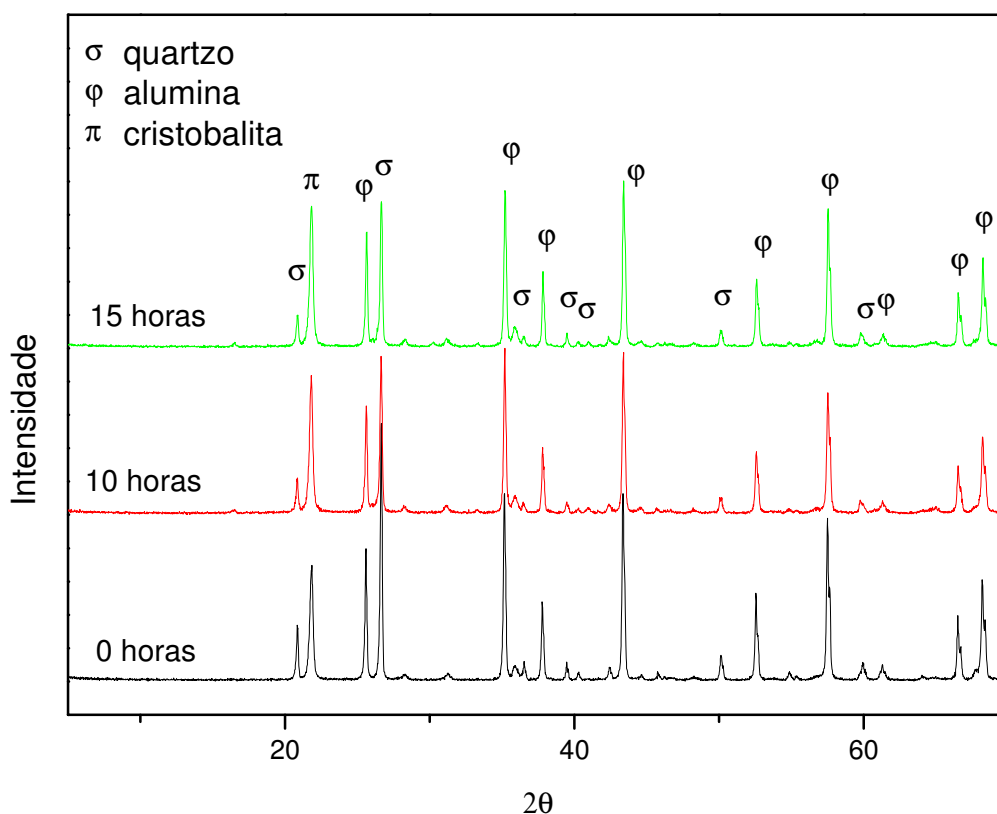
Figura 4.20 – Difratomogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1200°C.



Fonte: O autor.

Nas amostras tratadas a 1300°C, apresentada na Figura 4.21, observa-se a formação da fase cristobalita oriunda da transformação polimórfica do quartzo. Porém ainda é possível observar a fase de quartzo. É nítido que a moagem de alta energia influenciou positivamente para intensificação da fase cristobalita devido ao acréscimo energético resultante da cominuição das partículas da mistura. A fase mulita ainda não é observada nessa temperatura.

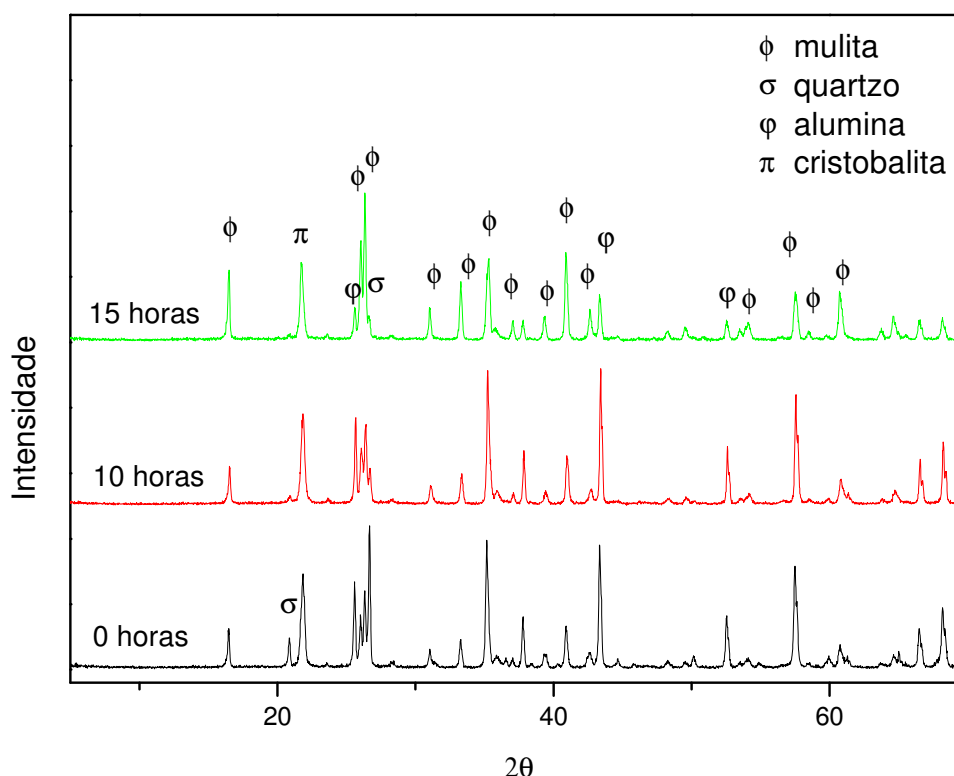
Figura 4.21 – Difratomogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1300°C.



Fonte: O autor.

Na Figura 4.22 observa-se o difratograma de raios X para as amostras tratadas a temperatura de 1400°C. Nesta temperatura observa-se que tanto a mistura não moída quanto para as misturas submetidas à moagem, apresentam a formação da fase mulita, porém é evidente que para as misturas que foram ativadas mecanicamente ocorre uma intensificação dos picos de mulita e, conseqüentemente a redução dos picos de difração da alumina e do quartzo devido à formação da fase mulita. A fase cristobalita permanece a mesma. A amostra moída por 15 horas antes do tratamento térmico possui como fase predominante a fase mulita.

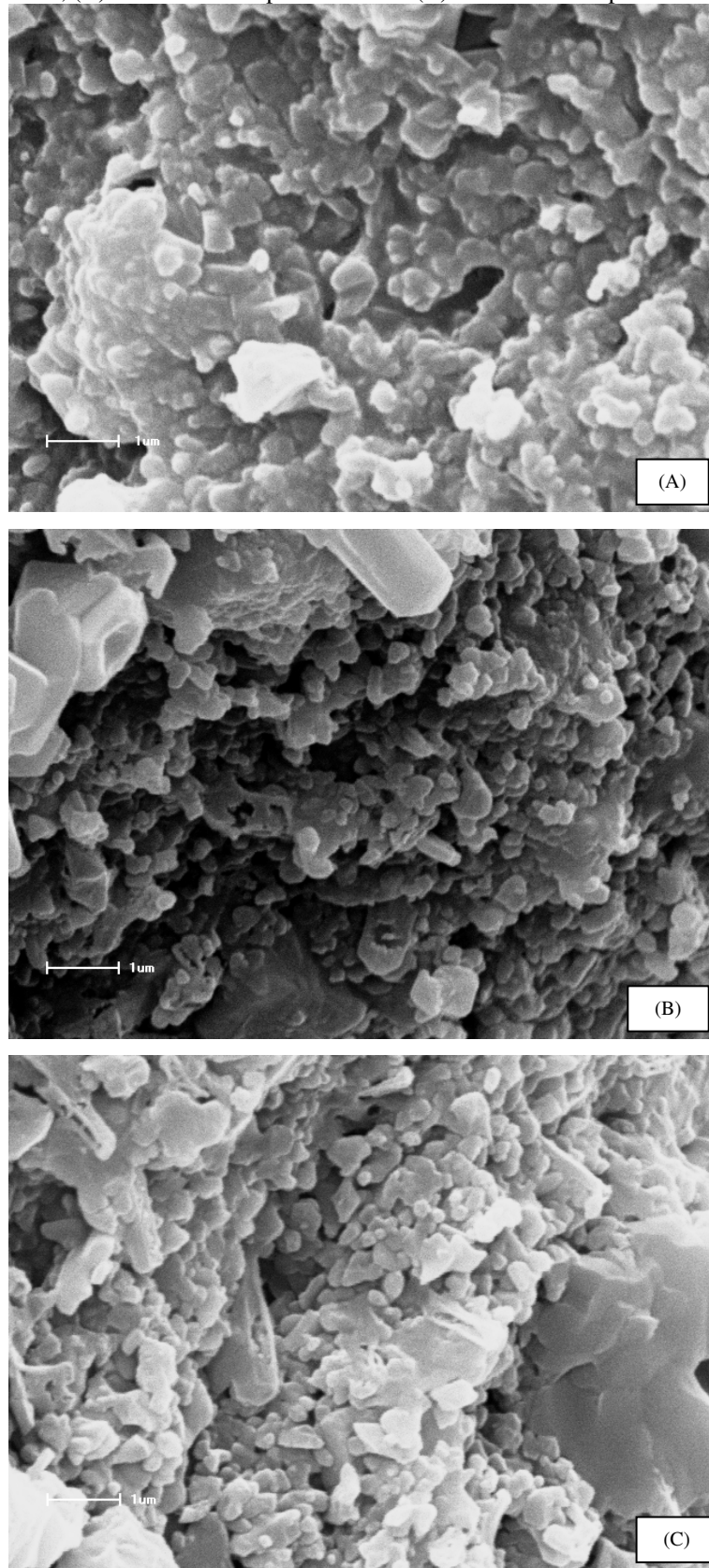
Figura 4.22 – Difratomogramas de raios X para a mistura de óxido de alumínio e sílica a 1400°C.



Fonte: O autor.

As micrografias das misturas de óxido de alumínio e sílica tratada na temperatura de 1400°C, apresentadas na Figura 4.23, mostram que a mulita apresenta-se na forma de grãos equiaxiais. É bem discutido na literatura que a mulita formada na ausência de fase líquida apresenta uma microestrutura de grãos equiaxiais enquanto que o crescimento dos grãos anisotrópicos requer a presença de fase líquida (93). Num processo convencional de reação no estado sólido, o qual é controlado por difusão, a densificação ocorre antes que a formação da mulita (94). Dessa forma, é difícil a mulita crescer de forma anisotrópica, devido ao ambiente restritivo que a impede de crescer. Alguns estudos (80-84,95) com óxidos puros para formação da mulita mostram que com a redução do tamanho de partículas, devido à moagem, a temperatura de mulitização é diminuída e a formação da mulita ocorre antes da densificação, o que permite um crescimento anisotrópico da mulita.

Figura 4.23 – Imagens geradas em MEV com escala de 1 μ m das amostras de AOS tratadas a 1400°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 10 horas e (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

4.3 CAULIM

4.3.1 Caracterização das amostras do caulim

Na tabela 4.3 é apresentada a análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X do caulim não moído (CH0h), moído por 5 horas (CH5h) e 15 horas (CH15h) em moinho de alta energia tipo *attritor*. Pela análise observa-se uma contaminação de óxido de zircônio tanto para amostra moída por 5 horas quanto para amostra moída por 15 horas. Em ambos os casos a contaminação foi menor que as encontradas para mistura de óxidos.

Tabela 4.3 – Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X das amostras de caulim.

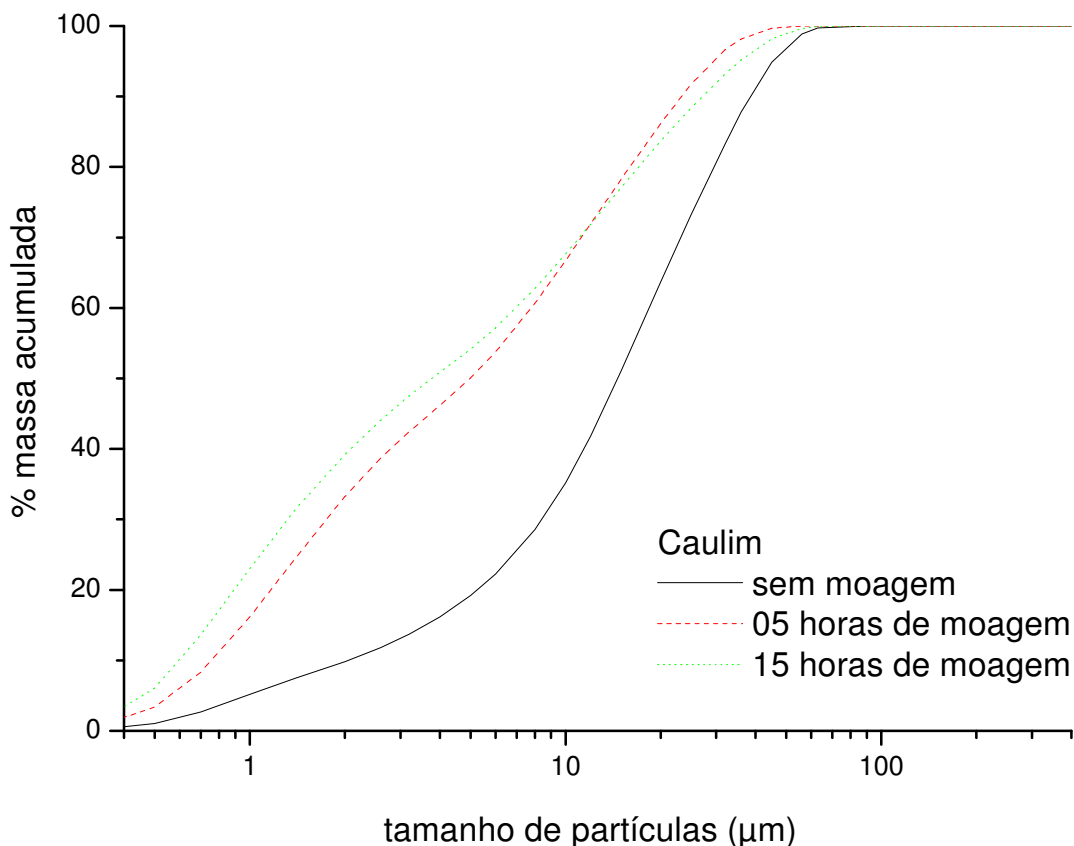
	CH0h	CH5h	CH15h
Al ₂ O ₃	49.8%	50.8%	49.1%
SiO ₂	45.0%	44.1%	45.3%
K ₂ O	2.3%	2.2%	2.3%
SO ₃	1.5%	1.5%	1.5%
Fe ₂ O ₃	1.3%	1.4%	1.4%
TiO ₂	0.1%	0.1%	0.1%
ZrO ₂		0.1%	0.3%

Fonte: O autor.

Na Figura 4.24 são mostradas as curvas de distribuição granulométricas para o caulim não moído, moído por 5 e 15 horas. Observa-se uma curva de distribuição estreita com diâmetro médio das partículas de 17,97µm para o caulim não moído. As curvas obtidas para as amostras moídas são muito similares e o diâmetro médio também. Os diâmetros médios obtido foram de 8.89µm para a amostra moída por 5 horas e 9,47µm para amostra moída por 15 horas.

Nota-se o deslocamento da curva para a esquerda e a redução do diâmetro médio das partículas nas amostras moídas. Pode-se afirmar que a moagem foi eficiente para o processo de redução das partículas, tornando-as mais energéticas, devido ao aumento da área superficial, o que influencia positivamente no processo de sintetização da fase mulita.

Figura 4.24 - Distribuição granulométrica de uma amostra de caulim não moído.

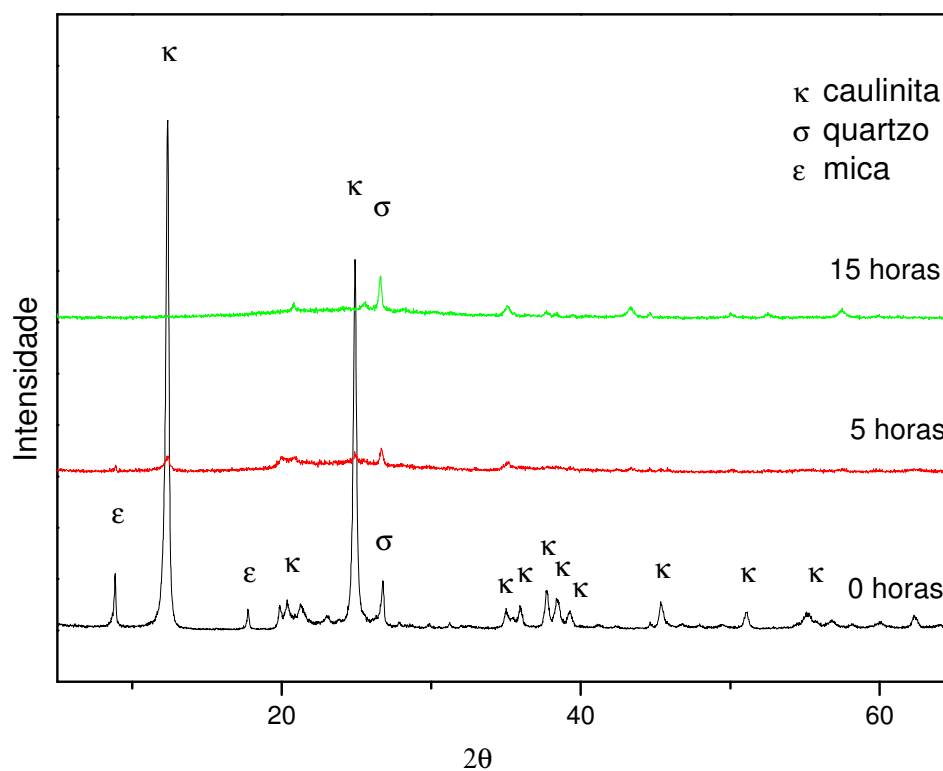


Fonte: O autor.

O resultado das difrações de raios X para o caulim não moído e moído por 5 e 15 horas é mostrado na Figura 4.25. O caulim não moído apresenta as fases caulinita, quartzo e mica. No caulim moído por 5 horas, os picos de caulinita tornam-se menos intensos como pode ser observado em 2θ aproximadamente igual a 12° . Já na amostra moída por 15 horas não se observa mais a presença dos picos de caulinita. Em ambos os caulins moídos não se verificam a presença dos picos de mica e os picos de quartzo sofrem uma menor redução em relação às outras fases. Isso ocorre devido à amorfização e à desordem estrutural na estrutura da caulinita (92,96,97). Em estudos anteriores (98-100) foi observado que a caulinita sofre importantes alterações estruturais quando submetida a moagens intensas. Tromans e Meech (101,102) mostraram que a ativação mecânica resulta num grande número de deslocamentos com seus campos de tensões, os quais podem levar a uma diminuição da periodicidade da rede a longo alcance. Esse fato pode ser interpretado com a formação de uma fase metaestável amorfa, uma vez que ocorre um alargamento nos picos de difração, ou mesmo o desaparecimento de alguns picos com o aumento do tempo de moagem.

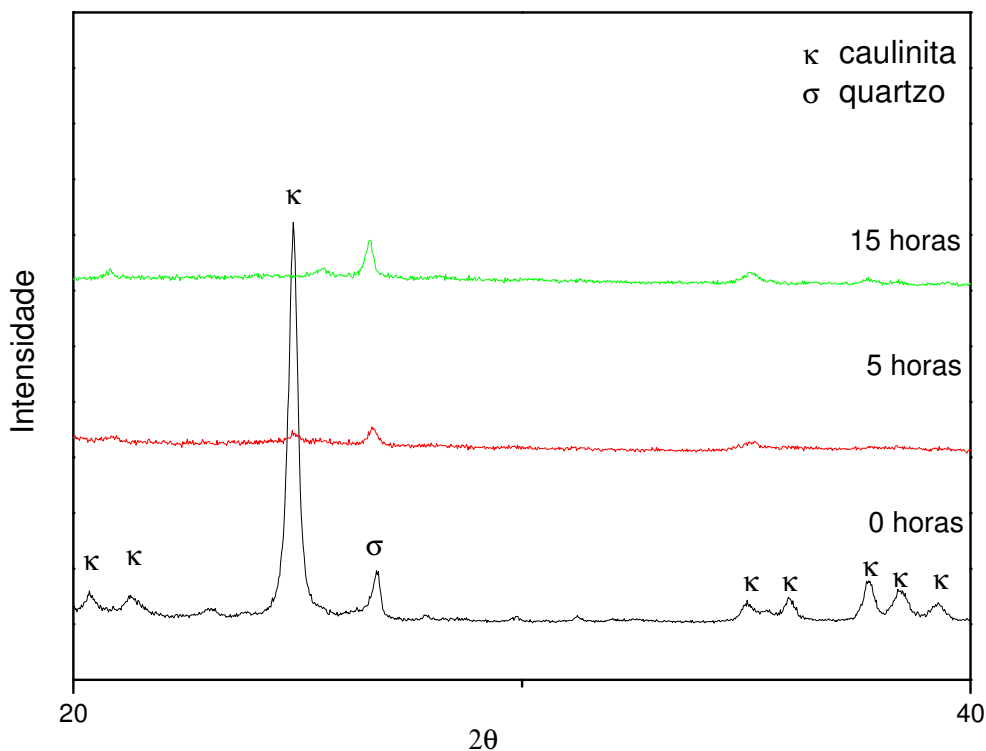
Na Figura 4.26 é mostrada apenas uma pequena região da Figura 4.25 (variando 2θ de 20 a 40°), na qual se observa mas claramente a influência da moagem de alta energia sobre o caulim.

Figura 4.25 – Difratomogramas de raios X para as amostras de caulim com variação no tempo de moagem.



Fonte: O autor.

Figura 4.26 – Difratogramas de raios X para as amostras de caulim com variação no tempo de moagem.



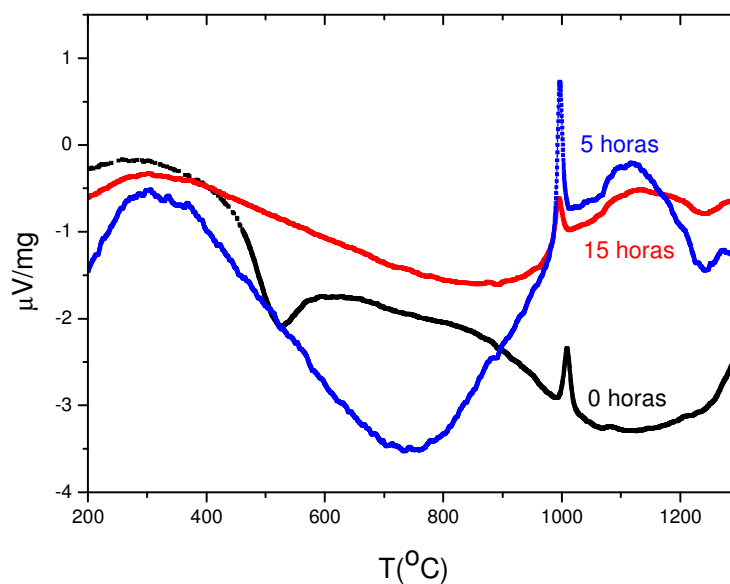
Fonte: O autor.

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos caulins não moído e moído por 5 e por 15 horas são mostradas na Figura 4.27. Na curva de ATD do caulim não moído pode-se observar um pico endotérmico em torno de 530°C, o qual corresponde à desidratação da caulinita e um pico exotérmico em torno de 1010°C, o qual pode ser atribuído a formação da fase mulita.

O pico endotérmico a 530°C não é observado nos caulins moídos, provavelmente devido a desidratação da caulinita durante o processo de ativação mecânica. Esse resultado pode ser comprovado pela difração de raios X, que mostra o desaparecimento dos picos de difração da caulinita com o aumento do tempo de moagem. A desidratação por ativação mecânica já foi relatada na literatura por diferentes pesquisadores (100,103). Miller e Oulton (100) investigaram o efeito da moagem no comportamento térmico da caulinita e verificaram que temperatura da reação de desidroxilação é diminuída com o aumento do tempo de moagem.

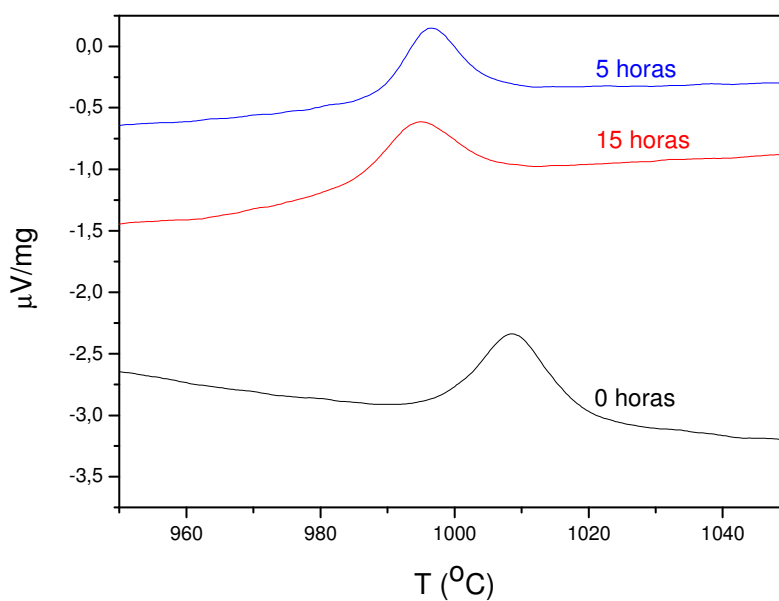
Em relação ao pico exotérmico de formação da fase mulita, pode-se observar que a temperatura é diminuída quando o caulim é submetido a moagem, como mostrado na Figura 4.28. Para o caulim moído por 5 horas, a temperatura passa a ser de 996°C e para o caulim moído por 15 horas de 994°C.

Figura 4.27. Análise térmica diferencial do caulim não moído e moído por 5 e por 15 horas.



Fonte: O autor.

Figura 4.28. Análise térmica diferencial do caulim não moído e moído por 5 e por 15 horas (temperatura entre 950°C e 1050°C).

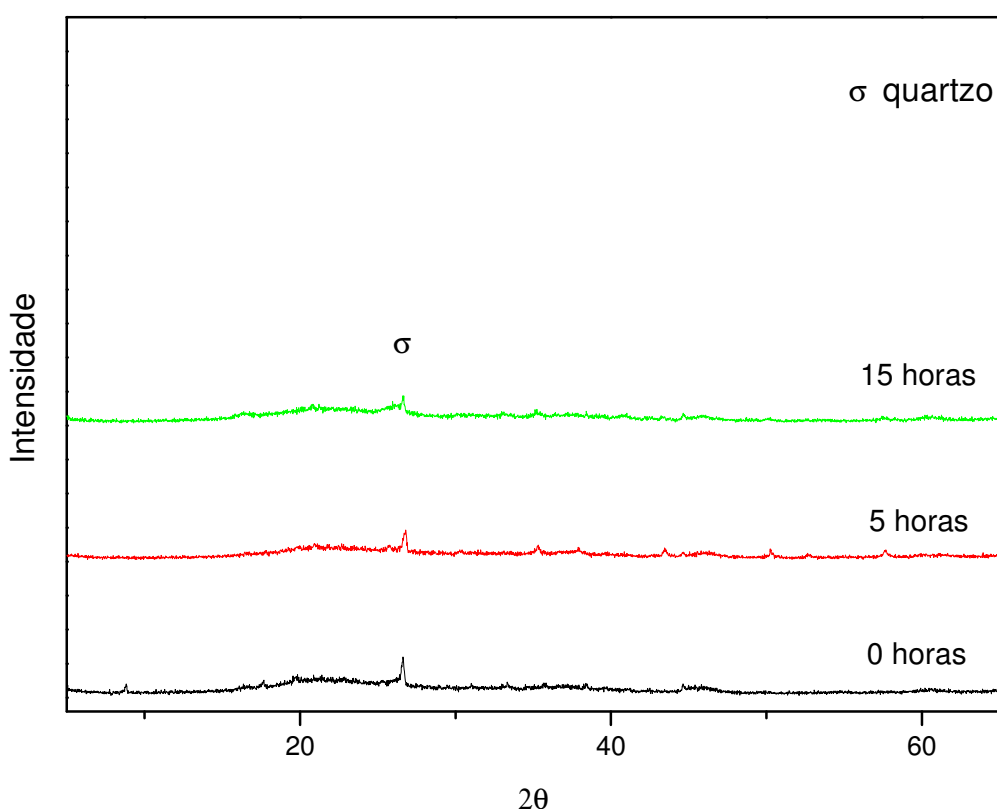


Fonte: O autor.

4.3.2 Obtenção da mulita através do caulim

A difração de raios X para o caulim não moído e moído por 5 e 15 horas e tratados termicamente a 950 °C são mostrados na Figura 4,29. Observa-se que tanto a moagem de alta energia quanto o tratamento a 950 °C não foram suficientes para promover a sintetização da fase mulita. No caulim não moído, percebe-se apenas o pico de quartzo. Nas amostras moídas, tanto por 5 quanto por 15 horas nota-se a redução da intensidade do pico de quartzo.

Figura 4.29 – Difratomogramas de raios X para o caulim tratado termicamente a 950 °C.



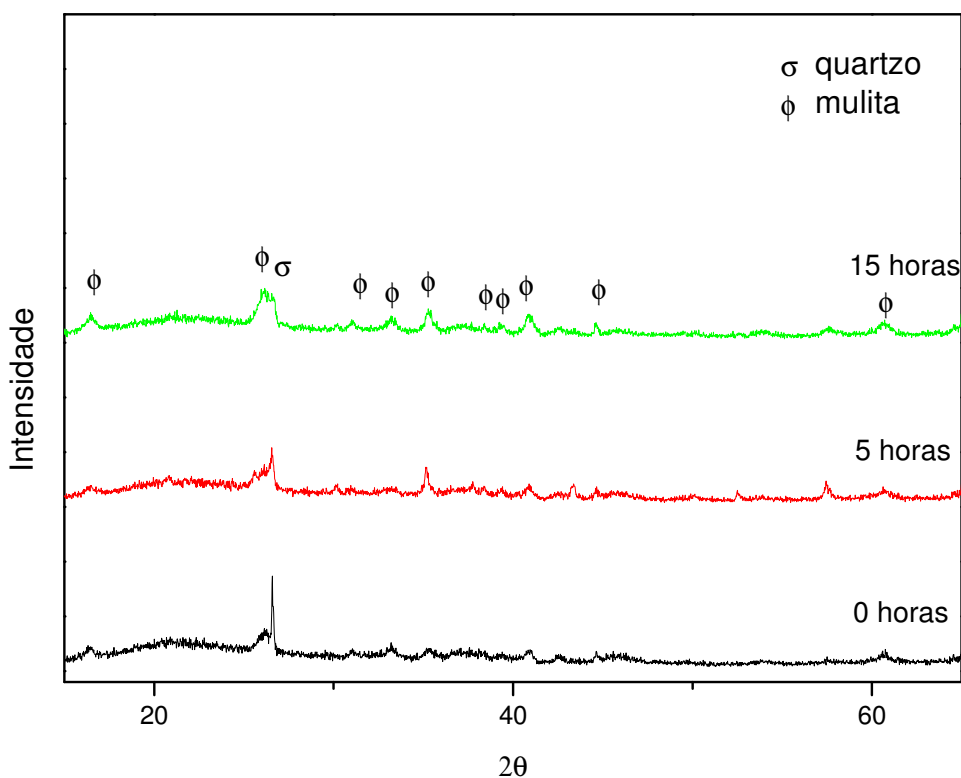
Fonte: O autor.

O resultado da difração de raios X para as amostras de caulim tratadas termicamente por 1050 °C é apresentado na Figura 4.30. Na amostra não moída percebe-se a presença de quartzo e pequenos picos referentes à formação da fase mulita. Nas amostras moídas, observa-se a redução da intensidade do pico de quartzo e a intensificação dos picos

de mulita. A amostra moída por 15 horas apresenta uma maior quantidade de picos referentes à fase mulita junto com quartzo residual.

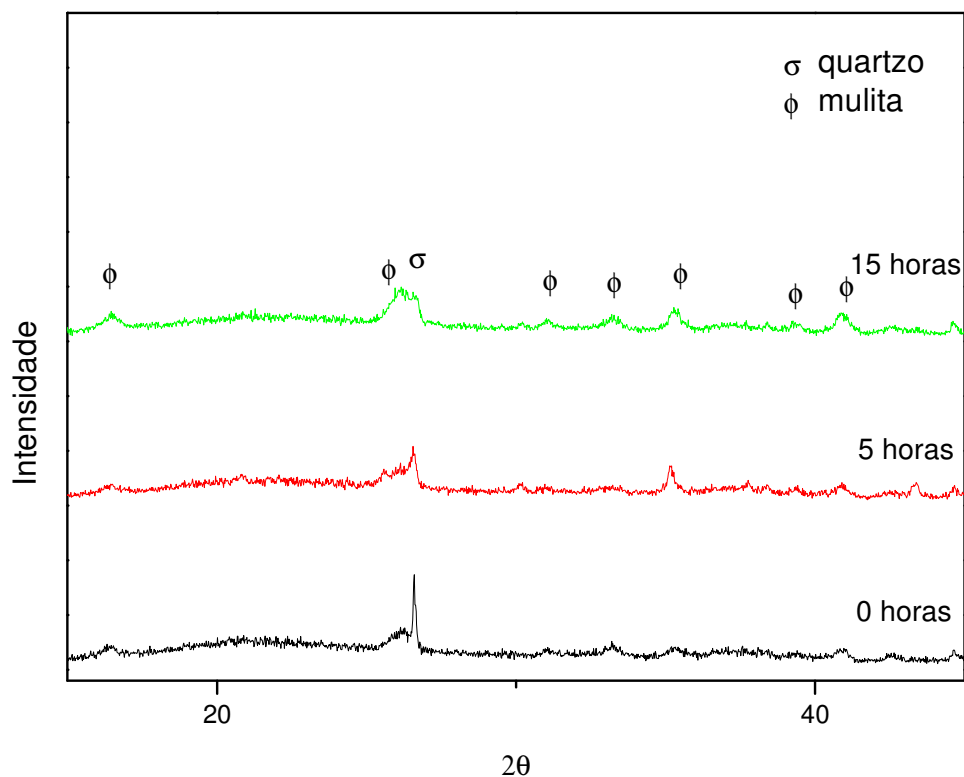
Pode-se afirmar que na temperatura de 1050°C, a moagem de alta energia propiciou através da redução do tamanho de partícula a sintetização da fase mulita. Na Figura 4.31 é apresentado um detalhe da difração de raios X para as amostras tratadas a 1050°C para uma melhor compreensão da influencia da moagem.

Figura 4.30 – Difratomogramas de raios X para as amostras de caulim tratado termicamente a 1050°C.



Fonte: O autor.

Figura 4.31 – Difratomogramas de raios X para as amostras de caulim 1050°C.

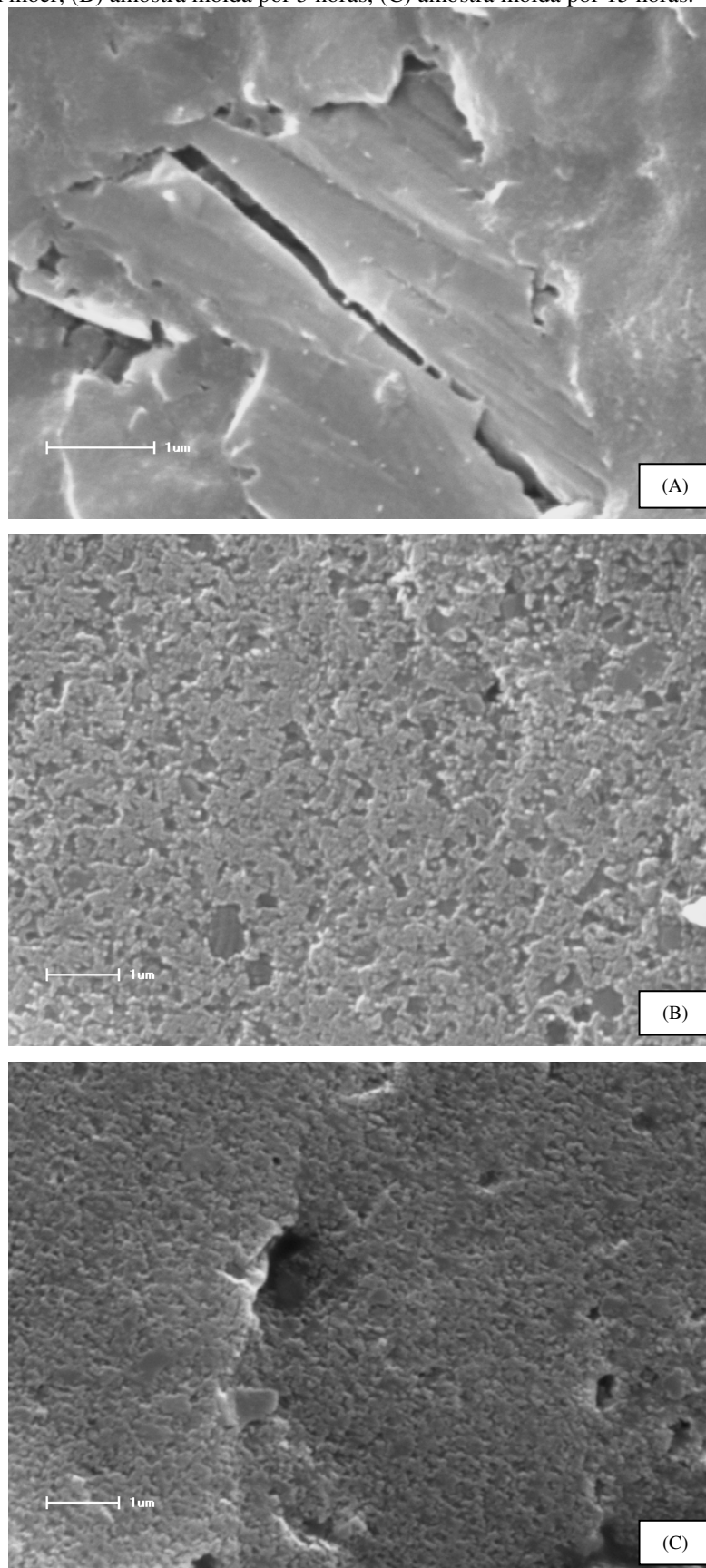


Fonte: O autor.

Na Figura 4.32 pode-se verificar a microestrutura do caulim tratado termicamente a 1050°C. Na Figura 4.32 (A) é apresentada a micrografia do caulim não moído e como indicado previamente pela análise de difração de raios X, o sistema é constituído apenas de quartzo e fase amorfa. Na Figura 4.32 (B) e Figura 4.32 (C) são mostradas as micrografias para as amostras de caulim moídas por 5 e 15 horas. Observa-se nessas microestruturas a formação da mulita primária, proveniente da decomposição da caulinita.

A moagem de alta energia propiciou a formação da fase mulita em ambas as amostras. Com o aumento do tempo de moagem observa-se a formação de uma mulita mais fina e densa.

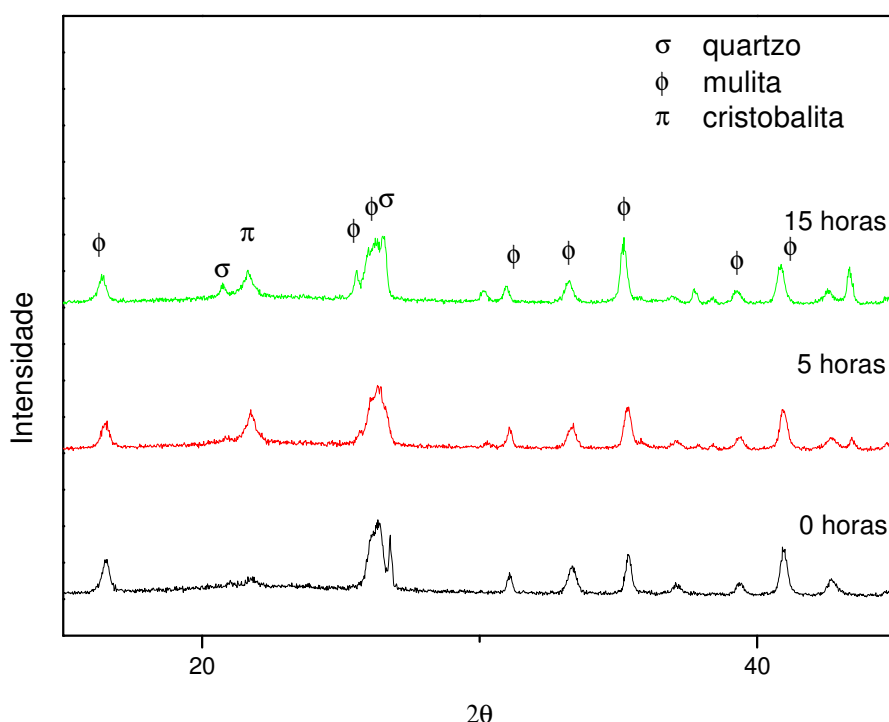
Figura 4.32 – Imagens geradas em MEV com escala de 1 μ m das amostras de caulim tratadas a 1050°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

Na Figura 4.33 é apresentada a difração de raios X para as amostras de caulim tratadas termicamente a 1150°C. Observa-se a formação de mulita tanto para amostra não moída quanto para as amostras moídas. Ainda é possível observar a formação da fase cristobalita. A moagem influenciou na formação da fase cristobalita devido ao incremento energético do sistema. Assim sendo o sistema passa a ter mulita, quartzo e cristobalita.

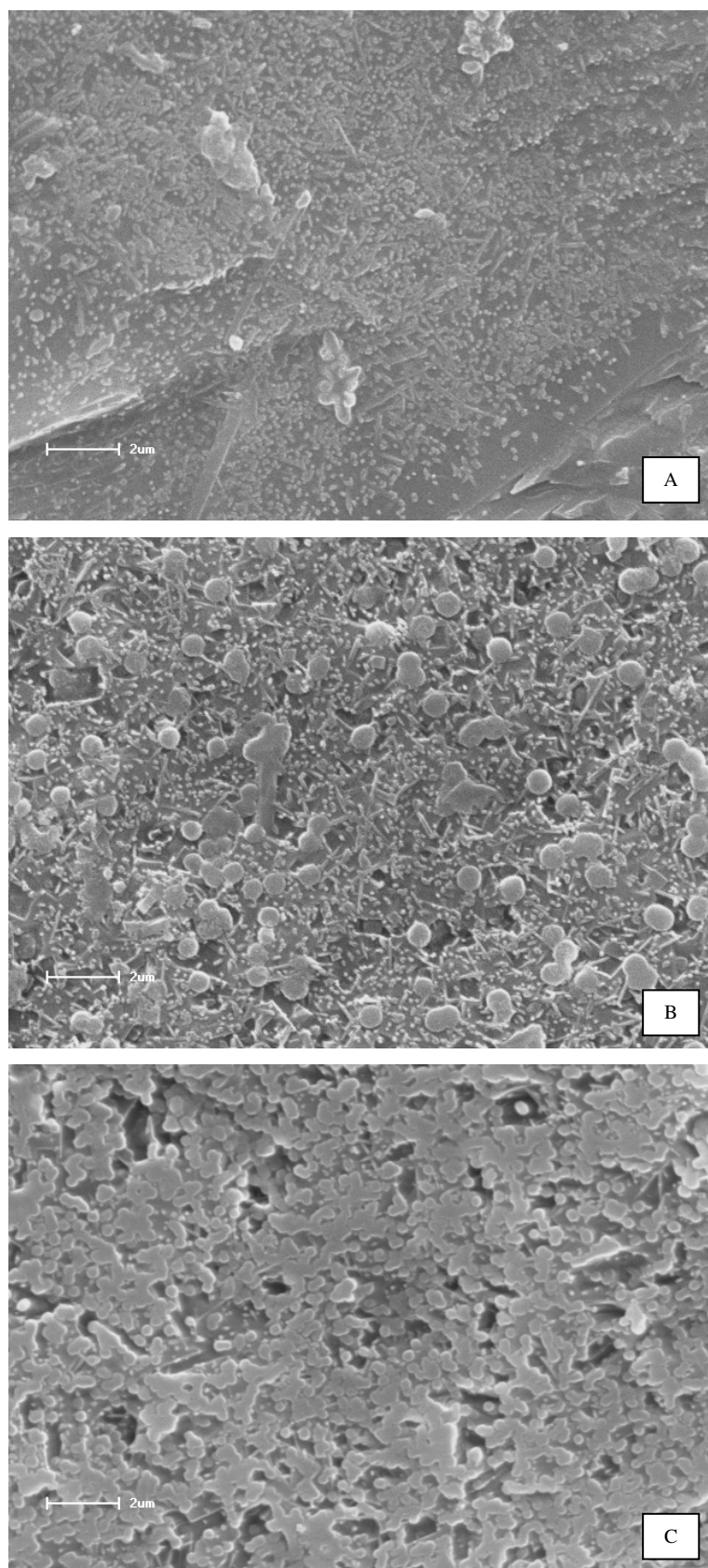
Figura 4.33 – Difratomogramas de raios X para o caulim tratado termicamente a 1150°C.



Fonte: O autor.

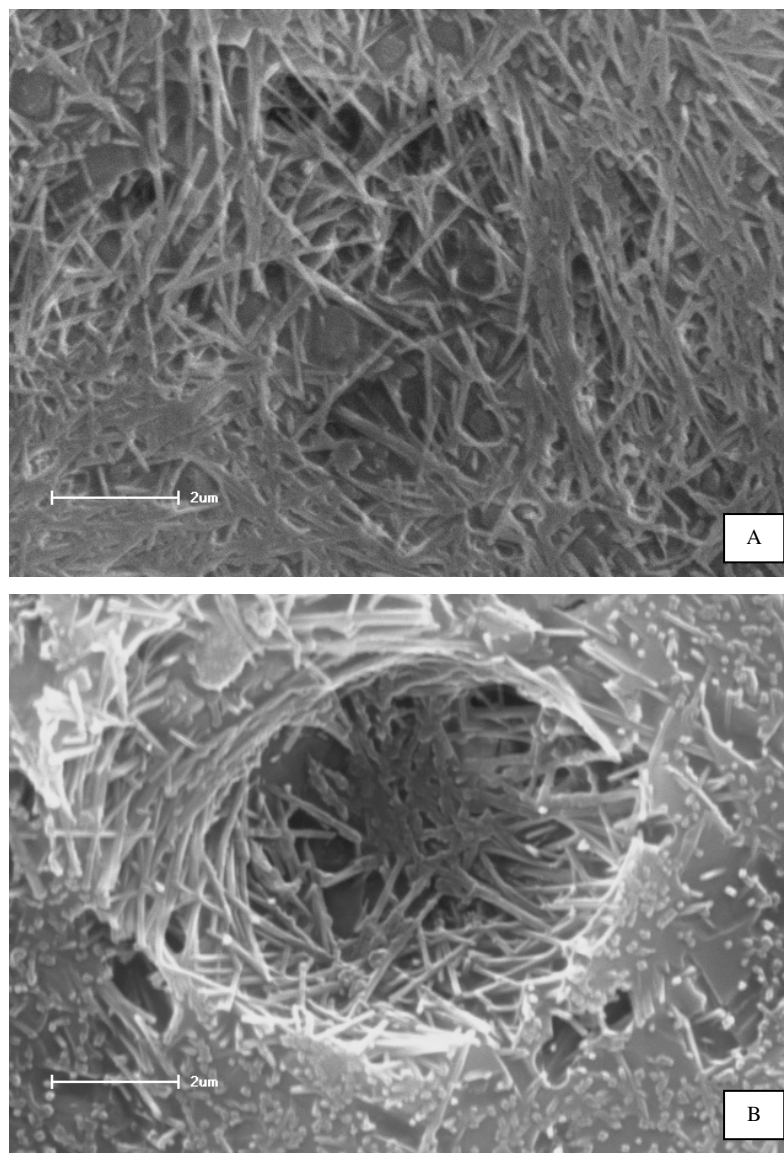
Na Figura 4.34 (A) é mostrada a micrografia do caulim não moído, observa-se a influência da sinterização que proporcionou a formação da fase mulita. Na Figura 4.34 (B) e Figura 4.35 (A) pode-se observar a morfologia da fase mulita para a amostra moída por 10 horas em diferentes aumentos e, nota-se que apesar da moagem de alta energia a morfologia apresentada é muito similar a morfologia apresentada pela amostra não moída. Na Figura 4.34 (C) e Figura 4.35 (B) é mostrada a micrografia da mistura moída por 15 horas em diferentes aumentos, que apresentou a mesma morfologia em formas de agulhas que a amostra moída por 5 horas. A morfologia anisotrópica é proveniente da formação da mulita através da fase líquida. A moagem de alta energia promoveu a intensificação da fase mulita nas amostras moídas.

Figura 4.34 – Imagens geradas em MEV com escala de 2 μ m das amostras de caulim tratadas a 1150°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

Figura 4.35 – Imagens geradas em MEV com escala de 2 μ m das amostras de caulim tratadas a 1150°C. (A) amostras sem moer, (B) amostra moída por 5 horas, (C) amostra moída por 15 horas.



Fonte: O autor.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a mistura de hidróxido de alumínio e quartzito foi possível a sintetização da fase mulita a partir de 1300°C para as amostras submetidas a moagem de alta energia. Nessa temperatura a morfologia obtida para os grãos de mulita foi na forma acicular.

Para a mistura de hidróxido de alumínio e quartzito tratado termicamente a 1400°C ocorreu a sintetização da mulita tanto para a amostra não moída quanto para a amostra moída, entretanto a morfologia obtida para as amostras moídas foi na forma de whiskers. Os whiskers estão relacionados a mulitização a baixas temperaturas e a moagem de alta energia.

Para a mistura de óxido de alumínio e quartzito a moagem de alta energia não influenciou positivamente para sintetização da fase mulita a uma temperatura inferior que as amostras não moídas, porém para as misturas que foram ativadas mecanicamente ocorreu uma intensificação dos picos de mulita em comparação com as amostras não moídas.

Para a amostra do caulim, primeiramente, a ativação mecânica promoveu a desidratação do caulim e conseqüentemente a transformação de caulinita em metacaulinita. Na amostra de caulim sem ativação mecânica a sintetização da fase mulita ocorreu a 1010°C, nas amostras moídas por 5 e 15 horas as temperaturas de sintetização da mulita foram 996°C e 994°C respectivamente. A morfologia do caulim obtido foi na forma de whiskers proveniente da fase vítrea.

5 CONCLUSÃO

As matérias-primas utilizadas como precursoras afetaram a morfologia e a temperatura de formação da fase mulita.

A ativação mecânica das matérias-primas, feita por meio da moagem de alta energia, proporcionou a redução da temperatura para formação da fase mulita a partir da mistura de hidróxido de alumínio e quartzito e, a partir do caulim.

A ativação mecânica também afetou a morfologia da mulita obtida a partir do hidróxido de alumínio e quartzito.

REFERÊNCIAS

- [1] AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal American Ceramic Society**, v.74, n°10, p.2343-2358, 1991.
- [2] BOWEN, N. L.; GREIG, J. W. The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **Journal American Ceramic Society**, v.7, p.238-249, 1924.
- [3] BOWEN, N. L.; GREIG, J. W.; ZIES, E. G. J. **Wash. Acad. Sci.**, 14, (9), p.183-91, 1924.
- [4] SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.329-344, 2008.
- [5] GROFCSIK, J.; TAMAS, F. Mullite, Its Structure, Formation, and Significance. **Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary**, 1961.
- [6] BAUER, W. H.; GORDON, I.; MOORE, C. H. Flame Fusion Synthesis of Mullite Single Crystals. **Journal American Ceramic Society**, v.33 (4), p.140-143, 1950.
- [7] BAUER, W. H.; GORDON, I. Flame Fusion Synthesis of Several Types of Silicate Structures. **Journal American Ceramic Society**, v.34 (8), p.250-254, 1951.
- [8] DAVIS, R. F.; PASK, J. A. Mullite, pp.37-76, in High-Temperature Oxides, Part IV. **Edited by A. M. Alper. Academic Press, New York**, 1971.
- [9] KLEEBE, H. J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. Conversion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2521-2533, 2001.
- [10] AKSAY, L. A.; PASK, J. A. Stable and Metastable Phase Equilibria in the System Al_2O_3 . **Journal American Ceramic Society**, v.58, p.507-512, 1975.
- [11] FISCHER, R. X.; SCHNEIDER, H.; VOLL, D. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v.16, p.109-113, 1996.
- [12] SAAFELD, H.; GUSE, W. Structure refinement of 3:2-mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). **N. Jb. Miner. Mh., H4**, p.145-150, 1981.
- [13] ANGEL, R. J.; MCMULLAN, R. K.; PREWITT, C. T. Substructure and super-structure of mulite by neutron diffraction. **American Mineralogist**, v.76, p.332-342, 1991.
- [14] BURNHAM, C. W., Refinement of the crystal structure of sillimanite. **Z. Krist.**, v.118, p.127–148, 1963.

- [15] SADANAGA, R., TOKONAMI, M.; TAKEUCHI, Y., The structure of mullite, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite. **Acta Cryst.**, v.15, p.65–68, 1962.
- [16] ANGEL, R. J.; PREWITT, C. T. Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. **American Mineralogist**, v.71, p.1476–1482, 1986.
- [17] SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H., MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E.; CARROL, D. L. $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ Distribution in Tetrahedral Double Chains of Mullite. **The American Ceramic Society**, v.88, p.2935-2937, 2005.
- [18] SKOOG, A. J.; MOORE, R. E. Refractory of the Past for the Future: Mullite and its Use as a Bonding Phase. **Ceramic Bull.**, v.67 [7], p.1180-1185, 1988.
- [19] O'DRISCOLL, M. Fused Mullites – Monolithics Market Future. **IM Fused Miner. Rev.**, p.44-46, 1997.
- [20] SCHNEIDER, H., OKADA, K.; PASK, J. Mullite and Mullite Ceramics, ed. John Wiley & Sons, New York, p.200, 1994.
- [21] TUMMALA, R. R. Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s. **Journal American Ceramic Society**, v.74, p.895-908, 1991.
- [22] GIES, E. A.; ROLDAN, J. M.; BAYLEY, P. J.; GOO, E. Microstructure and Dielectric Properties of Mullite Ceramics, pp. 167-172 in Ceramic Transactions, v. 15, Microelectronic Systems. Edited by NAIR, K. M.; POHANKA, R. C.; BUCHANAN R. C. **American Ceramic Society**, Westerville, OH, 1990.
- [23] MUSIKANT, S. Development of a New Family of Improve Infrared (IR) Dome Ceramics. **Emerging Opt. Mater.**, Proc. SPIE, v.297, p.2-12, 1981.
- [24] SCHNEIDER, H. Thermal Expansion of Mullite. **Journal American Ceramic Society**, v.73, p.2073-2076, 1990.
- [25] BARTSCH, M.; SARUHAN, B.; SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H. Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO_2 -coated γ -alumina particle nanocomposites. **Journal American Ceramic Society**, v.74, p.2448-2452, 1999.
- [26] MAZDIYASNI, K.S; BROWN, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. **Journal American Ceramic Society**, v.55, p.548-552, 1972.
- [27] TUAN, W. H.; CHEN, C. Y. The processing of kaolin powder compact. **Ceram Int.**, v. 27, p.795-800, 2001.

- [28] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z. MA, J.; BOEY, F; HUANG, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process **Ceram. Int.**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.
- [29] LEE, W. E. RAINFORTH W. M. Structural oxides I: Al_2O_3 and mullite. In: Ceramic microstructures property control by processing, **Chapman & Hall**, London, UK, 1994.
- [30] SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. A. Mullite and Mullite Ceramics. **Wiley, Chichester, UK**, 1994.
- [31] LI, D. X.; THOMSON, W. J. Mullite formation Kinetics of Single Phase Gel. **Journal American Ceramic Society**, v.73940, p.964-969, 1990.
- [32] WEI, W. C.; Halloran, W. J. Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels. **Journal American Ceramic Society**, v.71 (3), p.166–172, 1988.
- [33] HULING, J. C.; MESSING, G. L. Epitactic nucleation of spinel in aluminum silicate gels and effect on mullite crystallization. **Journal American Ceramic Society**, v.74 (10), p.2374–381, 1991.
- [34] SACKS, M. D., WANG, K., SCHEIFFELE, G. W.; BOZKURT, N. Mullitization behavior of alpha alumina/silica microcomposite powders. In **Ceramic Microstructures '96**, ed. A. P. Tomsia and A. M. Glaeser. Plenum Press, p.285–301, 1998.
- [35] WEI, W. C.; Halloran, W. J. Transformation kinetics of diphasic aluminum silicate gels. **Journal American Ceramic Society**, v.71 (7), p.581–587, 1988.
- [36] KARA, F.; TURAN, S.; LITTLE, J. A.; KNOWLES, K. M. Microstructural characterization of reactively sintered mullites. **Journal American Ceramic Society**, v.83 (2), p.369–376, 2000.
- [37] Disponível em: http://www.abceram.org.br/asp/abc_54.asp. Acesso em 29 de agosto de 2008.
- [38] LIMA, P. T.; Bertran, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mullita e cordierite. **Química Nova**, 21 (5), p.608-6013, 1998.
- [39] BOBKOVA, N. M.; KAVRUS, I. V.; RADION, E. V.; POPOVSKAYA, N. F. Formation of mullite obtained by coprecipitation. **Glass and Ceramics**, v.55, Nos 5-6, p.186-188, 1998.
- [40] JANACKOVIC, Dj.; JOKANOVIC, V.; KOSTIC-GVOZDENOVIC, Lj.; USKOKOVIC, D. Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis. **NanoStructured Materials**, v.10 (3), p.341-348,1998.

- [41] GERARDIN, C.; SUNDARESAN, S.; BENZIGER, J.; NAVROTSKY, A. Structural Investigation and Energetics of Mullite Formation from Sol-Gel Precursors. **Chem. Mater**, v.6, p.160-170, 1994.
- [42] TKALCEC, E.; IVANKOVIC H.; NASS, R.; SCHMIDT, H. Crystallization kinetics of mullite formation in difhasic gels containing different alumina components. **Journal of the Europe Ceramic Society**, v. 23, p.1465-1475, 2003.
- [43] SOLA, E. R.; ESTEVAN, F.; TORRES, F. J.; ALARCON, J. Effect of thermal treatment on the structural evolution of 3:2 and 2:1 mullite monofhasic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351, p.1202-1209, 2005.
- [44] HARBEN, P. W. Sillimanite Minerals. The Industrial Minerals Handybook III, Surrey, UK, Industrial Minerals Information Ltd., p.191-193, 1999.
- [45] SCHNEIDER, H.; MAJDIC, A. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) and silica (SiO_2). **Ceramurgia Int.**, 5, p.31-36, 1979.
- [46] SCHNEIDER, H.; MAJDIC, A. Kinetics of the thermal decomposition of kyanite, **Ceramurgia Int.**, 6, p.61-66, 1980.
- [47] SCHNEIDER, H.; MAJDIC, A. Preliminary investigation on the kinetics of the high-temperature transformation of sillimanite to 3/2 mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$, and silica, SiO_2 , and comparison with the behavior of andalusite and kyanite. **Sci. Ceram.**, 11 191-196, 1981,
- [48] MONTEIRO, R. R. Obtenção de Mulita a partir do mineral Topázio. 2003.84 folhas tese (Mestrado em Engenharia de Materiais). REDEMAT/UFOP, 2003.
- [49] MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M. Preparação de mulita a partir do mineral Topázio. **Cerâmica**, v.50, p.318-323, 2004.
- [50] GRUNER, J. W. The crystal structure of kaolinite. **Z. Kristallogr**, v.83, p.75-80, 1932.
- [51] Disponível em: http://www.gerbras.com.br/acervo/pos_cosmeticos_tipos.asp. Acesso em 21 de dezembro de 2008.
- [52] CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v.26, p.715-720, 2000.
- [53] CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal American Ceramic Society**, v.81, p.3-20, 1998.
- [54] BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. **Journal American Ceramic Society**, v.40, p.346-350, 1957.
- [55] BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mulite reaction series: I, survey outstanding problems. **Journal American Ceramic Society**, v.42, p.311-314, 1959.

- [56] BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. **Journal American Ceramic Society**, v.42 (7), p.314-318, 1959.
- [57] CHEN, C. Y.; TUAN, W. H. Processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v.27, p.795-800, 2001.
- [58] LEE, W. E. RAINFORTH W. M. Ceramic Microstructures - Property Control by Processing, **Chapman & Hall**, London, UK, p.255-312, 1994.
- [59] CHEN, C. Y.; WANG, M. C; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, v.24, p.2389-2397, 2004.
- [60] JOHNSON, H. B.; KESSLER, F. Kaolinite dehydroxylation kinetics. **Journal American Ceramic Society**, v.52 (4), p.199-204, 1969.
- [61] SCHNEIDER, H., OKADA, K.; PASK, J. Mullite and Mullite Ceramics, ed. Jonh Wiley & Sons, New York, p.106, 1994.
- [62] BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: III, the high temperature phase. **Journal American Ceramic Society**, v.42, p.319-324, 1959.
- [63] OKADA, K.; OTSUKA, N.; OSSAKA, J. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. **Journal American Ceramic Society**, v.69 (10), p.251-253, 1986.
- [64] SONUPARLAK, B.; SARIKAYA, M.; AKSAY, I. A. Spinel phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. **Journal American Ceramic Society**, v.70 (11), p.837-842, 1987.
- [65] LIU, K. C.; THOMAS, G.; CABALLERO, A.; MOYA, J. S.; AZA, S.D Time-temperature-transformation curves of kaolinite- α -alumina. **Journal American Ceramic Society**, v.77 (6), p.1545-1552, 1994.
- [66] OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 377-382, 2008.
- [67] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z. MA, J.; BOEY, F; HUANG, H. Effect of alkaline-earth oxides on phase formations and morphology development of mullite ceramics **Ceram. Int**, v. 30, p.1319-1323, 2004.
- [68] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.
- [69] BENJAMIN, J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v.1, out., p.2943-2951, 1970.

- [70] BENJAMIN, J. S. Fundamentals of Mechanical Alloying. **Materials Science Forum**, v.88-90, 9.1-18, 1992.
- [71] ARAÚJO, E. G.; LEAL NETO, R. M.; PILLIS, M. F.; AMBRÓZIO FILHO, F. High Energy Ball Milling. In.: **Anais do Third International Latin-american Conference on Powder Technology**, Florianopolis, SC, p.19, 2001.
- [72] MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Review**, v.43, n.3, p.101-141, 1998.
- [73] KOCH, C. C.; CHO, Y. S. Nanocrystals by high energy ball milling. **Nanostructured Materials**, v.1, p.207-212, 1992.
- [74] KOCH, C. C. The synthesis of structure nanocrystalline materials produced by mechanical attrition. **Nanostructured Materials**, v.2, p.109-129, 1993.
- [75] FOKINA, E. L.; BUDIM, N. I.; KOCHNEV, V. G.; CHERNIK, G. G. Planetary mills of periodic and continuous action. **Journal of Materials Science**, v.39, p.5217-5221, 2004.
- [76] KOCH, C. C., 1991 – “Mechanical Milling and alloying”, in *Materials Science and Technology: a comprehensive*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, vol. 15, Processing of Metals and Alloys, **VCH Publishers Inc.**, New York, USA, p.193-245.
- [77] JIANG, J. Z.; POULSEN, F. W.; MORUP, S. Structure and thermal stability of nanostructure iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling **J. Mater. Res.**, v.14 [4], p.1343-1352, 1999.
- [78] NICOARA, G.; FRATILORU, D.; NOGUES, M.; DORMANN, J. L. VASILIU, F. Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by ball milling. **Mater. Sci. Forum**, v.235-238 [1], p. 145-150, 1997.
- [79] SIMONEAU, M.; L'ESPERANCE, G. L.; TRUDEAU, M. L.; SCHULZ, R. Structural and magnetic characterization of granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanocrystalline powder **J. Mater. Res.**, v.9 [3], p.535-540, 1994.
- [80] KONG, L. B.; ZHU, W.; TAN, O. K. Preparation and characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics from high-energy ball milling powders. **Materials Letters**, v.42, p.232, 2000.
- [81] KONG, L. B.; MA, J.; HUANG, H. MgAl_2O_4 spinel phase derived from oxide mixture activated by high-energy ball milling. **Materials Letters**, v.56, p. 238-243, 2002.
- [82] KONG, L. B.; MA, J.; HUANG, H.; ZHANG, T. S.; BOEY, F. Anisotropic mullitization in CuO-doped oxide mixture activated by high-energy ball milling. **Materials Letters**, v.57, p.3660-3666, 2003.

- [83] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; MA, J.; BOEY, F. Anisotropic grain growth of mullite in high-energy ball milled powders doped with transition metal oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.2247-2256, 2003.
- [84] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; MA, J.; BOEY, F. Anisotropic grain growth in mullite powders as a result of high-energy ball milling. **Journal American Ceramic Society**, v.90, p.4055-4058, 2007.
- [85] TOMASI, R.; RABELO, A., CHINELATTO, A. S. A., LAUDO REIS, L.; Botta Fo W. J. Characterization of high-energy milled alumina powders, **Cerâmica**, Oct 1998, vol.44, no.289, p.166-170.
- [86] TSUCHIDA, T. Ichikawa, N. Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding. **Reactivity of Solids**, 7, p.207-217, 1998.
- [87] LIAO, J.; SENNA, M. Mechanochemical dehydration and amorphization of hydroxides of Ca, Mg and Al on grinding with and without SiO₂. **Solid State Ionics**, 6, p.313-319, 1993.
- [88] CHIANG, C. Y.; WANG, J. Mechanical-Activation Triggered gibbsite-to-boehmite transition and activation-derived alumina powders, **Journal American Ceramic Society**, 84, 1225-30, 2001.
- [89] Victoria J. Ingram-Jones, Robert C. T. Slade, Thomas W. Davies, Jennifer C. Souther and Sylvain Salvador J. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. **Mater. Chem.**, 6, 73-79, 1996.
- [90] TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, J. D. Formation of mullite from mechanochemically activated oxides and hydroxides. **Journal of the European Ceramic Society**, 18, p.831-835, 1998.
- [91] CHIANG, C. Y.; WANG, J. Mechanical-Activation Triggered gibbsite-to-boehmite transition and activation-derived alumina powders, **Journal American Ceramic Society**, 84, p.1225-30, 2001.
- [92] KOÇ, S.; TOPLAN, N.; YILDIZ, K. Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite. **J Therm Anal Calorim**, 103, p.791-796, 2011.
- [93] HUANG, T.; RAHAMAN, M., N.; MAH, T.; PARTHASARATHY, J.; Anisotropic grain growth and microstructural evolution of dense mullite above 1550°C. **Journal American Ceramic Society**, 83, 2003, p.204-210.

- [94] SACKS, M. D.; BOZKURT, N.; SCHEIFFELE, G. W., Fabrication of mullite and mullite-matrix composites by transient viscous sintering of composite powders. **Journal American Ceramic Society**, 74, p.2428-2437, 1991.
- [95] KONG, L. B.; MA, J.; HUANG, H. Mullite whiskers derived from an oxide mixture activated by mechanochemical process. **Advanced Engineering Materials**, v.7, p.490-494, 2002.
- [96] BALAZ, P. Extractive metallurgy of activated minerals. **Amsterdam: Elsevier**, 2011.
- [97] BALAZ, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. **Berlin: Springer**; 2008.
- [98] AGLIETTI, E. F.; PORTO LOPEZ, J. M.; PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. **International J Miner Process**, 16 (1-2), p.125-133, 1986.
- [99] AGLIETTI, E. F.; PORTO LOPEZ, J. M.; PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. **International J Miner Process**, 16 (1-2), p.135-146, 1986.
- [100] MILLER, J. B.; OULTON, T. D. Prototropy in kaolinite during percussive grinding. **Clay Clay Miner**, 18 (6), p.313-323, 1970.
- [101] TROMANS, D.; MEECH, J. A. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. **Miner Eng.**, 14 (11), p.1359-1377, 2001.
- [102] TROMANS, D.; MEECH, J. A. Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation. **Miner Eng.**, 12 (6), p.609-625, 1999.
- [103] FROST, R. L.; HORVATH, E.; MAKÓ, E.; KRISTOF, J.; REDEY, A. Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite-an aged mechanochemically activated formadide-intercelated kaolinite study. **Thermochimica Acta**, 408, p.103-113, 2003.