

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola Politécnica

2
F.

Gustavo Estevam Gimenes

**SINTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS DE MAGNÉSIO PARA A
FABRICAÇÃO DE CERÂMICOS TRANSPARENTES**

São Paulo
2014

Gustavo Estevam Gimenes

**SINTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS DE MAGNÉSIO PARA A FABRICAÇÃO DE
CERÂMICOS TRANSPARENTES**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2014

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800007630

JF-2014
G 421 5
H-2014 V
2675102

Catálogo-na-publicação

Gimenes, Gustavo Estevam

Sinterização de espinélio de magnésio para a fabricação de cerâmicos transparentes / G.E. Gimenes. -- São Paulo, 2014. 55 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Sinterização 2.Refratários 3.Materiais cerâmicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

RESUMO

O espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) apresenta baixa densidade, alta dureza, resistência mecânica, estabilidade térmica e química e transparência do ultravioleta próximo ao infravermelho médio, assim tendo aplicações extremas como vidros balísticos. A transparência e outras propriedades deste material dependem de um processamento cerâmico adequado, que inclui a morfologia e composição da matéria-prima, o uso de aditivos e as condições de sinterização. Neste trabalho, investigou-se as características do pó e a sinterização de MgAl_2O_4 obtidos por precipitação, pelo método de Pechini (dopado com 5% em mol de CaO e ZrO_2 e sem aditivos) e por *Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Pastilhas destes pós foram sinterizadas em um forno a 1400°C durante 4h, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e em um forno tubular a 1300°C durante 1h em condições isotérmicas. As amostras verdes e sinterizadas tiveram suas densidades determinadas e suas superfícies de fratura observadas por microscopia eletrônica de varredura. O pó precipitado e calcinado a 1000°C apresentou uma maior sinterabilidade comparado ao calcinado a 800°C . As amostras dopadas com cálcio e zircônio obtidas pelo método de Pechini apresentaram tamanhos de aglomerados menores que o MgAl_2O_4 puro. A adição de zircônio, apesar de formar aglomerados de maior coesão e pastilhas de baixa densidade a verde, resultou em densidades próximas às outras obtidas por esse método. Todas as amostras apresentaram também fraturas ao longo de suas espessuras. A síntese por *Ultrasonic Spray Pyrolysis* resulta em aglomerados em forma de casca esférica e de grande coesão interna, dificultando a prensagem de pastilhas e resultando em grãos poligonais com porosidades abertas na sinterização convencional e baixas densidades na sinterização isotérmica.

ABSTRACT

Magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) exhibits low density, high hardness and strength, thermal and chemical stability, as well as excellent transparency in the visible- and IR-wavelength ranges, having extreme applications such as transparent armor. Transparency and other properties come from an adequate ceramic processing, including powder morphology and composition, additives and sintering parameters. This work investigated powder characteristics and sintering behavior of MgAl_2O_4 by precipitation, by the Pechini method (with 5%mol CaO and ZrO_2 and without additives) and by Ultrasonic Spray Pyrolysis. The material was sintered in a box furnace at 1400°C for 4h, with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and in a tubular furnace at 1300°C for 1 h in isothermal conditions. Green and sintered densities were measured and the fracture surface of the samples was observed by scanning electron microscopy. Powders obtained by precipitation and calcination at 1000°C had a higher sinterability compared to those calcined at 800°C . The good sinterability of this powder was also visible during isothermal sintering. Samples obtained by the Pechini method containing calcium and zirconium presented smaller particle sizes than pure MgAl_2O_4 . The addition of zirconium, while forming harder agglomerates and lower green densities, resulted in sintered densities close to the other Pechini samples and presented the same fractures along their thickness. Synthesis by Ultrasonic Spray Pyrolysis resulted in spherical, shell-shaped agglomerates with large internal cohesion, which complicates pressing and results in polygonal grains with open porosities after conventional sintering and very low densification after isothermal sintering.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas e ópticas do espinélio de aluminato de magnésio denso.....	4
Tabela 2: Coeficientes de difusão experimentais ($D = D_0 \exp(-Q/kBT)$) para íons no $MgAl_2O_4$ ¹⁰	11
Tabela 3: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 8	28
Tabela 4: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 9	29
Tabela 5: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 10	30
Tabela 6: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 11	31
Tabela 7: Alguns parâmetros das Distribuições de Tamanho de Partículas da Figura 12	32
Tabela 8: Composição química dos pós CP800, CP1000 e SP (em %mol dos elementos analisados).....	33
Tabela 9: Densidades médias de pastilhas preparadas com os diferentes pós produzidos pelo Método de Pechini, a verde e sinterizadas.....	37
Tabela 10: Densidade a verde e sinterizada de pastilhas preparadas com os pós CP800, CP800F, CP1000 e SP	37
Tabela 11: Densidades de pastilhas preparadas com os pós SP e CP1000, a verde e sinterizadas por Sinterização isotérmica a 1300°C por 1h	38
Tabela 12: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 19 12.....	39
Tabela 13: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 13	40
Tabela 14: Densidades e tamanho de grão médio das amostras de pós produzidos pelo Método de Pechini	42
Tabela 15: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 18	44
Tabela 16: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 19	45
Tabela 17: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 20	45
Tabela 18: Recapitulativo dos resultados de densidades e tamanho de grão médio.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Célula unitária do espinélio de aluminato de magnésio; b) Diagrama de fases do sistema $MgO-Al_2O_3$, indicando o campo da fase espinélio em vermelho ¹ . .	3
Figura 2: a) Distribuição do Tamanho de Partículas (obtida por °C e Microscopia Eletrônica de Transmissão) de pós obtidos por precipitação e calcinação a 800°C e 900°C e pelo Método de Pechini; b) Densidade relativa de pastilhas sintetizadas isotermicamente a 1300°C[13]	6
Figura 3: Superfície de fratura de uma pastilha feita de $MgAl_2O_4$ obtido por FSP, sinterizado sem pressão a 1400°C+80h HIP 1700°C[17]	8
Figura 4: Mecanismos de sinterização em um arranjo de três partículas: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica de átomos da superfície; (3) evaporação/condensação; (4) difusão nos contornos de grão; (5) difusão volumétrica de átomos de contornos de grão; (6) fluxo viscoso ¹⁸	10
Figura 5: a) Diagrama de Brouwer do espinélio de magnésio, mostrando a variação da concentração de defeitos em função da estequiometria[24]; b) Mobilidade do contorno de grão em função da estequiometria, tal qual achada por Chiang e Kingery ²³ e Uematsu <i>et al.</i> ²⁸	12
Figura 6: Cinética de sinterização sem pressão de amostras de $MgO.xAl_2O_3$ a 1600°C ²⁹	19
Figura 7: Esquema do equipamento de síntese por nebulização (<i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>) ⁴⁶	24
Figura 8: Distribuição de tamanho de partículas para o pó precipitado e calcinado a 800°C antes e após moagem	28
Figura 9: Distribuição de tamanho de partículas para o pó precipitado e calcinado a 800°C após moagem e centrifugação a 4000 RPM (após moagem) e posterior centrifugação a 10000 RPM (Fração Fina)	29
Figura 10: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini antes da moagem	30
Figura 11: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini após moagem	31
Figura 12: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini e por precipitação e calcinação a 800°C (ambos após moagem) e por <i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i> (USP)	32
Figura 13: Difratoograma dos pós CP800 e CP1000	33
Figura 14: Difratoograma do pó SP	34
Figura 15: Espectros DRIFT dos pós CP800 e CP1000	34
Figura 16: Espectro de transmissão de infravermelho dos pós CP800 e CP1000 ...	35
Figura 17: Espectros DRIFT do pó SP	35
Figura 18: Espectro de transmissão de infravermelho do pó SP	36
Figura 19: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó CP800, sinterizados a 1350°C (esquerda) e 1400°C (direita)	39
Figura 20: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó CP1000, a verde (esquerda) e sinterizado a 1400°C (direita)	40

Figura 21: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó P0, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita).....	41
Figura 22: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó PZr, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita).....	42
Figura 23: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó PCa, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita).....	42
Figura 24: MEV da pastilha preparada com o pó SP sinterizada a 1400°C, aumento de 38x, mostrando seu aspecto macroscópico.....	43
Figura 25: MEV das superfícies de fratura da pastilha preparada com o pó SP, a verde (esquerda) e sinterizada a 1400°C (direita)	43
Figura 26: MEV das superfícies de fratura das pastilhas obtidas do pó CP1000, a verde (esquerda) e sinterizado por Sinterização isotérmica a 1300°C	44
Figura 27: MEV das superfícies de fratura das pastilhas obtidas do pó SP, a verde (esquerda) e sinterizado por Sinterização isotérmica a 1300°C	45
Figura 28: MEV das superfícies de fratura da pastilha obtida do pó SP sinterizada por Sinterização isotérmica a 1300°C por 1h, mostrando a presença de semiesferas ocas (apontadas pelas setas à esquerda e em detalhes à direita).....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPUSP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

LPC: Laboratório de Processos Cerâmicos da EPUSP

UV: Ultravioleta

IR: Infravermelho

PS: Sinterização sem pressão

HP: Prensagem a Quente

HIP: Prensagem Isostática a Quente

FAST: *Field Assisted Sintering*

SPS: *Spark Plasma Sintering*

USP: *Ultrasonic Spray Pyrolysis*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

LCT-EPUSP: Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

CCTM-IPEN: Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CP800: MgAl_2O_4 preparado por precipitação e calcinação a 800°C por 4h, com aquecimento de 2°C/min, moagem em suspensão aquosa e centrifugação a 4000 RPM

CP800F: MgAl_2O_4 preparado pela ultracentrifugação a 10000 RPM da fração da amostra CP800 restante em suspensão após centrifugação

CP1000: MgAl_2O_4 preparado por precipitação e calcinação a 1000°C por 4h, com aquecimento de 2°C/min, moagem em suspensão aquosa e centrifugação a 4000 RPM

P0: MgAl_2O_4 preparado pelo método de Pechini, sem aditivos

PZr: MgAl_2O_4 preparado pelo método de Pechini, contendo 5% (em mols) de Zr como aditivo

PCa: MgAl_2O_4 preparado pelo método de Pechini, contendo 5% (em mols) de Ca como aditivo

SP: MgAl_2O_4 preparado por *Ultrasonic Spray Pyrolysis*

DRIFT: *Diffuse Reflectance Infrared-Fourier Transform*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Espinélios de aluminato de magnésio	2
2.1.1. Estrutura e propriedades	2
2.1.2. Matérias-Primas	5
2.2. Sinterização	8
2.2.1. Aspectos Gerais.....	8
2.2.2. Sinterização do $MgAl_2O_4$	10
2.2.2.1. Mecanismos de densificação e crescimento de grão	10
2.2.2.2. Efeito de impurezas	14
2.2.2.3. Uso de Aditivos.....	15
2.3. Fabricação de aluminatos de magnésio transparentes.....	17
2.3.1. Aspecto a verde	17
2.3.2. Sinterização sem Pressão.....	18
2.3.3. Prensagem a Quente e Isostática a Quente	19
2.3.4. <i>Spark Plasma Sintering</i>	20
3. OBJETIVOS	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. Materiais utilizados e metodologia de síntese de pós.....	22
4.1.1. Precipitação	22
4.1.2. Pechini	23
4.1.3. Síntese por nebulização (<i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>).....	23
4.2. Granulometria	24
4.3. Sinterização	24
4.4. Densidade.....	25
4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
4.6. Determinação do Tamanho de Grão	26
4.7. Fluorescência de raios-X.....	26
4.8. Difração de Raios-X	26
4.9. Espectroscopia de Infravermelho	27
4.9.1. DRIFT	27
4.9.2. Transmissão	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1. Caracterização dos pós.....	28

5.1.1.	Granulometria	28
5.1.2.	Composição química por fluorescência	33
5.1.3.	Difração de raios-X	33
5.1.4.	Absorção de Infravermelho	34
5.2.	Sinterização e determinação da densidade	36
5.2.1.	Temperaturas de sinterização	36
5.2.2.	Pechini	36
5.2.2.1.	Precipitação e <i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>	37
5.2.3.	Sinterização Isotérmica-	38
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura e determinação de tamanho de grão	39
5.3.1.	Precipitação	39
5.3.2.	Pechini	41
5.3.3.	<i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>	43
5.3.4.	Sinterização isotérmica	44
5.4.	Recapitulativo dos resultados e discussão	46
6.	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho insere-se no contexto do projeto *Ciência e processamento de aluminato de magnésio nanocristalino com alta estabilidade para aplicações em ambientes extremos* coordenado pelos Prof. Douglas Gouvêa (Escola Politécnica - Universidade de São Paulo) e pelo Prof. Ricardo H. R. Castro (Universidade da Califórnia, Davis, Estados Unidos). O aluminato de magnésio apresenta uma combinação interessante de baixa densidade, alta dureza, resistência mecânica, estabilidade térmica e química e, quando totalmente densificado, transparência do ultravioleta próximo ao infravermelho médio, justificando seu uso em aplicações militares como vidros balísticos [1, 2].

O objetivo do programa é assim viabilizar a fabricação de aluminato de magnésio denso, transparente e nanocristalino com alta estabilidade à temperatura e à alta energia de impacto, por meio do maior domínio da teoria de estabilização de materiais nanocristalinos e do efeito de aditivos em seus contornos de grão.

O presente Trabalho de Formatura concentra-se na caracterização, compactação e sinterização de pós de aluminato de magnésio obtidos por diferentes rotas (precipitação, método de Pechini e *Ultrasonic Spray Pyrolysis*). Os efeitos das morfologias, distribuições de tamanho e de aditivos nas densidades e microestruturas a verde e sinterizadas sem pressão de pastilhas foram comparados, visando à obtenção de amostras densas e sem defeitos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Espinélios de aluminato de magnésio

2.1.1. Estrutura e propriedades

Materiais transparentes convencionais incluem principalmente vidros e polímeros, amplamente utilizados no dia-a-dia. Porém, tais materiais normalmente possuem uma resistência mecânica relativamente pequena e baixas estabilidades químicas e térmicas. Além disso, os materiais usuais possuem uma forte absorção no infravermelho[3]. Como resultado, existe um grande interesse na fabricação de materiais cerâmicos policristalinos transparentes, sobretudo nas indústrias aeroespaciais e de defesa, onde essas necessidades encontram-se combinadas.

O fator mais significativo para a transparência de cerâmicas é a porosidade, tendo os poros propriedades ópticas radicalmente diferentes do meio e assim sendo centros de reflexão e refração da luz. Os poros podem ser intragranulares, dificultando seu desaparecimento durante a densificação, ou intergranulares, servindo como sumidouros de lacunas e sendo mais facilmente elimináveis. Outro fator relevante são os contornos de grão que, se apresentarem propriedades dramaticamente diferentes do grão, tornam-se centros de dispersão. A presença de uma segunda fase e de impurezas nos contornos é normalmente a principal causa de tal diferença. Finalmente, a estrutura cristalina determina em parte a opacidade ou não de uma cerâmica, sendo anisotropias ópticas uma fonte adicional de espalhamento no trajeto da luz[3].

Espinélios de aluminato de magnésio policristalinos (MgAl_2O_4) transparentes sintéticos são conhecidos desde o final dos anos 1950 e tem sua fabricação e uso comercial prospectado por empresas (sob o financiamento do Exército Americano) com o *General Electric*, *AVCO*, *Westinghouse* e *Coors Porcelain Company*, esta última tendo o maior sucesso comercial nos anos 80 desenvolvendo domos transparentes ao infravermelho para mísseis. Com a diminuição do interesse nessa aplicação, o trabalho da empresa foi transferido em 1990 para *Alpha Optical Systems*, dissolvida três anos depois. Na última década, o interesse de espinélios vem crescendo novamente, sobretudo como materiais para armaduras balísticas transparentes, sendo explorados por empresas como *TA&T*, *Surmet* e *MER* [4, 5].

O espinélio batiza o grupo de minerais de fórmula $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, de estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial $Fd3m$, N°227 na *International Tables for Crystallography* [6]) na qual os ânions estão arranjados em um subrede cúbica de corpo centrada. A célula unitária possui 32 ânions e 24 cátions, estes ocupando 8 de 64 interstícios tetraédricos e 16 dos 32 interstícios octaédricos da célula. O parâmetro de rede varia de 0,8797 a 0,8808 nm [1], dependendo da presença de cátions divalentes e trivalentes ocupando os sítios intersticiais vagos. A estrutura da célula unitária do $MgAl_2O_4$ é mostrada na Figura 1a.

A fase espinélio no sistema $MgO-Al_2O_3$ (mostrado na Figura 1b) é estável em um grande intervalo de composições, de um leve excesso de magnésia até estequiometrias ricas em alumina ($MgO-Al_2O_3$, $0,6 \leq n \leq 9,1$) [1], se formando em temperaturas de até $1600^\circ C$ e apresentando um ponto de fusão congruente a $2135^\circ C$ [2, 7]. Além disso, a pressão de vapor do MgO no sistema é até três ordens de grandeza superior a do Al_2O_3 , sobretudo a altas temperaturas e a pequenas pressões parciais de oxigênio, resultando em perdas de Mg/MgO e estequiometria variável durante a sinterização (como será detalhado na seção 2.2.2.1).

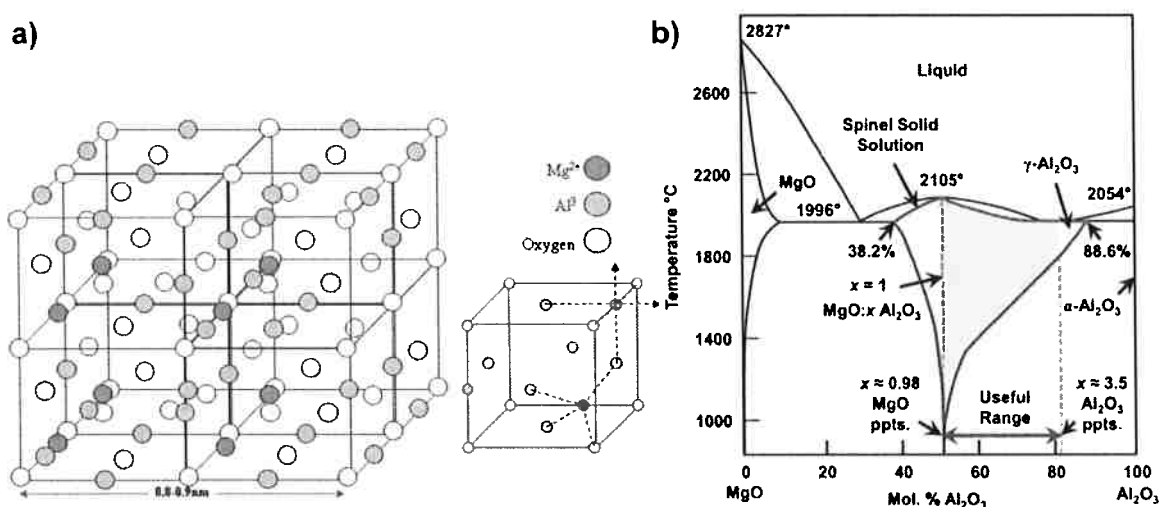


Figura 1: a) Célula unitária do espinélio de aluminato de magnésio; b) Diagrama de fases do sistema $MgO-Al_2O_3$, indicando o campo da fase espinélio em vermelho [1].

Graças à sua estrutura cúbica, o espinélio é opticamente anisotrópico, importante para a transparência do material processado. Além disso, o $MgAl_2O_4$ denso apresenta uma faixa de transparência do ultravioleta ao infravermelho médio ($0,2-6,5 \mu m$) com um limite intrínseco de transmitância de 87%, tendo uma transmitância maior que a safira e o AlON na faixa de $4,5$ a $5,5 \mu m$ [8]. Combinado a isso, outras

propriedades típicas como a baixa densidade, alta dureza, resistência e estabilidade térmica explicam o interesse pelo material ao longo das décadas. Algumas das características usuais do espinélio de magnésio encontradas na literatura são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades mecânicas e ópticas do espinélio de aluminato de magnésio denso

Densidade [9]	3,580 g.cm ⁻³
Ponto de fusão [9]	2105°C-2135°C
Módulo de Young [8]	277 GPa
Dureza Vickers (2,5, 5 e 10 kg) [1]	12-16,8
Resistência à flexão [8]	70-100 MPa
Resistência à fratura [8]	1,72 ± 0,06 MPa.m ^{-1/2}
Calor específico a 25°C[7]	0,815 J/gK
Condutividade térmica (a 25°C) [8]	25 W/mK
Coefficiente de expansão térmica (25°C-1000°C) [7]	8,41.10 ⁻⁶ .K ⁻¹
Índice de refração (λ=0,5 μm) [8]	1,723
Transmitância típica no visível [8]	75-80%

2.1.2. Matérias-Primas

As propriedades do espinélio não dependerão somente dos aditivos e dos parâmetros da sinterização, mas também das características da matéria-prima utilizada, sobretudo sua granulometria, estequiometria e presença de contaminantes. Portanto, os métodos de sínteses dos pós de aluminato de magnésio são pertinentes a qualquer estudo sobre a fabricação de peças densas a partir deles.

Um método amplamente utilizado para a síntese de MgAl_2O_4 é a reação em estado sólido entre alumina e magnésia de alta pureza a uma temperatura entre 1450°C (para uma matéria-prima submicrométrica) e 1600°C (para reagentes maiores). Normalmente, devido à expansão volumétrica entre 5% e 8% sofrida durante a reação, o produto não se encontra completamente transformado, requerendo uma calcinação adicional para isso. O pó resultante possui uma grande distribuição de tamanho, assim passando por uma moagem antes de seu uso [3].

Mais recentemente, processos de síntese alternativos por via química e temperaturas mais baixas foram desenvolvidos. Em geral, tais processos originam um pó de maior homogeneidade química, controle da estequiometria e sinterabilidade comparados aos pós obtidos por reações no estado sólido. Entre tais processos, encontram-se métodos sol-gel com alcóxidos ou sais inorgânicos, *spray-drying*, *freeze drying*, combustão, precipitação de hidróxidos, método de Pechini e *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP). Essas três últimas técnicas serão utilizadas para a fabricação dos pós deste trabalho e, portanto, serão mais bem detalhadas.

A precipitação é uma técnica amplamente utilizada na fabricação comercial de pós [10]. Nela, dois sais solúveis de alumínio e magnésio são dissolvidos em água destilada. Com uma mudança de pH ou a introdução de uma solução precipitante, a solubilidade dos componentes diminui e uma fase precursora de MgAl_2O_4 é precipitada, lavada para a eliminação de ânions dos precursores, filtrada e calcinada antes de uma moagem final. Porém, a remoção completa das impurezas é complicada e elas tendem a permanecer nos contornos de grão após a sinterização, aumentando o espalhamento óptico.

Diferentemente da precipitação, o método de Pechini baseia-se na pirólise calcinação de um precursor polimérico [11, 12]. Sais de magnésio e alumínio são distribuídos em uma solução de agentes quelantes e de polimerização, como o ácido

cítrico e o etileno glicol. Uma reação de polimerização entre os dois cria uma rede reticulada com os íons metálicos de interesse, que forma um precursor amorfo após queima a 400°C e, com uma calcinação acima da temperatura de cristalização, nucleia os grãos de MgAl_2O_4 . Este método também permite a formação de boas quantidades de pó, podendo gerar complexos estáveis com diversos metais em uma grande faixa de pH e com estequiometria melhor controlada que durante a precipitação, porém necessitando mais calcinações durante o processamento e tendo o risco de contaminação por carbonatos (devido aos precursores orgânicos) e de forte aglomeração[12].

Rufner et al.[12] comparou a morfologia e o comportamento durante sinterização isotérmica a 1300°C de pós sinterizados por estes dois últimos métodos (Figura 2). A calcinação a maiores temperaturas do pó precipitado levou a um aumento do tamanho médio de partículas. A sinterização posterior do material mais fino apresentou uma densificação muito elevada, indicando a excelente quebra de possíveis aglomerados. Já as amostras preparadas por Pechini apresentaram tamanhos de partículas menos uniformes e foram pouco densificadas devido à resistência de seus aglomerados e a presença de carbonatos residuais.

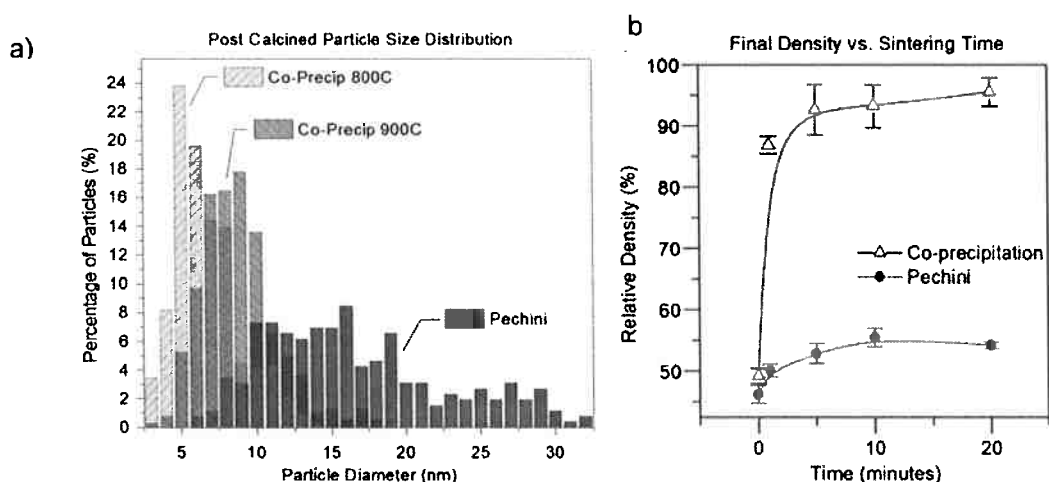


Figura 2: a) Distribuição do Tamanho de Partículas (obtida por °C e Microscopia Eletrônica de Transmissão) de pós obtidos por precipitação e calcinação a 800°C e 900°C e pelo Método de Pechini; b) Densidade relativa de pastilhas sintetizadas isotermicamente a 1300°C[13]

Um conjunto de técnicas mais recente para a fabricação de pós nanométricos é consiste no transporte de gotículas de uma solução precursora a uma região aquecida, responsável pela evaporação da fração aquosa e pela decomposição do precursor em partículas do material de interesse [13]. As gotículas podem ser

produzidas por bicos pneumáticos, o que é denominado *Spray Pyrolysis*, ou por nebulizadores ultrassônicos, recebendo o nome de *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP)[13].

Entre as vantagens destes métodos, estão a capacidade de produzir partículas de um tamanho submicrométrica, esféricas e com um alto controle da composição em um processo contínuo.

A microestrutura dos pós produzidos desta forma dependerá de diversas características das soluções, como a concentração dos reagentes e a solubilidade dos produtos, e do processo, como tamanho das gotas e tempos de evaporação e permanência no forno [13, 14]. A difusão de solutos ao interior da gota durante a secagem leva a aglomerados esféricos sólidos, caso contrário levando à sua precipitação na parte externa da gota, formando uma casca. Esta pode ser permeável ao líquido evaporado em seu interior, formando uma partícula final oca, ou impermeável, levando à um aumento de sua pressão interna e sua quebra. Além disso, uma sinterização das partículas nos aglomerados pode ocorrer, aumentando sua dureza e assim dificultando a prensagem destes pós e a densificação final da amostra [15].

O uso de *Spray Pyrolysis* na fabricação de pós de espinélio de magnésio foi explorado na literatura por Goldstein *et al.* [16]. Os pós utilizados apresentavam aglomerados de fácil quebra segundo o fabricante, com tamanhos de entre 0,2 e 1,5 μm , tamanho médio de 0,84 μm . Após uma compactação de 200 MPa (com uma densidade a verde de 1,85 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 51,6% da teórica), as amostras foram pré-sinterizadas em condições atmosféricas a diferentes temperaturas e tempos e sinterizadas por HIP a 1500°C e a 1700°C para promover sua densificação total e sua transparência. A pré-sinterização a 1400°C e 4h de duração levou a uma densificação de 89% da teórica; com o aumento do tempo a 24h, 99% foi atingido. Temperaturas de 1580°C e 1650°C já promoveram a densificação quase total em 2h. Após a prensagem a quente, as pastilhas densificadas na etapa anterior apresentaram transmitâncias a 635 nm de 70% (para HIP a 1500°C, cuja superfície de fratura tem o aspecto da Figura 3) e 80% (1700°C).

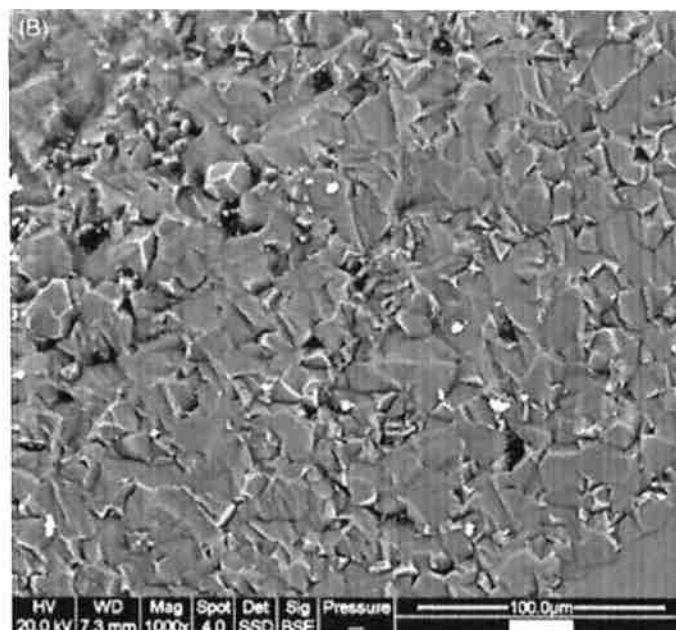


Figura 3: Superfície de fratura de uma pastilha feita de MgAl_2O_4 obtido por FSP, sinterizado sem pressão a $1400^\circ\text{C}+80\text{h}$ HIP 1700°C [17]

2.2. Sinterização

2.2.1. Aspectos Gerais

A sinterização é o processo de formação de uma massa sólida a partir de um material particulado, promovida pela aplicação de calor ou de pressão sem a fusão das partículas. A consolidação se dá pela ligação de partículas inicialmente em contato, meio de difusão acompanhada por crescimento de grão, diminuição de porosidade e aumento de densidade[17].

A força motriz para a sinterização é a diminuição do excesso de energia livre superficial, sendo um mecanismo para o transporte de massa e fonte de energia para ativá-lo também necessária[18]. Essa diminuição pode ocorrer pela redução da área superficial total devido ao aumento do tamanho médio das partículas ou eliminação das interfaces sólido/vapor e pela criação de interfaces sólido/sólido na área de contorno de grãos, que consequentemente crescem em paralelo à densificação [19, 20].

Pode-se dividir didaticamente o processo de sinterização no estado sólido em três estágios[17]. No estágio inicial, ligações nas regiões de contato das partículas do material a verde aparecem, aumentando até a formação de um pescoço. Com o avanço do processo, os poros diminuem, reduzindo a taxa de sinterização e tornando-

a sensível à morfologia do contorno de grão. No estágio intermediário, a estrutura dos poros é suavizada, formando uma estrutura de poros cilíndricos interconectados. No final deste estágio, um crescimento de grão exagerado pode ocorrer, provocando porosidades isoladas. O estágio final corresponde à contração lenta dos poros isolados e fechados por meio da difusão de lacunas para o contorno de grão. Neste estágio, o crescimento rápido dos grãos e a separação dos poros de seus contornos prejudicam a densificação do material [21].

Já quando existe uma fase líquida entre as partículas, a sinterização pode ser dividida em rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização em estado sólido[20]. O rearranjo de partículas é ocasionado pelo preenchimento dos poros com a fase líquida. Nos pontos de contato entre as partículas, há um aumento de potencial químico dos átomos em relação às áreas sem contato. Esta condição favorece a dissolução de átomos nos pontos em contato e sua reprecipitação longe desta área, ocorrendo assim o segundo estágio, com contração e densificação da peça. Ao final deste estágio, forma-se um esqueleto rígido e inicia-se a sinterização em estado sólido, resultando em grande diminuição das taxas de contração e densificação[20].

Na presença do potencial termodinâmico, a velocidade de densificação em cada etapa será determinada pela cinética e pelos mecanismos de transporte de massa ao pescoço entre as partículas. Os possíveis mecanismos são mostrados na Figura 4: difusão superficial, difusão volumétrica de átomos da superfície e evaporação/condensação (de átomos originados da superfície das partículas), difusão nos contornos de grão e difusão volumétrica de átomos de contornos de grão, e fluxo viscoso (de átomos saídos de discordâncias[18]. Os mecanismos envolvendo a saída de átomos dos contornos de grãos ou do volume são responsáveis pela eliminação de poros e densificação, por levar à aproximação dos centros das partículas (e não seu alongamento)[18].

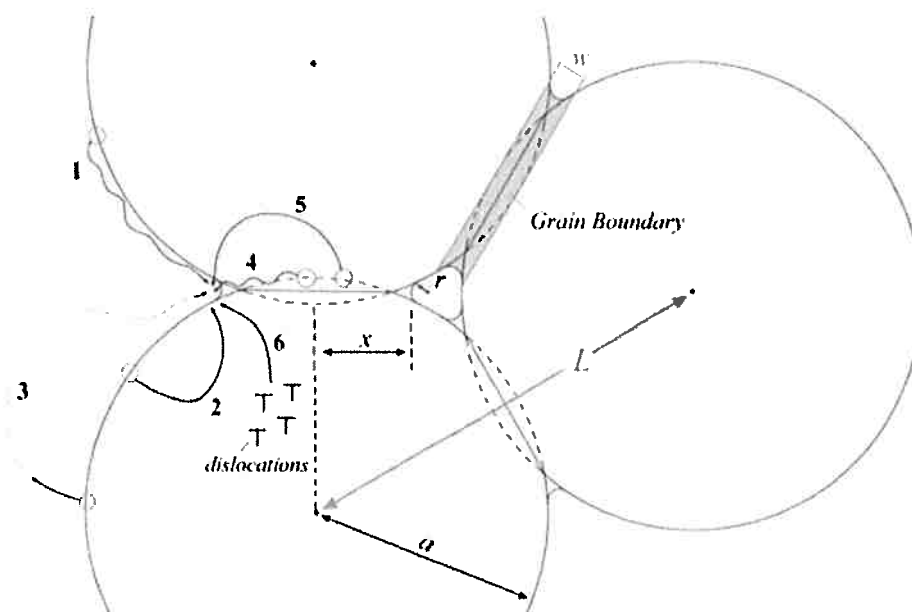


Figura 4: Mecanismos de sinterização em um arranjo de três partículas: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica de átomos da superfície; (3) evaporação/condensação; (4) difusão nos contornos de grão; (5) difusão volumétrica de átomos de contornos de grão; (6) fluxo viscoso[18]

2.2.2. Sinterização do MgAl_2O_4

A sinterização do espinélio é inerentemente difícil devido à baixa difusividade volumétrica do oxigênio (que requer altas temperaturas de sinterização), a volatilidade de Mg/MgO (que provoca variações de estequiometria), a tendência ao crescimento de grão e a sensibilidade do sistema a impurezas, aditivos, parâmetros de processamentos e tamanho a verde. Estas questões são aqui abordadas, inicialmente recapitulando tratando dos mecanismos básicos envolvidos na densificação, como defeitos cristalinos e a estequiometria, para depois abordar seu impacto e o efeito de impurezas e contornos de grão. Aspectos mais específicos dos principais processos de fabricação (como a sinterização sem pressão) serão tratados na seção 2.3.

2.2.2.1. Mecanismos de densificação e crescimento de grão

Como um sistema cerâmico que não possui fase vítrea, o comportamento do MgAl_2O_4 na sinterização depende da difusividade de seus íons, do aumento da concentração de lacunas e, portanto, em aumentos da taxa de difusão, devido a não-estequiometrias [10].

A densificação será limitada pelos ânions O^{2-} que, como mostra a tabela abaixo, apresenta uma difusividade pelo menos três ordens de magnitude menor que o alumínio e o magnésio. Essa difusividade determinará a proporção entre a taxa densificação e o crescimento de grão, este último indesejável por diminuir a força

motriz da densificação no primeiro estágio da sinterização e um maior tamanho de grão final.

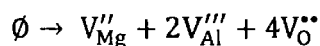
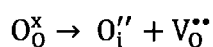
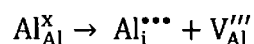
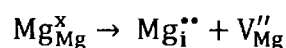
Tabela 2: Coeficientes de difusão experimentais ($D = D_0 \exp(-\frac{Q}{k_B T})$) para íons no $MgAl_2O_4$ [10]

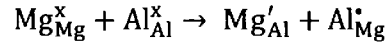
Elemento	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	Faixa de temperatura (K)	Referência
Al	$2,2 \cdot 10^{-2}$	292	1703-2013	[22]
Al	$1,63 \cdot 10^{-2}$	250	-	[23]
²⁸ Mg	$2 \cdot 10^{-2}$	360,5	1173-1673	[24]
¹⁸ O	$8,9 \cdot 10^{-5}$	440	1703-2013	[25]
¹⁸ O	$3,8 \cdot 10^{-6}$	384,1	1583-1967	[25]
¹⁸ O	$1,06 \cdot 10^{-6}$	415	1625-1925	[26]

A Tabela 2 resume alguns resultados de difusividade e energia de ativação de defeitos. Nela, vemos que o Mg^{2+} apresenta a maior difusividade, ligeiramente maior que a do Al^{3+} (por este possuir maior carga e tender a atrair ânions adjacentes) [10].

A difusividade do O^{2-} é três ou quatro ordens de magnitude mais baixa que a dos cátions, como esperado para o maior íon da estrutura. Pela relativa proximidade entre as energias de ativação, se esperaria que a difusão volumétrica do oxigênio fosse a etapa controladora [1]. Porém, estudos indicam que a difusividade do O^{2-} em policristais é pelo menos uma ordem de grandeza superior a do monocrystal sugerindo que sua difusão superficial seja limitante [7, 27].

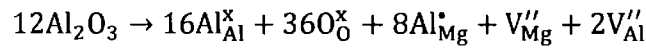
Uma vasta gama de defeitos pontuais existe no sistema do $MgAl_2O_4$, sendo afetados pela estequiometria, impurezas, aditivos, pressão aplicada, temperatura e atmosfera de sinterização, por sua vez influenciando fortemente na difusividade e, portanto, na densificação e no crescimento de grão [1][2]. Tipicamente, a carga de tais defeitos é compensada ionicamente, com intersticiais e defeitos aniônicos menos favorecidos que defeitos de Schottky devido à deformação da subrede aniônica compacta. Alguns defeitos intrínsecos do espinélio, expressos em notação Kröger-Vink, são [4]:



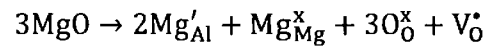


Este último defeito é uma inversão catiônica, defeito predominante no espinélio (induzido pelo aquecimento a altas temperaturas) e que afeta o caminho de difusão das espécies e o equilíbrio de outros defeitos [1].

A formação de defeitos extrínsecos é dependente de não-estequiometrias decorrentes da síntese ou da volatilização de Mg/MgO. Com o excesso de Al_2O_3 , íons Al^{3+} podem ocupar os sítios tetraédricos vazios e depois criando o defeito substitucional $\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet}$: a compensação de carga pode ser feita por lacunas de oxigênio ou magnésio na reação geral [4]:



Já para excessos de MgO, a solubilidade sólida é comparativamente elevada e, com a predominância de defeitos de Schottky energeticamente mais favoráveis, a reação principal de formação de defeitos torna-se:



Além disso, a reação de sublimação do MgO pode ser escrita como [1]:

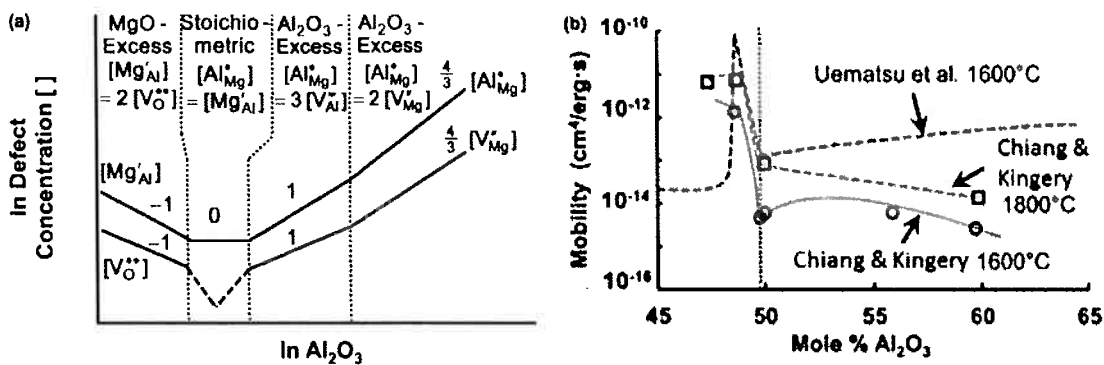
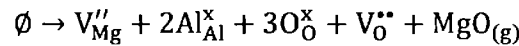


Figura 5: a) Diagrama de Brouwer do espinélio de magnésio, mostrando a variação da concentração de defeitos em função da estequiometria[24]; b) Mobilidade do contorno de grão em função da estequiometria, tal qual achada por Chiang e Kingery [23] e Uematsu et al. [28]

A variação da concentração de defeitos em função da estequiometria (apresentado no diagrama de Brouwer da Figura 5a) terá um impacto no comportamento de densificação e crescimento de grão (Figura 5b). Ting et al. [29]

estudou tal efeito em peças de diferente estequiometria sinterizadas sem pressão a 1300°C. O grau de não-estequiometria influenciou fortemente a cinética da sinterização, sendo o excesso de MgO responsável por maiores taxas de densificação e aspectos finais. Comparativamente, o excesso de Al_2O_3 diminui a concentração de $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, o que sugere que a presença de lacunas de oxigênio promove a difusão volumétrica desse elemento.

A mobilidade do contorno de grão e o crescimento de grão são parâmetros relacionados. O crescimento de grão ocorre, sobretudo, em superfícies onde a volatilização do magnésio foi maior, provocando gradientes de estequiometria no interior dos grãos, que podem ser exacerbados por altas temperaturas (>1300°C), atmosferas de baixa pressão parcial de O_2 ou redutoras e presença de LiF [1].

Mesmo com maior mobilidade, composições ricas em MgO apresentam menores grãos, provavelmente pelo arraste de precipitados. Porém, pequenos tamanhos de grão são também observados em composições estequiométricas. As medidas experimentais da mobilidade de contorno de grãos estão em desacordo: Chiang e Kingery [23] observaram um aumento de duas a três ordens de grandeza com o excesso de MgO e mobilidades decrescentes com o aumento do teor de Al_2O_3 ; já Uematsu *et al.* [28] reportaram um aumento inicial seguido por diminuição da mobilidade com o aumento de MgO e uma mobilidade estritamente crescente com o aumento de Al_2O_3 . Tal diferença é possivelmente devido a pequenas variações das condições de sinterização em atmosfera redutora.

Por sua influência na difusividade iônica, defeitos e não-estequiometrias terão um papel essencial também na densificação final do MgAl_2O_4 . Os parâmetros que determinam uma densificação máxima minimizando o tamanho de grão são a mobilidade de contorno de grão M_b e a mobilidade de poros M_p [10]. Enquanto a redução de poro continua, a influência dos poros no movimento dos contornos de grão aumenta; porém, poros presos no interior de grãos não foram reportados como um problema maior na fabricação de espinélio transparente, o que indica que a condição geral da densificação é que a razão M_b/M_p seja pequena o bastante para permitir remoção de poros antes do aprisionamento de grãos. Espera-se que o M_p do espinélio seja controlado pela difusão em superfície ou por transporte em fase vapor, enquanto o valor intrínseco M_b , como visto anteriormente, seja ligado à concentração de lacunas

e a difusão no contorno de grão, assim fortemente influenciada pela presença de uma fase líquida.

Finalmente, no caso da sinterização sob pressão, o mecanismo da densificação passa de fluência de Nabarro-Herring sob baixas pressões à fluência de discordâncias, com sua cinética sendo determinada respectivamente pela difusão volumétrica do oxigênio e a fluência de discordâncias controlada por saltos [1, 10].

2.2.2.2. Efeito de impurezas

O nível de impurezas tolerável para a fabricação de aluminato de magnésio transparente depende de seu tipo, do tamanho do compactado e do processamento, geralmente sendo necessário o uso de pós 99,99% puros com menos de 500 ppm de impurezas catiônicas e a remoção de voláteis. A eliminação desses últimos depende do bom entendimento de sua volatilização, pois gases adsorvidos, vapor de água, ligantes e dispersantes orgânicos e sulfatos de hidróxido são eliminados em tempos diferentes [1]. Além disso, a remoção é favorecida pela sua distribuição homogênea, certa porosidade aberta a baixas temperaturas, menores taxas de aquecimento e uma maior temperatura de sinterização.

Trabalhos recentes [30, 31] indicam que impurezas tendem a se segregar nos contornos de grão, modificando sua mobilidade e influenciando fortemente em seu crescimento e na eliminação.

Cátions de metais de transição e terras raras afetarão principalmente as propriedades ópticas, sendo deletérios, sobretudo à transmitância na janela do UV [31]. Porém, altas contaminações não são frequentes graças à pureza normalmente obtida durante a fabricação dos pós e a baixa solubilidade de tais íons na rede. Diferente dos metais de transição, o carbono é um contaminante comum, principalmente em peças sinterizadas por prensagem a quente e *Spark Plasma Sintering*.

O carbono parece ser fonte de óxidos gasosos quando sinterizado na presença de oxigênio, que formariam porosidades nos contornos de grão [2]. Além disso, uma parte do carbono oxidado pode se reprecipitar nos contornos, gerando regiões de coloração cinzenta de intensidade variável em caso de sinterização em atmosferas de baixo oxigênio. O enxofre, maior contaminante no caso de pós derivados de sulfeto,

também pode ser liberado como um gás temperaturas acima de 1250°C, formando porosidades e originando coloração, neste caso um amarelo forte [10, 31].

2.2.2.3. Uso de Aditivos

Alguns elementos podem ser adicionados em pequenas quantidades ao MgAl_2O_4 para promover a remoção de impurezas e uma eliminação de poros. Muitos aditivos são usados na literatura para a fabricação de espinélio translúcido ou transparentes, incluindo CaO , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , AlCl_3 , LiF , AlF_3 e NaF [1].

Quanto à influência do CaO , Bratton[32] reportou um aumento gradual na densidade sinterizada e transparência de amostras de espinélio estequiométricos preparados por precipitação com adições entre 0,25% e 1% em massa (0,625%-2,5% em mol) e sinterizados a vácuo em duas etapas, a primeira entre 1500°C e 1600°C por 1h seguida de 1750°C e 1850°C por 16h, propondo como mecanismo a formação de uma fase líquida. Já Ganesh et al.[33] estudaram pós estequiométricos e não estequiométricos sintetizados em estado sólido e sinterizados a 1650°C por 1h. Teores crescentes de CaO levaram a um aumento da densidade sinterizada, com amostras com mais de 0,9% em massa de CaO atingindo densidades acima de 94% da densidade teórica.

O efeito do zircônio foi estudado por Quénard et al.[34]. Pequenas adições de ZrO_2 (de 1% e 5% em massa) ao pó preparado por pirólise com ureia, posteriormente moído e sinterizado a 1500°C por prensagem uniaxial a quente, levaram a um aumento da densidade final e uma ligeira diminuição dos tamanhos de grão. Nota-se que, para valores a partir de 5% em massa de ZrO_2 , uma fase tetragonal começa a se precipitar nos contornos de grão de espinélio. Um resultado semelhante foi observado por Fujita et al.[35], com adições a partir de 1,4% em volume aumentando a sinterabilidade entre 1200°C e 1400°C.

Tsukuma [36] estudou o efeito do B_2O_3 entre 0,05 % e 0,5% (em massa) na fabricação de peças transparentes através de sinterização sem pressão seguida de uma prensagem isostática a quente. A presença do boro foi efetiva no processo, sobretudo para uma adição de 0,15% em massa, reduzindo a temperatura de começo da sinterização a 1300°C e obtendo uma transmitância a 55 nm de 80%.

Em outro estudo, Sarkar *et al.* [37] observaram um efeito benéfico do Cr_2O_3 em até 4% em massa, diminuindo a solubilidade sólida de alumina em excesso e aumentando assim a taxa de densificação de estequiometrias pobres em MgO ; adições maiores apresentaram um efeito deletério. Ganesh *et al.* [38] utilizaram AlCl_3 como aditivo para uma queima em duas etapas utilizando trihidróxido de alumínio e magnésia calcinada como matéria-prima. O AlCl_3 mostrou-se ativo como aditivo de sinterização em pós contendo Al_2O_3 e MgO livres, provavelmente devido à sua natureza higroscópica. Finalmente, Sarkar [39] e Posarac [40] sugerem que o Y_2O_3 pode ser um aditivo eficaz.

Entre os diversos aditivos explorados, o LiF foi amplamente estudado por permitir consistentemente a obtenção de transparência com adição entre 0,25% e 4% em massa, tendo sido usado em grande das aplicações comerciais como agente limpante e de sinterização [5]. Como no caso de outros aditivos, a mistura uniforme do LiF no pó inicial é importante na promoção de um bom desenvolvimento da microestrutura: regiões com excesso de LiF são de difícil remoção e reagem localmente com o espinélio, levando a regiões ricas em MgO precipitado que não sinterizam bem.

LiF puro derrete a 845°C , mas a pressão de vapor já é substancial pouco acima desta temperatura. Espera-se, portanto, que o transporte gasoso seja dominante em sua remoção do sistema, juntamente com o tamanho, geometria e porosidade da peça.

Com o aquecimento contínuo de LiF acima de seu ponto de fusão [1], primeiramente uma fase líquida transiente é formada e molha os grãos de espinélio, para deixar o sistema durante a densificação. A presença do LiF leva a uma diminuição da energia efetiva de ativação da sinterização. Estudos mostram que o LiF forma LiAlO_2 (sobretudo para grandes massas de LiF) e deixa uma fase rica em Mg ou MgO . Uma fase líquida transiente, provavelmente $\text{LiF}:\text{MgF}_2$ é presente em paralelo ao LiAlO_2 . Com o aumento da temperatura, MgF_2 vapor forma-se e reage com LiAlO_2 para nucleares cristais de espinélio e LiF vapor, que deixa o sistema.

Os contornos de grão de espinélio parcialmente sinterizado com LiF não apresentam uma fase intergranular contínua, o que implica que o mecanismo cinético é controlado ou por difusão em estado sólido, ou por uma fase líquida transiente

seguida por difusão em estado sólido após a remoção da fase líquida. Em ambos os casos, a formação de defeitos terá um papel chave e explicarão a melhora da densificação pelo aditivo.

2.3. Fabricação de aluminatos de magnésio transparentes

2.3.1. Aspecto a verde

Como em todo material cerâmico, seu aspecto a verde determinará a atividade da sinterização e deve ter como objetivo a obtenção de uma estrutura de partículas finas e de alta coordenação e homogeneidade química e granulométrica [1]. Um empacotamento ideal de esferas leva a um tamanho médio de poros com 20% do tamanho das partículas; na prática, mesmo condições ótimas de processamento levam a poros com o dobro deste tamanho. Apesar disto, estruturas homogêneas e altamente coordenadas podem ser produzidas com pós nanométricos ultrapuros, permitindo altas densificações sem aditivos e transparência temperaturas até 200°C abaixo do usual.

Pós menores resultam em porosidades a verde de menor tamanho, com pós de diâmetro menor <50-60nm diminuindo a temperatura de sinterização a menos que 1400°C, melhorando as propriedades ópticas e mecânicas. Porém, a maior área de superfície de superfície torna-os mais vulneráveis à aglomeração à adsorção de impurezas, maior reatividade e uma maior dificuldade de dispersão e uniformização de tamanhos [41].

O limite inferior de tamanho de grãos finais usado com prensagem a quente a baixas temperaturas (<1300°C) e pós finos (<500nm) de alta pureza é próximo de 55 nm. Porém, 50-200 ppm de nanoporos restam na prensagem a quente sem aditivos mesmo a 1700°C. O tamanho ótimo das partículas para sinterizações sob HP ou HIP está provavelmente >70-120 nm, com até mesmo tamanhos maiores (>1-10µm) podendo ser desejáveis por terem suas porosidades fechadas a temperaturas mais altas, permitindo a eliminação de impurezas.

Aglomeração é a característica mais prejudicial à granulometria dos pós, por promover a sinterização diferenciada das regiões aglomeradas [1]. Isso leva a maiores poros interaglomerados, tensões internas que podem levar a fraturas e dificuldade de rearranjo de partículas e de eliminação de voláteis durante a consolidação e a sinterização. O problema da aglomeração é mais bem evitado antes

da conformação a verde e pode ser feito por moagem mecânica, ultrassônica ou acústica ou removido por peneiramento. O melhor caso é a formação de aglomerados macios que podem ser quebrados pelas tensões da sinterização. Uma distribuição de tamanhos muito ampla pode também ser negativa, por dificultar o controle do tamanho de poros a verde e seu comportamento durante a sinterização, assim preferindo-se distribuições estreitas que permitem grãos menores e mais homogêneos.

Métodos de consolidação que apresentam os melhores resultados são conformações a partir de suspensões (aquosas ou orgânicas) combinadas a colagem de barbotina ou *gel casting*. Tais métodos exigem uma ótima dispersão de aditivos (adicionados durante a moagem ou o processamento aquoso) e longos ciclos térmicos para a secagem e a remoção de ligantes. Alternativamente, barbotinas de alto carregamento sólido já foram secadas por spray ou congelamento em pós mais fluidos de aglomerados macios, que foram secados e prensados a frio. Mais tradicionalmente, o corpo a verde (sobretudo no caso de formas complexas) é obtido por prensagem isostática a frio ou prensagem uniaxial a frio [42]. Cargas razoavelmente altas (~100-500MPa) são necessárias para obter-se altas densidades a verde, o que pode introduzir gradientes de densidade pela fricção com a prensa.

2.3.2. Sinterização sem Pressão

A sinterização sem pressão foi a técnica inicialmente escolhida nas primeiras aplicações comerciais por RCS Technologies, por requerer um menor custo de equipamentos e poder utilizar ar ou atmosfera redutora. Porém, para que a densificação seja completa, a qualidade do pó deve ser excelente em termos de tamanho, pureza e homogeneidade. A peça verde deve ter uma densidade acima de 50% do teórico, o que exige o uso de ligantes e lubrificantes que devem ser eliminados antes da queima [43] e o processo ter altas temperaturas e tempos de retenção [5].

Ting e Lu[29] sinterizaram espinélios de magnésio em um forno tubular a temperaturas entre 1500 e 1650°C. O pó, de estequiometria variável e obtido por reação em estado sólido e moagem, foi prensado em uma pressão de 50 MPa em pastilhas de 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, atingindo uma densidade de 55% do máximo teórico. A densificação das amostras sinterizadas a 1600°C é mostrada na Figura 6. No caso da amostra estequiométrica ($x=1$), observa-se que sua densidade máxima, em torno de 96%, foi obtida para tempos acima de 4h.

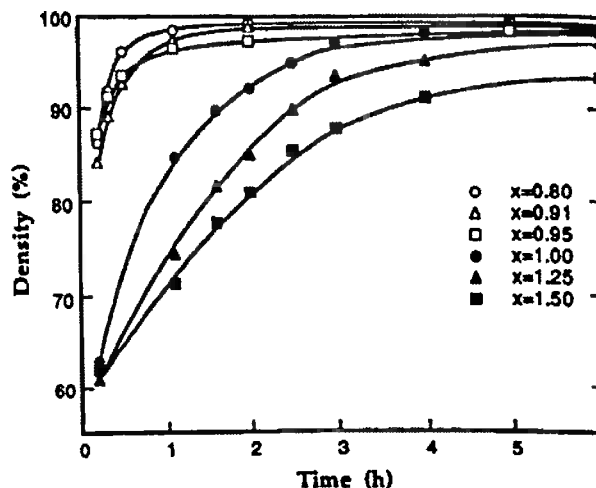


Figura 6: Cinética de sinterização sem pressão de amostras de $\text{MgO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C [29]

2.3.3. Prensagem a Quente e Isostática a Quente

Na prática, apenas amostras de pequenas dimensões apresentam um aspecto final adequado, com cerâmicas maiores apresentando fraturas e opacidades [1]. O espinélio é densificado sob a aplicação de uma pressão em algum momento de seu processamento. A pressão serve como uma força motriz suplementar para o transporte de massa das regiões mais comprimidas nos contatos entre grãos e porosidades às regiões de menor tensão aplicada e pelo fluxo plástico pelo movimento de discordâncias e fluência difusional em discordâncias e contornos de grão (como citado na seção 2.2.2.1).

Dois caminhos principais de fabricação de espinélios transparentes (comercialmente utilizando o LiF como aditivo) são a sinterização sem pressão seguida de prensagem isostática a quente (PS/HIP) e a prensagem a quente seguida de prensagem isostática a quente (HP/HIP) [4].

A abordagem HP é mais reprodutível e de menor custo, mesmo apresentando uma maior complexidade [43]. Seu processamento envolve três tratamentos térmicos: o primeiro a 950°C por 10 minutos, acima do ponto de fusão do aditivo de modo a acelerar a densificação, o segundo a 1200°C por 30 minutos para volatilizar o LiF e eliminá-lo antes do fechamento das porosidades e, finalmente, um a 1500°C durante algumas horas. O resultado é um material relativamente denso (98%-99%) de transparência limitada, exigindo assim uma prensagem isostática a quente adicional.

A etapa de HIP, tanto após a sinterização sem pressão quanto a axial a quente, é feita a temperaturas superiores a 1800°C e tempos acima de 5 horas, em uma

atmosfera inerte e pressões de 20 a mais de 150 MPa no processo PS/HIP [1]. O processo é complicado pela baixa taxa de aquecimento ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e resfriamento necessários a boa transparência e pelo alto custo da etapa isostática.

2.3.4. Spark Plasma Sintering

Uma alternativa para a densificação de peças transparentes é a utilização de técnicas conhecidas na literatura como *Field Assisted Sintering* (FAST) ou *Spark Plasma Sintering* (SPS) [44]. Elas consistem na aplicação simultânea de uma pressão axial e de uma corrente elétrica elevada através do compactado e do cadinho de grafite na qual ele se encontra, aquecendo-os por efeito Joule. Isso permite taxas muito elevadas de aquecimento, tipicamente entre 100 e $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A corrente aplicada é de 10 a 15 kA em aparelhos comerciais, aplicadas com voltagens baixas, normalmente em um ciclo de corrente direta pulsado em períodos de alguns milissegundos[44]. O sistema de aplicação de pressão assemelha-se a prensagem a quente a vácuo, porém dispensando um forno ou outros elementos de aquecimento.

Diversos mecanismos de densificação foram propostos, incluindo uma maior difusão nos contornos de grão no começo da sinterização [1] devido a formação de faíscas sobre os grãos ou a redução do potencial eletroquímico de lacunas próximas a superfície [45]. Porém, ainda não há um consenso. O processo de densificação por SPS é normalmente dividido em três etapas: a primeira caracterizada pelo empacotamento de partículas, a segunda relacionada à difusão acompanhada de empescoçamento e escorregamento de grãos e o terceiro pela remoção de poros pelo contorno de grão [3].

A densificação pode começar a temperaturas entre 850 e 950°C e completar-se a 1200°C [1] em tempos tão baixos quanto 5 min com a aplicação de pressões. O crescimento de grãos é limitado, tornando-o uma técnica ideal ao processamento de nanopós [3].

Outras vantagens sobre sistemas convencionais são a operação simples, o controle preciso da energia do processo e a alta reprodutibilidade. Porém, as altas taxas de aquecimento podem intensificar a densificação diferencial da peça e impedir a eliminação completa de poros. O uso de cadinhos de grafite, aliado ao efeito do campo pulsante, leva a uma alta pressão e difusão do CO e ou de carbono vaporizado, contaminações prejudiciais à transparência [1]. Isso pode ser balanceado pelo uso de

LiF, requerendo porém taxas de aquecimentos menores para garantir sua eliminação. Finalmente, como no processo HP/HIP, formas e tamanhos de peças são limitados.

3. OBJETIVOS

- 1) Estudar a influência de diferentes métodos de síntese de pós de aluminato de magnésio e aditivos nas características do pó, preparação de amostras a verde e sua sinterização.
- 2) Estudar o efeito de diferentes programas e métodos de sinterização na densificação de amostras de MgAl_2O_4 .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados e metodologia de síntese de pós

4.1.1. Precipitação

Pós de espinélio estequiométricos foram sintetizados por meio da solubilização de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e MgCO_3 e a posterior precipitação dos hidróxidos e sua calcinação. O protocolo utilizado consiste primeiramente na preparação de soluções de Al^{3+} e de Mg^{2+} de concentração $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pela dissolução respectivamente do nitrato de alumínio e do carbonato de magnésio em água acidificada com HNO_3 . As duas soluções foram misturadas sob agitação vigorosa e teve seu pH aumentado bruscamente a 9,5 pela adição de NH_4OH . O gel resultante foi misturado 15 minutos e depois seco e calcinado. As sínteses foram feitas no LPC por Quentin Jacquet.

A primeira série de amostras precipitadas foi calcinada a 800°C durante 4h, com um aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a síntese, uma fração desta amostra foi moída por moagem em via úmida com elementos de moagem de zircônia durante 24h em uma velocidade de 100 RPM. Após moagem, o pó foi separado por uma primeira centrifugação a 4000 RPM durante 30 min, seguida de secagem de 1h a 115°C e uma última moagem do produto em pistilo e almofariz, resultando nas amostras de pó precipitado e calcinado a 800°C (CP800). A suspensão restante desta centrifugação foi reservada e posteriormente ultracentrifugada a 10000 RPM durante 15 minutos (amostras de pó precipitado 800°C fração fina ou CP800F).

Já a segunda série, feita posteriormente e utilizada com principal comparativo entre outras de espinélio, foi calcinada a 1000°C , como o mesmo aquecimento e durante o mesmo período (pó CP1000).

4.1.2. Pechini

A síntese de pós de espinélio estequiométrico puro e dopado com Zr e Ca foi realizada pelo método de Pechini a partir de resinas precursoras de MgO e Al₂O₃. As resinas haviam sido preparadas anteriormente por meio da dissolução de precursores catiônicos (respectivamente óxido de magnésio e nitrato de alumínio) em HNO₃ concentrado, mistura sob aquecimento com uma solução de ácido cítrico e finalmente adição deste complexo ao etileno glicol, seguida de polimerização a 110°C. Antes da utilização, a gravimetria das soluções precursoras foi realizada, obtendo-se rendimentos mássicos de 2,10% (para a resina de MgO) e 2,98% (Al₂O₃).

As resinas foram misturadas sob aquecimento de 60°C e agitação de modo a obter-se como produto espinélio de magnésio estequiométrico (pó P0). Em duas das três frações da mistura, foram adicionados também 2ZrCO₃.xH₂O ou CaCO₃ de modo a obter-se uma proporção de ZrO₂ e CaO de 5% em mol do MgAl₂O₄ final, correspondendo respectivamente aos pós PZr e PCa.

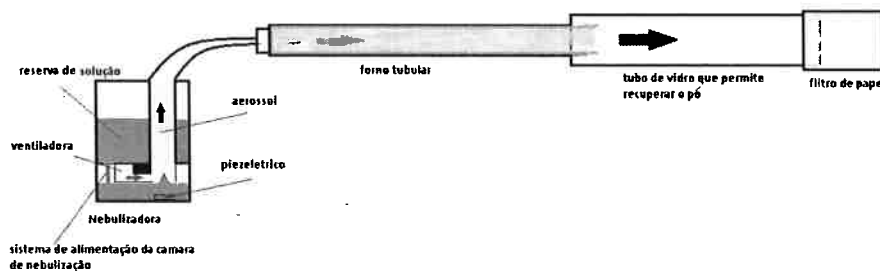
A transformação das resinas precursoras foi feita por dois aquecimentos sucessivos das amostras em um forno elétrico. O primeiro tratamento foi a 450°C durante 4h, com um aquecimento de 1°C/min, responsável pela pirólise parcial do precursor polimérico. O produto pirolisado foi desaglomerado com pistilo e almofariz de ágata e, em seguida, foi aquecido 5 °C/min até 500°C e mantido nesta temperatura por 14h, permitindo a pirólise completa e a cristalização de espinélio de magnésio, posteriormente moído com os mesmos pistilo e almofariz. Finalmente, este pó foi moído em meio aquoso com pastilhas de moagem de zircônia e separado por centrifugação a 4000 RPM durante 30 minutos e 1h de secagem a 115°C. A baixa quantidade de finos após centrifugação, decorrente das pequenas massas produzidas, impossibilitou sua extração por ultracentrifugação.

4.1.3. Síntese por nebulização (*Ultrasonic Spray Pyrolysis*)

Para a síntese dos pós por nebulização, também realizadas no LPC por Quentin Jacquet, primeiramente soluções de [Al³⁺] = 0.5M e [Mg²⁺] = 0,55M foram preparadas pela diluição de soluções-base e colocadas em um nebulizador da marca *Britannia* de volume 5L ligado ao forno tubular Lindberg/Blue M por meio de um bico. As gotas nebulizadas na intensidade 5 do equipamento são introduzidas diretamente no interior do forno, pré-aquecido a 1200°C. No final do forno, o ar quente que contém

o pó sintetizado atravessa um tubo de vidro reto, no qual ele é recuperado. Um filtro de papel no final deste tubo permite a absorção dos vapores ácidos produzidos. O esquema do equipamento é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Esquema do equipamento de síntese por nebulização (*Ultrasonic Spray*)



Pyrolysis)[46]

4.2. Granulometria

A distribuição de tamanho das partículas foi feita por espalhamento de luz laser de baixo ângulo. Tal método baseia-se na passagem do material particulado disperso através de uma célula óptica, onde um laser a ilumina. Uma série de detectores então mede a intensidade da luz espalhada pelas partículas em uma vasta gama de ângulos, relacionando assim o diâmetro médio das partículas (diretamente associado ao ângulo, com partículas menores dispersando a altos ângulos) e sua fração volumétrica (relacionado à intensidade) [47].

O equipamento utilizado foi Mastersizer 2000, da Malvern Instruments Ltd. com um Amostrador Hydro 2000MU de dispersão a úmido, capaz de determinar distribuições de tamanho de 0,02 a 2000 μm . Todas as amostras foram dispersas a úmido. As medições foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT-EPUSP).

4.3. Sinterização

As amostras para sinterização foram preparadas por prensagem uniaxial, com pressão de 1000 kgf (157 MPa) para a maioria das amostras. As amostras de pó preparado por nebulização foram submetidas a pressões de 2000 kgf (245 MPa). Não foram utilizados ligantes ou lubrificantes. As pastilhas obtidas eram cilíndricas, de 9,0 ou 10,0 mm de diâmetro e espessuras entre 1,0 e 3,5 mm.

A maioria das sinterizações foram feitas em um forno Lindberg/BlueM tipo caixa disponível no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CCTM-IPEN).

Inicialmente, compararam-se os efeitos da temperatura na sinterização sobre amostras de pó precipitado realizando-a a 1350 e 1400°C durante 1h, com um aquecimento de 10°C/min e resfriamento de 30°C/min. Experimentos subsequentes foram feitos a 1400°C, com taxas de aquecimento de 10°C/min e resfriamento de 30°C/min e um tempo de sinterização de 4h.

Uma sinterização isotérmica com amostras de pó precipitado e por *ultrasonic spray pyrolysis* foi feita a 1300°C durante 1h em um forno tubular Lindberg/BlueM. Antes do posicionamento dos cadinhos de alumina contendo as amostras verde no interior da região isotérmica do forno, eles foram inseridos lentamente em sua zona de 500°C e lá permaneceram por cerca de 5 minutos, para eliminação de sua umidade residual.

4.4. Densidade

Supôs-se que as amostras antes e depois da sinterização mantiveram seus formatos cilíndricos. Assim, seus volumes puderam ser determinados por medidas da espessura e e diâmetro médio D das amostras e, juntamente com medidas da massa m , a densidade ρ foi dada por: $\rho = \frac{4m}{\pi D^2 e}$.

4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) baseia-se na interação entre a superfície da amostra e um feixe de elétrons incidente, que resulta uma série de sinais contendo informações sobre sua topografia e composição. No caso da topografia, utiliza-se a microscopia por elétrons retroespalhados [48].

As superfícies de fraturas de pastilhas verdes e sinterizadas (após quebra ao longo de suas espessuras) foram observadas. A microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT, utilizando o microscópio Inspect F50 (com uma tensão de feixe de 10 kV) e o equipamento de recobrimento Balzers SCD 050.

4.6. Determinação do Tamanho de Grão

O tamanho de grão da amostra pode ser determinado a partir das micrografias das amostras por meio do método do intercepto de Heyn, tal qual definido pela Norma ASTM E112-13[49].

O método consiste em traçar retas ao longo da imagem e contar os interceptos das retas com contornos de grão, também contabilizando como 1,5 interceptos quando a reta cruza um ponto triplo e 0,5 intercepto quando a reta termina exatamente sobre um contorno de grão. Assim, com o número de interceptos, o comprimento das retas e o aumento da micrografia, é possível calcular o tamanho de grão médio da amostra.

4.7. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X permite determinar de forma semiquantitativa os elementos presentes numa amostra. A técnica baseia-se em um feixe de raios-X de frequência variável que incide sobre a amostra. Essa irradiação tem uma energia suficiente para excitar e extrair os elétrons de níveis de energia mais baixos, que em seguida sofrem transições para reocupar os níveis inferiores deixados vazios, emitindo fótons. A energia destes fótons é característica do átomo emissor e de sua quantidade. Este método foi utilizado por Quentin Jacquet para a caracterização dos pós CP800, CP1000 e SP.

4.8. Difração de Raios-X

A difração de raio X permite caracterizar uma estrutura cristalina, por meio da aplicação da Lei de Bragg: quando a amostra é irradiada por raios-X, um pico de difração é detectado para os semi-ângulos θ entre a fonte de raio X e o detector entre que obedecem a relação:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Com n sendo uma constante inteira, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar que deseja-se determinar. Além disso, a intensidade da onda difratada permite calcular os fatores de estrutura da rede, ou seja, determinar os parâmetros da rede cristalina, estimar tamanhos dos grãos, se eles estiverem suficientemente pequenos, e estimar as tensões na rede. Este método foi utilizado por Quentin Jacquet para a caracterização dos pós CP800, CP1000 e SP.

4.9. Espectroscopia de Infravermelho

4.9.1. DRIFT

O DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared-Fourier Transform*) permite visualizar emissões características das moléculas na superfície analisada. Um feixe de luz infravermelha de frequência variável é refletido sobre a amostra. A luz incidente pode ser completamente refletida e captada por um detector ou absorvida pelo material. A absorção ocorre quando a energia dos fótons recebidos é igual à diferença entre níveis de energia vibracional de determinadas ligações moleculares, assim sendo possível caracterizar sua estrutura.

4.9.2. Transmissão

A espectroscopia de infravermelho por transmissão segue o mesmo princípio da DRIFT. Porém, ao invés de refletida, a luz passa por uma pastilha do material de interesse misturado com KBr. O KBr é transparente ao infravermelho e permite formar uma matriz adequada à manipulação do material durante o ensaio.

Tanto o DRIFT quanto a espectroscopia de infravermelho por transmissão foram empregados por Quentin Jacquet para a caracterização dos pós CP800, CP1000 e SP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos pós

5.1.1. Granulometria

5.1.1.1. Precipitação

A amostra de pó precipitado preparado a 800°C, antes e depois da moagem, apresentou a seguinte distribuição de tamanho de partículas:

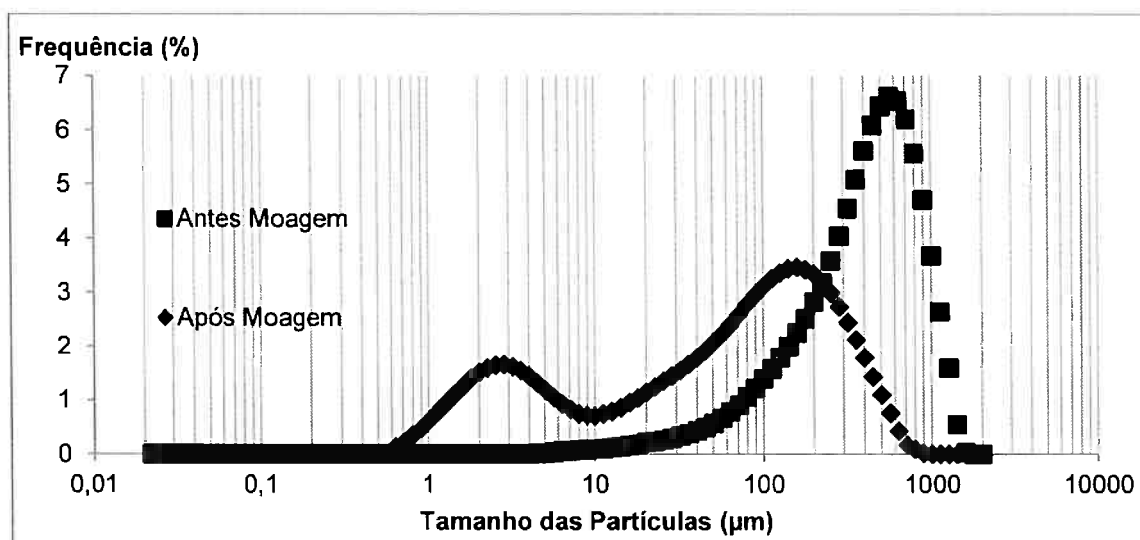


Figura 8: Distribuição de tamanho de partículas para o pó precipitado e calcinado a 800°C antes e após moagem

Percebe-se que o pó original apresentou uma distribuição de tamanho monomodal, com 50% do volume com diâmetros acima de 405 µm e um diâmetro modal de 502 µm. A moagem foi efetiva na quebra dos aglomerados, que adquiriram uma distribuição bimodal com um pico maior a 142 µm e um pico menor a 3 e $d(0,5) = 66,1$ µm.

Tabela 3: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 8

Amostra	$d(0,1)$ (µm)	$d(0,5)$ (µm)	$d(0,9)$ (µm)
Antes Moagem	97,7	443	859
Após Moagem	2,18	66,1	287

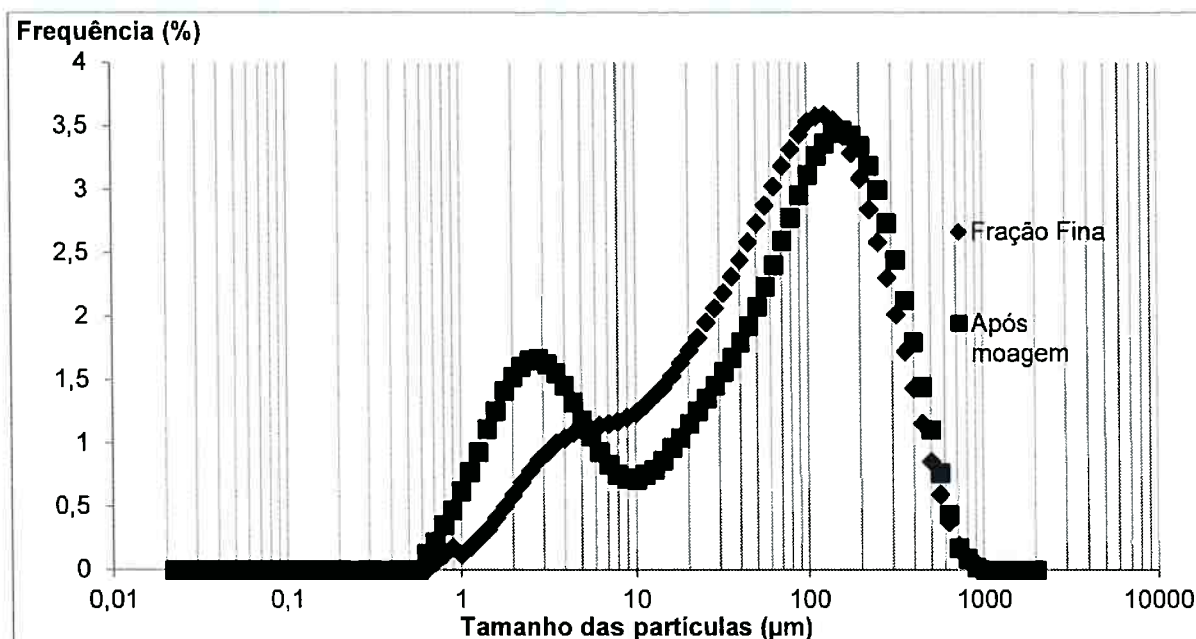


Figura 9: Distribuição de tamanho de partículas para o pó precipitado e calcinado a 800°C após moagem e centrifugação a 4000 RPM (após moagem) e posterior centrifugação a 10000 RPM (Fração Fina)

Tabela 4: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 9

Amostra	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Após Moagem	2,18	66,1	287
Fração Fina	4,02	50,4	207

A fração que não pode ser sedimentada pela centrifugação a 4000 RPM apresentou a distribuição de tamanho de partículas ligeiramente diferente da fração separada inicialmente, levemente deslocada para menores valores e sem o pico de tamanho ao redor de 2.8 µm. Uma possível explicação para a ausência do pico é a aglomeração das partículas de menor tamanho durante o armazenamento da suspensão aquosa.

5.1.1.2. Pechini

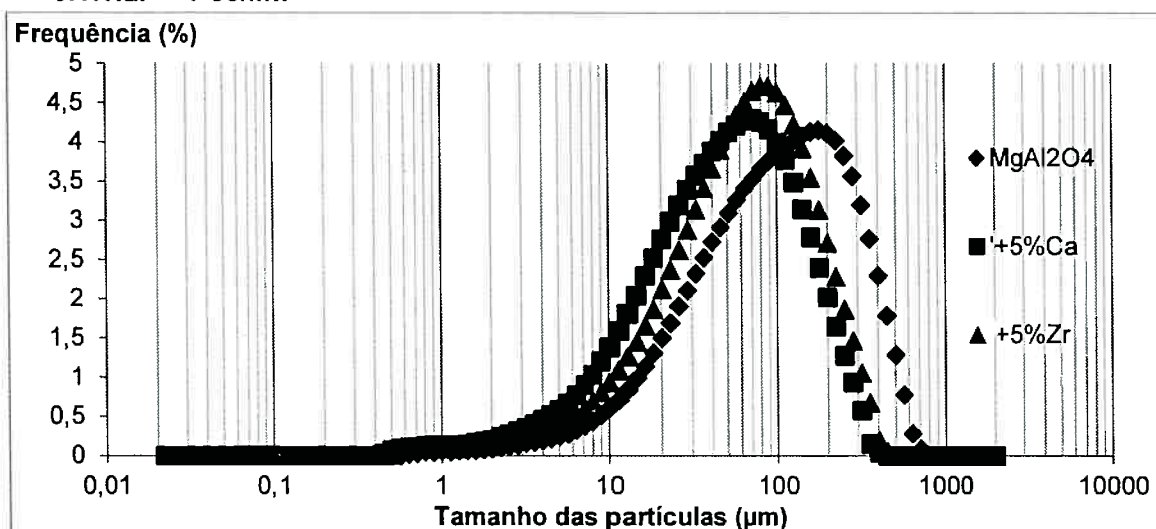


Figura 10: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini antes da moagem

Os pós sintetizados por Pechini obtiveram distribuições de tamanho similares, monomodais e de aspecto quase log-normal, com tamanhos de partículas ligeiramente maiores para o pó sem aditivos e menos dispersos para o pó dopado com zircônio (como pode ser visto na Tabela 5).

Tabela 5: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 10

Amostra	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)
MgAl_2O_4	18,5	34,4	133
+5%Ca	9,40	46,7	152
+5%Zr	12,9	60,4	180

Após moagem, as amostras apresentaram o aspecto mostrado na Figura 11:

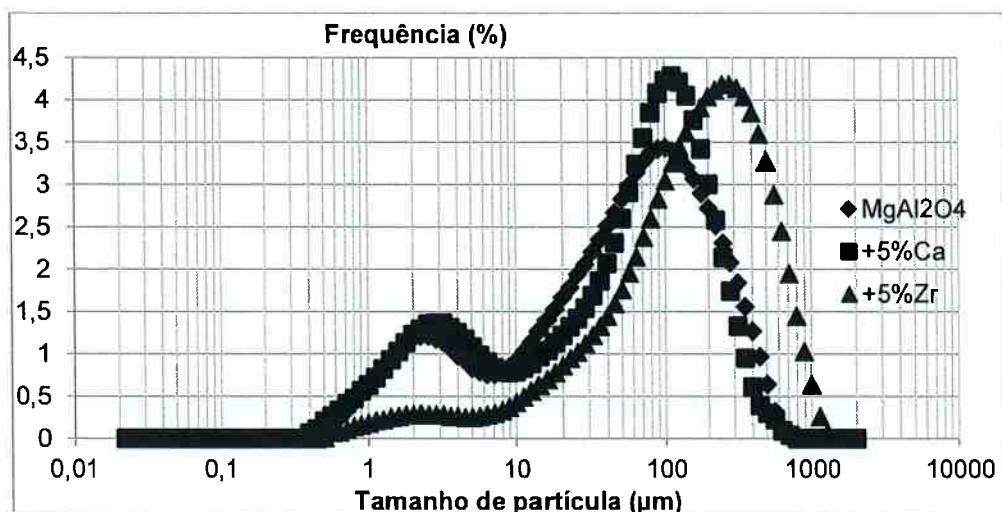


Figura 11: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini após moagem

Percebe-se que a moagem foi pouco efetiva para a amostra dopada com zircônio, cuja distribuição de tamanho de partícula foi pouco alterada. Foi observada a formação de uma distribuição a 18 μm e o deslocamento d maior diâmetro de 158 a 252 μm . A quebra dos aglomerados foi mais efetiva para o espinélio preparado sem aditivos e com a adição de 5%mol de Ca, que apresentaram distribuições ao redor de 2,5 μm e frações de partículas inferiores a 10 μm de respectivamente 21,7% e 24,1%.

Tabela 6: Alguns parâmetros das distribuições de tamanho de partículas da Figura 11

Amostra	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)
MgAl ₂ O ₄	2,34	54,0	237
+5%Ca	2,21	60,7	203
+5%Zr	19,0	159	517

5.1.1.3. Ultrasonic Spray Pyrolysis

Comparando-se o pó obtido por nebulização com aqueles obtidos por precipitação (CP800) e pelo método de Pechini sem dopantes (P0), obtém-se o resultado apresentado da Figura 12:

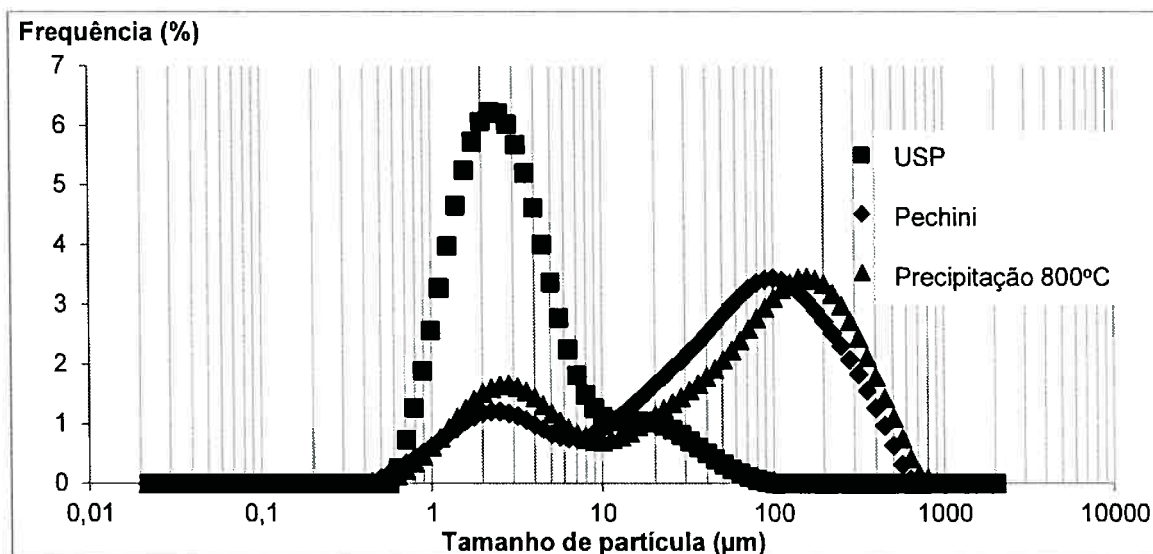


Figura 12: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras preparadas pelo método de Pechini e por precipitação e calcinação a 800°C (ambos após moagem) e por *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP)

Nota-se que a distribuição de tamanho de partículas foi monomodal, afastando-se da forma da dos pós efetivamente utilizados para a prensagem de pastilhas e estando mais próximo das amostras antes da moagem. Porém, o pó nebulizado apresentou um tamanho de partícula ao redor de 2,6 μm , uma ordem de grandeza menor que o obtido por outros métodos e comparável aos picos surgidos com a moagem (Tabela 7).

Tabela 7: Alguns parâmetros das Distribuições de Tamanho de Partículas da Figura 12

Amostra	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)
USP	1,12	2,61	12,7
Precipitação (antes da moagem)	97,7	443	859
Pechini (antes da moagem)	18,5	34,4	133

5.1.2. Composição química por fluorescência

As composições químicas dos pós CP800, CP1000 e SP, resultantes da análise por fluorescência de raios-X, são apresentadas na Tabela 8. A única amostra que apresentou uma significativa foi o CP800, com a presença de cálcio. Além disso, os três casos apresentaram composições estão ligeiramente fora da estequiometria, com o pó CP1000 apresentando um leve excesso de MgO e os outros um excesso de Al_2O_3

Tabela 8: Composição química dos pós CP800, CP1000 e SP (em %mol dos elementos analisados)

	CP800	CP1000	SP
Na_2O	0,1	0,2	0,2
MgO	47,3	50,1	47,7
Al_2O_3	50,9	48,1	51,3
Si_2O_3	0,4	0,3	0,2
P_2O_5	0,0	0,0	0,0
SO_3	0,1	0,2	0,1
Cl	0,1	0,1	0,1
CaO	1,1	0,1	0,1

5.1.3. Difração de raios-X

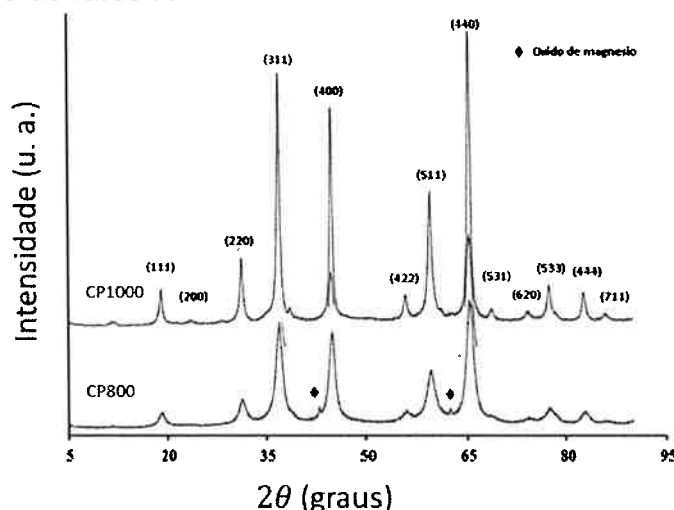


Figura 13: Difratograma dos pós CP800 e CP1000

A Figura 13 apresenta os difratogramas dos pós obtidos por precipitação. Em ambos, a fase principal é o espinélio. Porém, CP800 também apresenta óxido de magnésio, apesar do excesso de alumina mostrado pela fluorescência de raios-X.

Espera-se assim que exista uma fase Al_2O_3 , que não pode ser identificada devido à proximidade de seus picos aos picos de MgAl_2O_4 . Por sua vez, o pó SP (Figura 14) apresenta unicamente a fase espinélio.

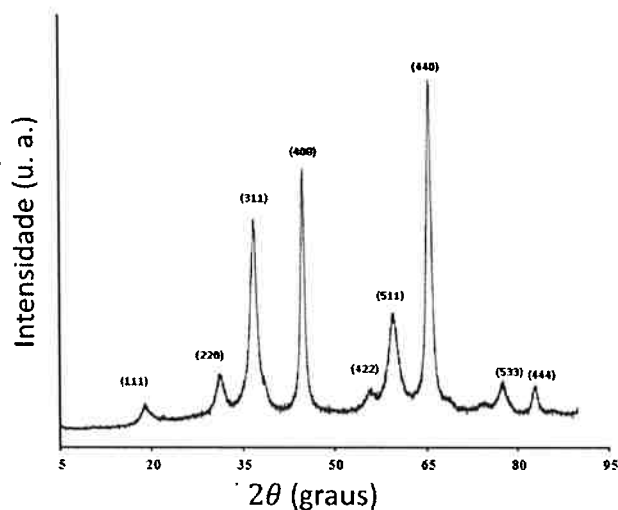


Figura 14: Difratograma do pó SP

5.1.4. Absorção de Infravermelho

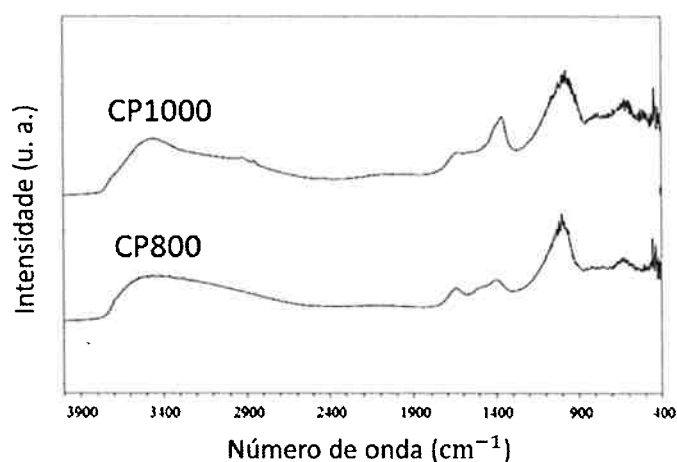


Figura 15: Espectros DRIFT dos pós CP800 e CP1000

Os espectros DRIFT de pós sintetizados por precipitação são mostrados na Figura 15. Ambos os espectros apresentam os mesmos picos, entre 3700 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} e a 1645 cm^{-1} , correspondendo ao alongamento das ligações O-H de hidróxidos e de água adsorvidos na superfície do material, além de picos na região de 1000 cm^{-1} devidos a vibração de Al-O-H. Como diferença, o pó calcinado a 800°C tem dois picos muito próximos a 1340 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , enquanto o pó CP1000 tem um único pico intenso a 1340 cm^{-1} . O pico de 1340 cm^{-1} , presente em ambos, pode vir da

vibração de estiramento de carbonato adsorvido na superfície. O segundo pico do pó CP800 é provavelmente devido a absorção dos nitratos. O espectro de transmissão desses pós (Figura 16) permite verificar que, apesar da adsorção de compostos distintos durante o processo, não há grandes diferenças de composição entre esses pós.

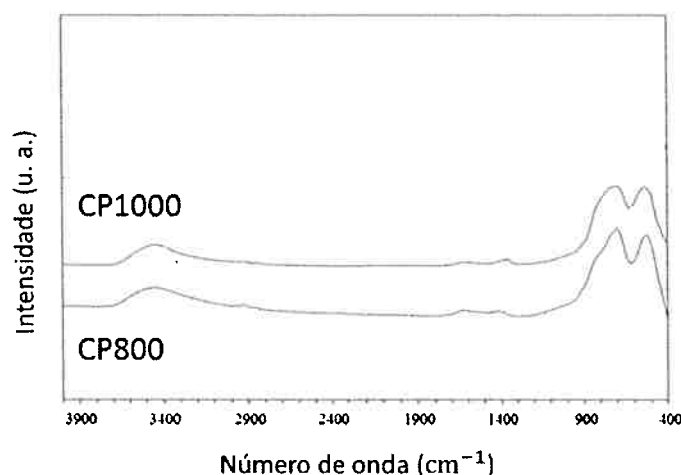


Figura 16: Espectro de transmissão de infravermelho dos pós CP800 e CP1000

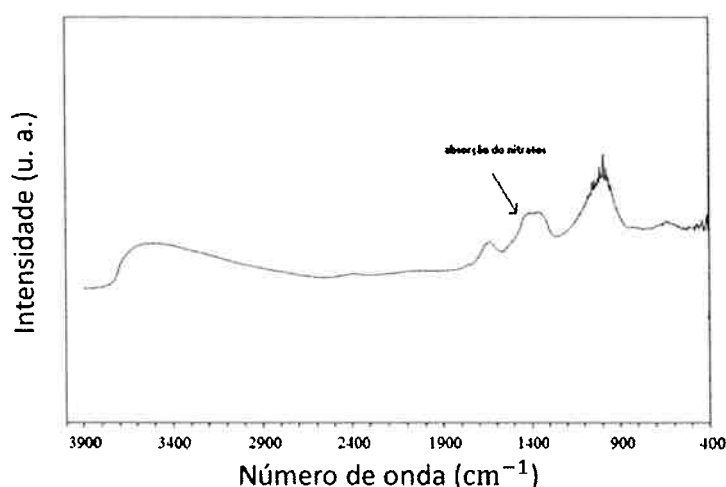


Figura 17: Espectros DRIFT do pó SP

O gráfico de absorção de infra vermelho do pó SP é apresentado na Figura 17. Pode-se observar os mesmos picos que foram identificadas para os pós precipitados, com a diferença sendo um pico atribuído aos nitratos é muito mais forte. Este pico, localizado ao redor de 1390cm^{-1} , aparece também no espectro de transmissão correspondente (Figura 18).

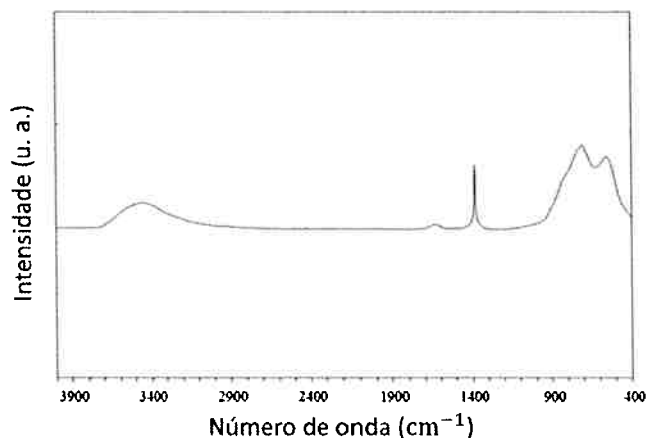


Figura 18: Espectro de transmissão de infravermelho do pó SP

5.2. Sinterização e determinação da densidade

5.2.1. Temperaturas de sinterização

As densidades de pastilhas preparadas com o pó CP800 apresentaram uma densidade a verde média de $1,64 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$, correspondente a 46% da densidade máxima teórica. A sinterização a 1350°C e 1400°C levaram a densidades finais de respectivamente $2,43 \pm 0,16 \text{ g.cm}^{-3}$ (68% do máximo teórico) e $3,02 \pm 0,04 \text{ g.cm}^{-3}$ (84%).

Os pós de espinélio de magnésio preparados seguem a tendência presente na literatura de uma maior densificação para maiores temperaturas de sinterização até 1500°C [2]. Fixaram-se então as condições de sinterização em 1400°C durante 4h, com um aquecimento de 10°C/min para as amostras posteriores.

5.2.2. Pechini

Observa-se na Tabela 9 que a distribuição mais monomodal do pó dopado com zircônio após moagem leva a uma densidade a verde notadamente menor que a das outras amostras. Porém, as três amostras apresentaram densidades finais ao redor de 3 g.cm^{-3} .

Tabela 9: Densidades médias de pastilhas preparadas com os diferentes pós produzidos pelo Método de Pechini, a verde e sinterizadas

Amostra	Densidade a verde		Densidade sinterizada	
	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)
P0	1,68±0,04	46,9±3,6	3,05±0,12	85,2±3,3
PCa	1,71±0,08	47,8±2,3	2,86±0,32	79,9±8,9
PZr	1,51±0,03	42,2±0,9	3,10±0,21	86,6±5,8

5.2.2.1. Precipitação e *Ultrasonic Spray Pyrolysis*

A Tabela 10 mostra as densidades a verde e sinterizadas das diferentes amostras preparadas com os pós produzidos por precipitação e por *Ultrasonic Spray Pyrolysis*:

Tabela 10: Densidade a verde e sinterizada de pastilhas preparadas com os pós CP800, CP800F, CP1000 e SP

Amostra	Densidade a verde		Densidade sinterizada	
	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)
CP800	1,64±0,08	46,0±2,3	3,02±0,04	84,4±1,1
CP800F	1,38±0,02	38,5±0,6	3,08±0,04	86,0±1,2
CP1000	1,59±0,02	44,4±0,6	3,16±0,11	88,4±3,1
SP	1,75±0,08	48,9±2,22	2,39±0,06	66,8±1,6

A densidade a verde das amostras CP800 e CP1000 foram próximas entre si e a da amostra P0, estando ao redor de 45% da densidade teórica. Após a sinterização, nota-se uma melhor densificação média da amostra CP1000, que atingiu 88% da densidade teórica contra 84% para a amostra CP800. Apesar da menor densidade a verde (de 1,38 g.cm⁻³) decorrente de sua distribuição mais monomodal, as pastilhas feitas com o pó CP800F atingiram densidades ligeiramente maiores que as da fração centrifugada a 4000 RPM do pó obtido por precipitação e calcinação a 800°C.

As pastilhas do pó obtido por nebulização não apresentaram coesão quando prensadas a 157 MPa, sendo impossível a retirada da matriz sem sua quebra. Uma pressão de 245 MPa foi necessária para a obtenção de peças resistentes e sem trincas e delaminações visíveis. Consequentemente, a densidade média das amostras SP a verde foi elevada a 1,75 g.cm⁻³, equivalente a 48,9% da densidade teórica. Esta densidade, porém, não se refletiu em uma maior densificação durante a queima a

1400°C, sendo a menor das amostras sinterizadas e igual a 2,39 g.cm⁻³, 66,8% da teórica.

5.2.3. Sinterização Isotérmica

O resultado de ambas as amostras sinterizadas por Sinterização Isotérmica no forno tubular a 1300°C por 1h é mostrado na Tabela 11. A amostra do pó CP1000 atingiu um aumento da densidade de 44,7% a 70,7%, apesar da menor temperatura e tempo de permanência no forno. A amostra de pó obtido por nebulização, entretanto, apresentou uma densificação desprezível para as mesmas condições (de 50,8% a 53,9%)

Tabela 11: Densidades de pastilhas preparadas com os pós SP e CP1000, a verde e sinterizadas por Sinterização isotérmica a 1300°C por 1h

Amostra	Densidade a verde		Densidade sinterizado	
	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)	g.cm ⁻³	Densidade relativa (%)
SP	1,82	50,8%	1,93	53,9%
CP1000	1,60	44,7%	2,53	70,7%

5.3. Microscopia eletrônica de varredura e determinação de tamanho de grão

5.3.1. Precipitação

O aspecto das superfícies de fratura das amostras feitas a partir do pó CP800 a 1350 e 1400°C é mostrado na Figura 12:

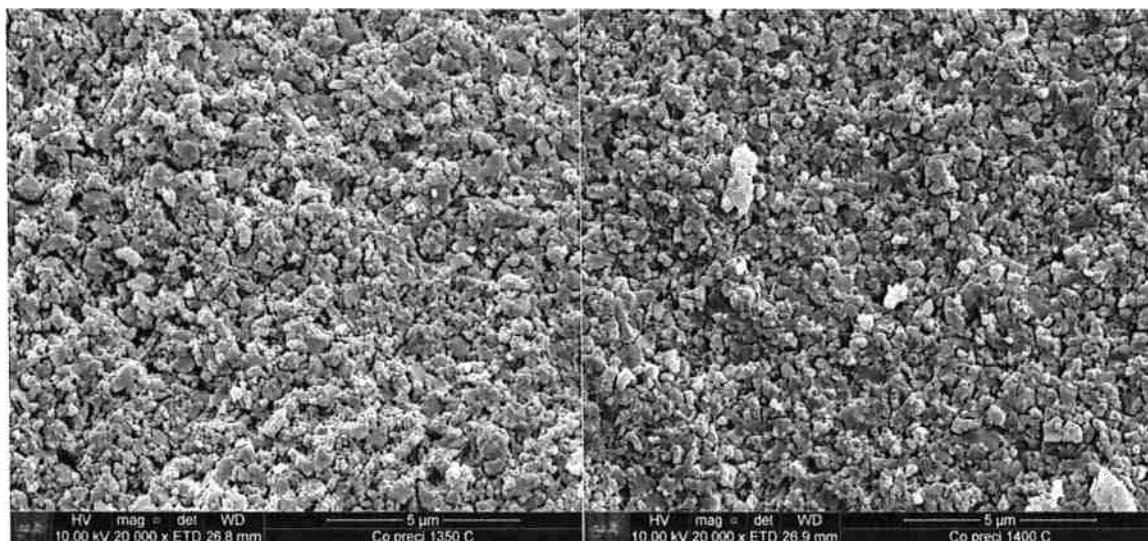


Figura 19: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó CP800, sinterizados a 1350°C (esquerda) e 1400°C (direita)

O aspecto microestrutural de ambas as amostras é de grãos com mais de 0,5 µm cercados por aglomerados de partículas com menores que 0,05 µm (de d. A quantidade de grãos menores é ligeiramente maior na amostra sinterizada a 1350°C, de menor tamanho médio de grão (Tabela 12), confirmando a melhor sinterização a 1400°C.

Tabela 12: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 19 12

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Tamanho de grão médio (µm)
1350°C	2,43±0,16	0,222±0,030
1400°C	3,02±0,04	0,262±0,025

Nesta condição, a sinterização do pó CP1000 levou a uma densificação e eliminação de poros notadamente maior que a do pó CP800 (Figura 13), com a passagem de uma microestrutura a verde de partícula as de tamanho inferior a 0,1 µm formando aglomerados de tamanhos variados a um aspecto sinterizado liso, com grãos quase indistinguíveis e com um pequeno, mas ainda presente, número de poros.



Figura 20: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó CP1000, a verde (esquerda) e sinterizado a 1400°C (direita)

Tabela 13: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 13

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Tamanho de grão médio (µm)
Verde	1,59±0,02	0,095±0,006
Sinterizada	3,16±0,11	0,119±0,018

5.3.2. Pechini

Observa-se na superfície de fratura da pastilha de pó de espinélio sem dopantes obtido por Pechini uma quantidade moderada de trincas de tamanhos entre 10 μm e 100 μm orientadas principalmente na direção radial na amostra (Figura 14). A amostra dopada com zircônio apresentou uma quantidade similar de fraturas, com algumas chegando a 500 μm de comprimento (Figura 15). Já o pó dopado com cálcio resultou em uma pastilha com uma superfície de fratura repleta de fraturas radiais (Figura 16), justificando em parte a baixa densificação desta amostra. Possíveis explicações para as fraturas são delaminações decorrentes da prensagem ou a presença de carbono residual após a calcinação do pó (mais intensa no caso da dopagem com CaCO_3 da amostra PCa).

Em termos de microestrutura, a amostra sem dopantes apresentou o maior tamanho de grão médio com 0,361 μm (Tabela 14). Tanto P0 quando a amostra do pó PZr apresentaram grãos poligonais grandes cercados homogeneamente de partículas menores com poros circulares. A microestrutura da amostra de pó PCa tem uma microestrutura menos homogênea, com regiões de aglomerados de grãos menores mais separados de regiões de grãos de cerca de 1 μm .

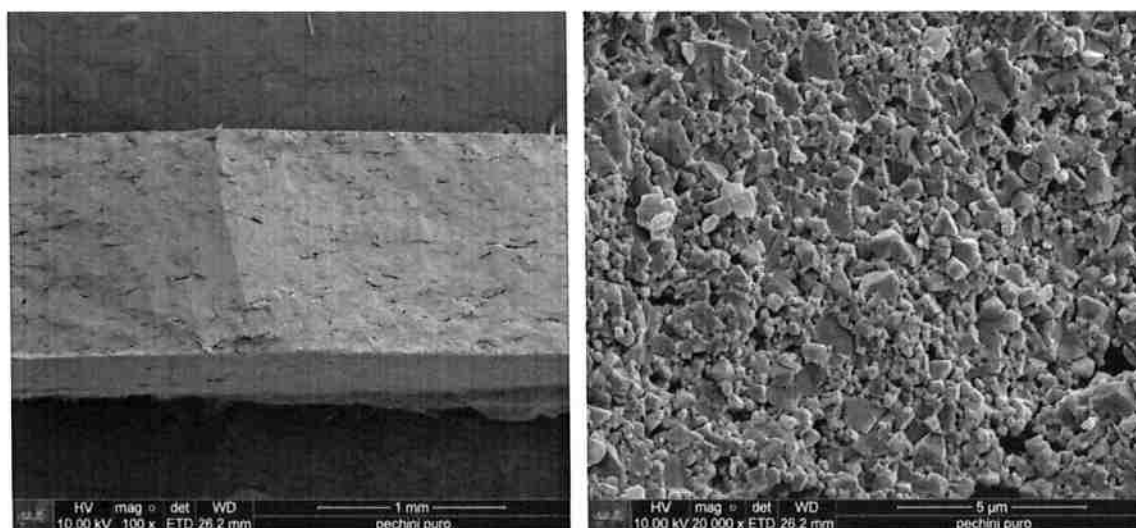


Figura 21: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó P0, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita)

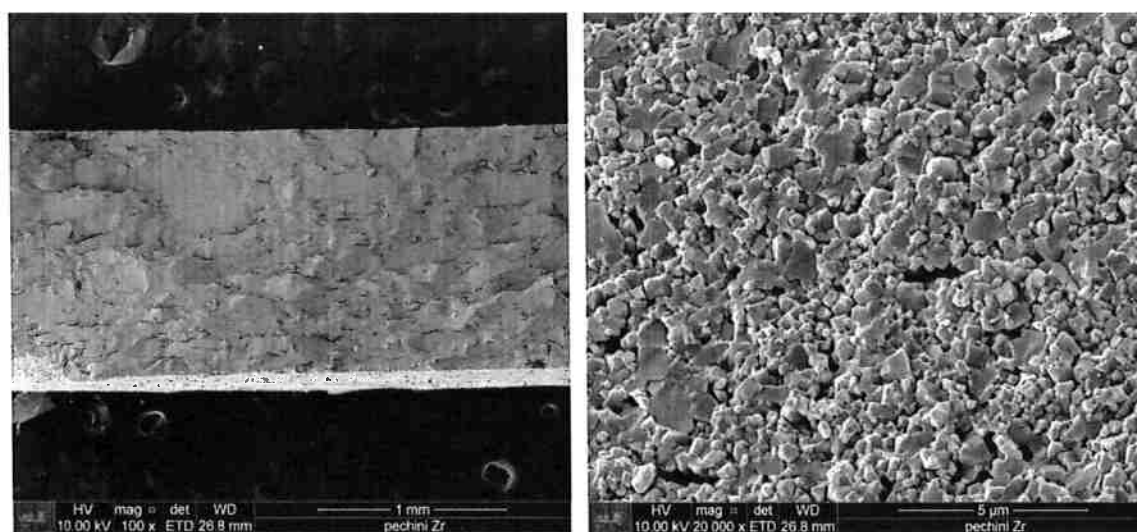


Figura 22: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó PZr, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita)

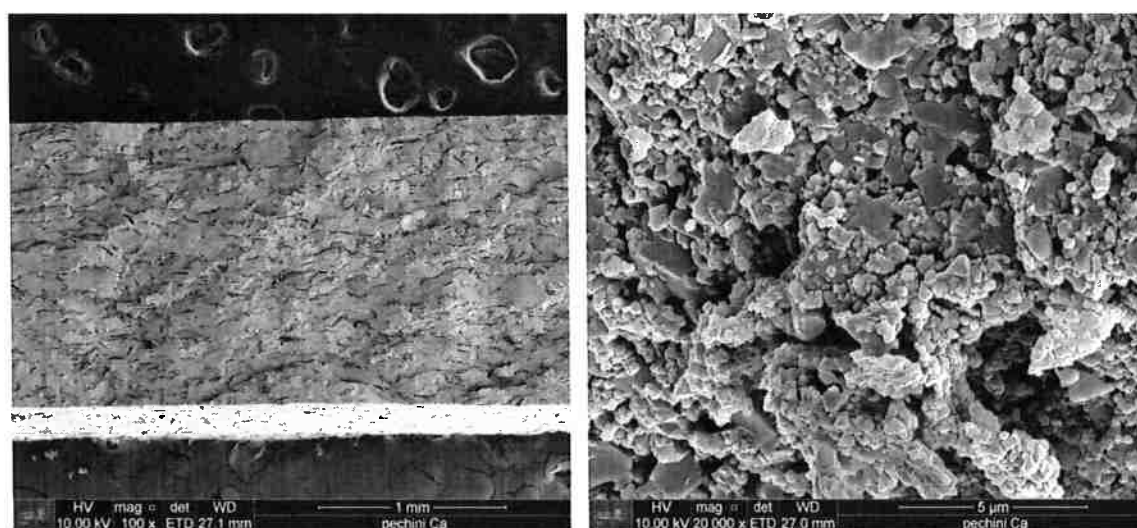


Figura 23: MEV das superfícies de fratura de pastilhas de pó PCa, com aumentos de 100x (esquerda) e 20000x (direita)

Tabela 14: Densidades e tamanho de grão médio das amostras de pós produzidos pelo Método de Pechini

Amostra	Densidade (g.cm^{-3})	Tamanho de grão médio (μm)
P0	$3,05 \pm 0,12$	$0,361 \pm 0,012$
PCa	$2,86 \pm 0,32$	$0,304 \pm 0,058$
PZr	$3,10 \pm 0,21$	$0,319 \pm 0,026$

5.3.3. Ultrasonic Spray Pyrolysis

A Figura 17 mostra o aspecto macroscópico da pastilha do pó SP sinterizada convencionalmente a 1400°C. Observa-se que, apesar da resistência a verde mínima apresentada por esta amostra, a alta pressão necessária a sua prensagem foi o bastante para provocar gradientes de densidade na peça, resultando nas trincas observadas e na quebra heterogênea na preparação da superfície de fratura.

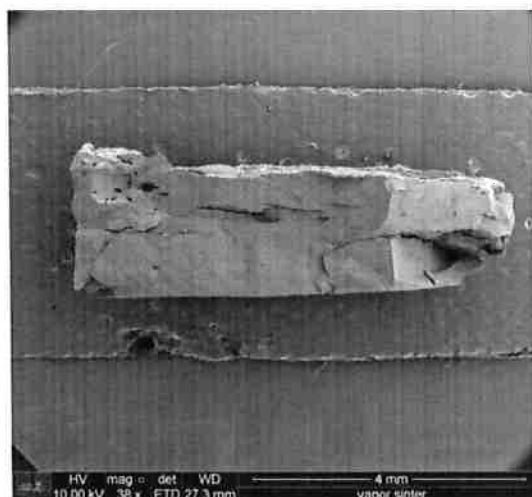


Figura 24: MEV da pastilha preparada com o pó SP sinterizada a 1400°C, aumento de 38x, mostrando seu aspecto macroscópico

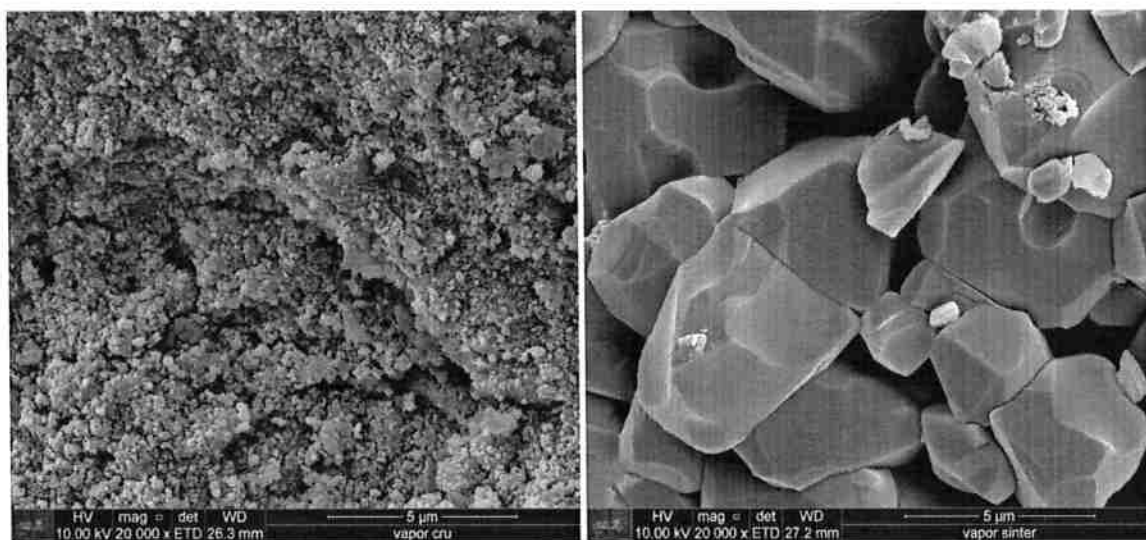


Figura 25: MEV das superfícies de fratura da pastilha preparada com o pó SP, a verde (esquerda) e sinterizada a 1400°C (direita)

Os aspectos microestruturais a verde e sinterizados das amostras do pó SP são mostrados na Figura 18. Antes da sinterização, podem-se distinguir partículas esféricas de tamanho médio 0,112 µm (como mostrado na Tabela 15), que por sua

vez formam aglomerados da ordem de 1 μm . Com o aquecimento a 1400°C durante 4h, tais aglomerados originaram grãos sólidos, poligonais e de crescimento excessivo, atingindo o tamanho médio de 2,705 μm , com uma estrutura de poros grandes e interconectados (justificando assim a baixa densificação observada).

Tabela 15: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 18

Amostra	Densidade (g.cm^{-3})	Tamanho de grão médio (μm)
Verde	$1,75 \pm 0,08$	$0,112 \pm 0,008$
Sinterizada	$2,39 \pm 0,06$	$2,705 \pm 0,517$

5.3.4. Sinterização isotérmica

Finalmente, amostras do pó CP1000 e do pó SP passaram por Sinterização isotérmica de 1h a 1300°C. O aspecto da superfície de fratura destas primeiras é mostrado na Figura 19. Vê-se que sua aparência a verde e sinterizado são semelhantes, com seus grãos passando por um leve crescimento permitindo sua densificação (como mostrado na Tabela 15) mantendo, porém, a morfologia do pó compactado.

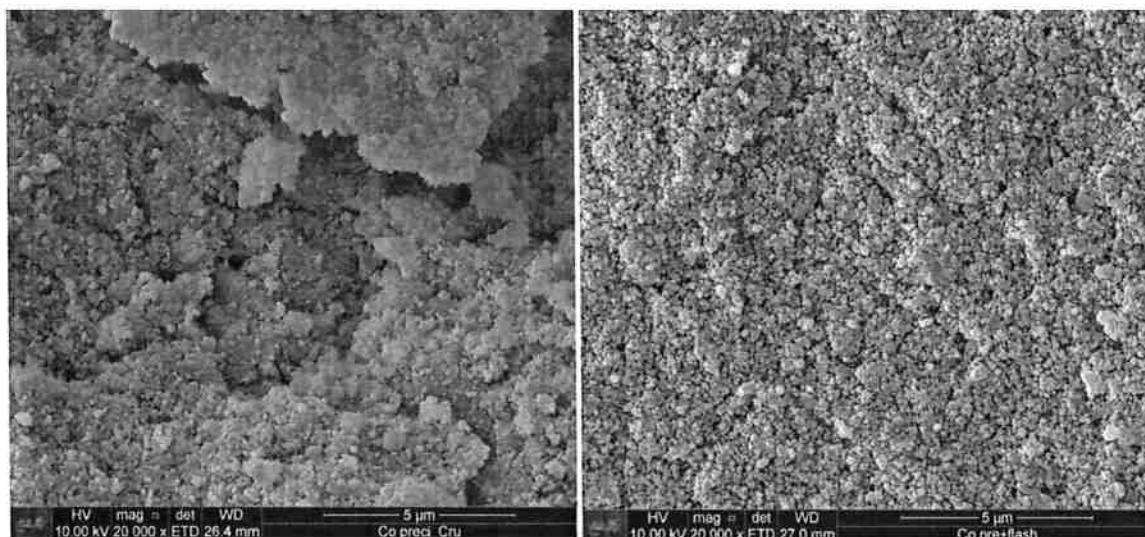


Figura 26: MEV das superfícies de fratura das pastilhas obtidas do pó CP1000, a verde (esquerda) e sinterizado por Sinterização isotérmica a 1300°C

Tabela 16: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 19

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Tamanho de grão médio (μm)
Verde	1,60	0,095±0,006
Sinterizada	2,53	0,107±0,008

Um comportamento de sinterização semelhante foi observado nas amostras de pó obtido por nebulização: sua estrutura verde foi mantida durante a sinterização, com um pequeno crescimento dos grãos menores (de 0,112 a 0,172 μm) e a presença visível de aglomerados esféricos ocos de tamanho médio 0,803 μm.

A presença menos visível de aglomerados na amostra verde pode ser atribuído sua deformação mecânica por conta da quebra; com a sinterização, as esferas ocas tornam-se coesas e são fraturadas de maneira frágil durante a preparação da superfície de fratura, permitindo a observação das semiesferas homogeneamente distribuídas na pastilha (Figura 21).

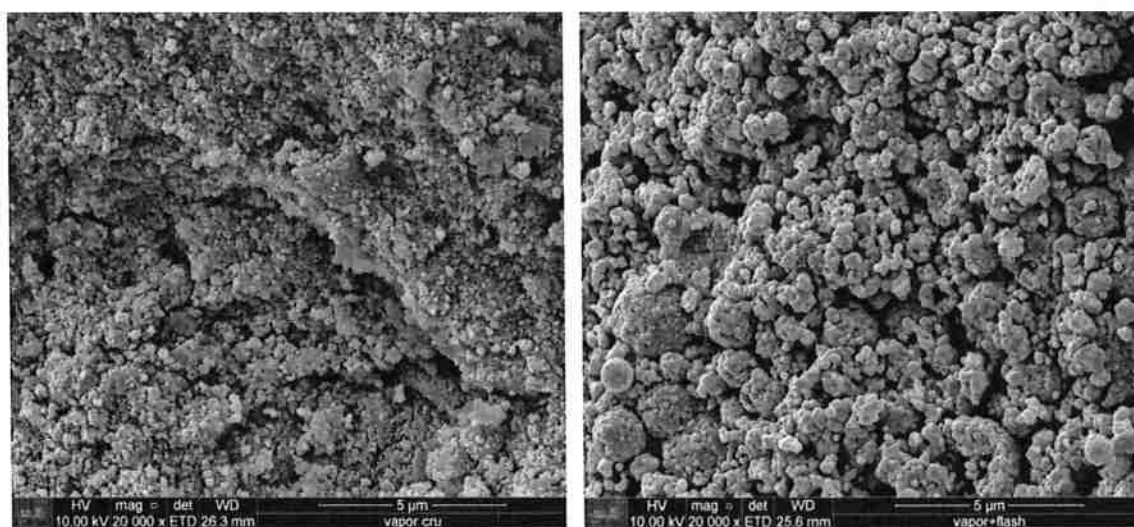


Figura 27: MEV das superfícies de fratura das pastilhas obtidas do pó SP, a verde (esquerda) e sinterizado por Sinterização isotérmica a 1300°C

Tabela 17: Densidades e tamanho de grão médio das amostras mostradas na Figura 20

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Tamanho de grão médio (μm)
Verde	1,82	0,112±0,008
Sinterizada	1,93	0,172±0,022

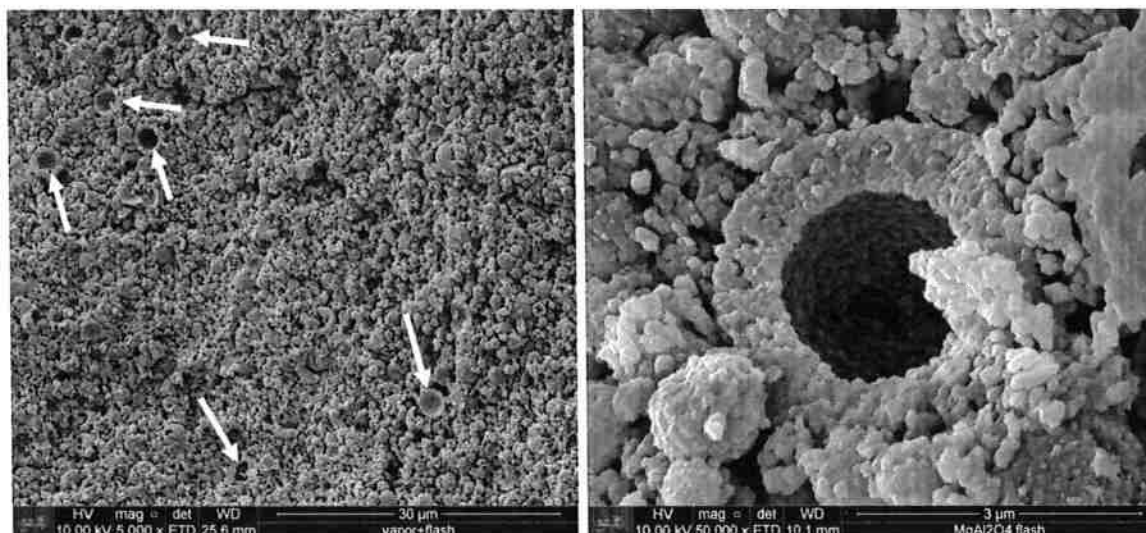


Figura 28: MEV das superfícies de fratura da pastilha obtida do pó SP sinterizada por Sinterização isotérmica a 1300°C por 1h, mostrando a presença de semiesferas ocas (apontadas pelas setas à esquerda e em detalhes à direita)

5.4. Recapitulativo dos resultados e discussão

Os principais resultados relativos às densidades e tamanhos de grão das amostras a verde e sinterizadas são sumarizados na Tabela 18:

Tabela 18: Recapitulativo dos resultados de densidades e tamanho de grão médio

Densidade (g.cm^{-3})				Tamanho de grão médio (μm)		
	Verde	Sinterização 1400°C 4h	Sinterização Isotérmica 1300 °C 1h	Verde	Sinterização 1400°C 4h	Sinterização Isotérmica 1300 °C 1h
CP800	$1,64 \pm 0,08$	$3,02 \pm 0,04$	-	-	$0,262 \pm 0,025$	-
CP800F	$1,38 \pm 0,02$	$3,08 \pm 0,04$	-	-	-	-
CP1000	$1,59 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,11$	2,53	$0,095 \pm 0,006$	$0,119 \pm 0,018$	$0,107 \pm 0,008$
P0	$1,68 \pm 0,04$	$3,05 \pm 0,12$	-	-	$0,361 \pm 0,012$	-
PCa	$1,71 \pm 0,08$	$2,86 \pm 0,32$	-	-	$0,304 \pm 0,058$	-
PZr	$1,51 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,21$	-	-	$0,319 \pm 0,026$	-
SP	$1,75 \pm 0,08$	$2,39 \pm 0,06$	1,93	$0,112 \pm 0,008$	$2,705 \pm 0,517$	$0,172 \pm 0,022$

Apesar dos grãos nanométricos por precipitação citados na literatura, o pó calcinado a 800°C mostrou uma larga distribuição de tamanho de partículas centrada ao redor de 500 μm , muito maior que a das partículas encontradas na literatura [12], indicando a aglomeração dos grãos precipitados. A moagem em meio aquoso seguida de centrifugação foi efetiva na quebra de tais aglomerados. Entretanto, a fração do pó moído que permaneceu em suspensão aquosa após a primeira centrifugação e foi removida por ultracentrifugação não apresentou um segundo pico pronunciado ou um tamanho médio significativamente menor, indicando sua aglomeração durante estocagem e resultando em uma densidade a verde substancialmente menor (o que não se refletiu na densidade sinterizada devido à pequena espessura desta amostra).

Apesar de não passar por uma moagem e não ter tido sua distribuição de tamanho de partículas analisada, a pastilha do pó CP1000 apresentou uma densidade a verde elevada, resultando em pastilhas de maior densidade após 4h no forno e com um pequeno crescimento de grãos (cujo tamanho médio passou de 0,095 μm a 0,119 μm). O leve excesso de MgO pode ter contribuído. Amostras deste pó também apresentaram densificação durante a Sinterização isotérmica, atingindo 70% do máximo teórico.

A adição de óxidos de zircônio e cálcio alterou a distribuição de tamanho dos pós preparados pelo método de Pechini, levando a um menor tamanho de partículas quando comparado ao MgAl_2O_4 puro antes da moagem. Após esta etapa, a distribuição de tamanho do material preparado com Zr foi pouco alterada, indicando a maior dureza de seus aglomerados. Esta dureza refletiu-se na densidade a verde desta amostra, não impedindo, todavia, o aumento de densidade durante a sinterização, remetendo a maior sinterabilidade graças a este aditivo sugerida por Quénard[34] e Fujita[35]. O efeito benéfico do cálcio e do zircônio na sinterização da amostra do pó PCa apontado por Bratton[32] não pode ser observado, devido à forte sinterização de aglomerados desta amostra e a presença de fraturas ao longo de sua espessura, problema que também ocorreu em menor grau nas outras amostras do método. Uma hipótese é que as fraturas se devem pela presença de carbonetos residuais nos pós. Porém, a impossibilidade de caracterizar esses pós por Difração de Raios-X, Fluorescência ou Absorção de Infravermelho impedem uma conclusão definitiva.

Finalmente, a alta pressão necessária para a consolidação do pó SP indica a grande dureza de seus aglomerados, que mantiveram a estrutura em casca derivada

de seu processo de síntese [14] mesmo após a compactação e sinterização isotérmica, como evidenciada pelas microestruturas mostradas na Figura 27 e na Figura 28. A grande coesão e sinterização entre os grãos que formam as partículas, durante a sinterização a 1400°C durante 4h, levou aos seus coalescimentos internos, formando grãos poligonais de tamanho superior a 2,7 μm , de aspecto semelhante ao documentado por Goldstein *et al.*[16], porém ainda apresentado uma estrutura de poros interconectados e baixa densidade.

6. CONCLUSÕES

Pós de aluminato de magnésio foram sintetizados por precipitação, pelo método de Pechini e por nebulização (*Ultrasonic Spray Pyrolysis*).

MgAl₂O₄ obtido por precipitação teve seus aglomerados facilmente quebrados pela moagem e facilmente prensados a verde. Apesar de pequenas diferenças de estequiometria, fases cristalinas e composições químicas, as amostras do pó calcinado a 800°C e a 1000°C apresentaram densidades semelhantes, diferindo no tamanho de grão médio, menor nesse último,

Os pós sintetizados por Pechini apresentaram densidades sinterizadas finais semelhantes apesar da maior dureza a verde dos aglomerados para o material dopado com zircônia, não permitindo avaliar propriamente o efeito dos aditivos. Estudos adicionais são necessários para confirmar estequiometria e proporção de aditivos após calcinação e a presença de carbonetos, que são uma possível causa das fraturas radiais observadas.

A síntese por nebulização forma aglomerados coesos em formato de casca esférica. Sua coesão dificulta a prensagem a verde das peças e o transporte de massa entre cascas durante a sinterização, apresentando assim as densidades mais baixas entre os materiais estudados.

Nenhum dos pós apresentou uma densificação elevada com os parâmetros de processamento utilizados, resultando em pastilhas opacas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DU MERAC, M. R. et al. Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 11, p. 3341-3365, 2013.
- 2 GANESH, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. **International Materials Reviews**, v. 58, n. 2, 2013.
- 3 WANG, S. F. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. **Progress in Solid State Chemistry**, n. 41, p. 20-54, 2013.
- 4 MEIR, S. **Fabrication of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by the Spark Plasma Sintering Technique**. 2008. (M.Sc). Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University of Negev
- 5 GILDE, G.; PATTERSON, M. **A comparison of hot-pressing, rate-controlled sintering, and microwave sintering of magnesium aluminate spinel for optical applications**. SPIE Conference on Window and Dome Technologies and Materials VI. Orlando, Florida. 3705: 94-104 p. 1999.
- 6 **International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry**. Springer Netherlands, 2006.
- 7 ROZENBURG, K. G. **An investigation on the role of lithium fluoride in the sintering of magnesium aluminate spinel**. 2009. (Doctor of Philosophy). Department of Metallurgical and Materials Engineering Colorado School of Mines
- 8 RAMISETTY, M. et al. **Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend**. Bulletin of the American Ceramic Society. 92: 20-25 p. 2013.
- 9 SHACKELFORD, J. F. E. A. **CRC Materials Science and Engineering Handbook**. 3rd. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- 10 REIMANIS, I.; KLEEBE, H.-J. A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl_2O_4). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 7, p. 1472-1480, 2009.
- 11 PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates And Niobates And Coating Method Using The Same To Form A Capacitor**. USPTO. EUA 1967.
- 12 RUFNER, J. et al. Synthesis and Sintering Behavior of Ultrafine (<10 nm) Magnesium Aluminate Spinel Nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 7, p. 2077-2085, 2013.
- 13 MWAKIKUNGA, B. W. Progress in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Condensed Matter Sciences Developed From Ultrasonic Nebulization Theories Since Michael Faraday. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, 39:46–80, 2014, p. 46-80, 2014.

- 14 PRATSINIS, S. E. Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. **Progress in Energy and Combustion Sciences**, v. 24, p. 197-219, 1998.
- 15 SUZUKI, T. et al. Sinterability of Spinel (MgAl_2O_4)-Zirconia Composite Powder Prepared by Double Nozzle Ultrasonic Spray Pyrolysis **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 1171-1178, 1996.
- 16 GOLDSTEIN, A. et al. Transparent MgAl_2O_4 Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 4141-4144, 2008.
- 17 BERRY, C. C.; GRANT, N. M. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. Springer, 2007.
- 18 CASTRO, R. H. R. Overview of Conventional Sintering. In: BENTHEM, R. H. R. C. K. V. (Ed.). **Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes**: Springer, 2013.
- 19 MIAGAVA, J. **Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia**. São Paulo. 2009
- 20 SANTOS, S. A. S. **SINTERIZAÇÃO DO SiC ADITIVADO COM PÓS NANOMÉTRICOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$** . Rio de Janeiro. 2011
- 21 LIMA, E. S. **Sinterização do SiC com Adição do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$** . Rio de Janeiro. 2006
- 22 STUBICAN, S.; GRESKOVICH, C.; WHITNEY, W. P. Interdiffusion Studies in Some Oxide Systems. **Materials Science Research**, v. 6, p. 55-63, 1972.
- 23 CHIANG, Y. M. **Grain Boundary Mobility and Segregation in Nonstoichiometric Solid Solution of Magnesium Aluminate Spinel**. 1985. (PhD). MIT, Cambridge, MA.
- 24 LINDNER, R.; AAKERSON, K. Diffusion of ^{63}Ni in Nickel Spinels. **Zeitschrift für Physikalische Chemie** v. 18, p. 303-307, 1975.
- 25 OISHI, Y.; ANDO, K. Self-Diffusion of Oxygen in Polycrystalline MgAl_2O_4 . **J. Chem. Phys.**, v. 63, n. 1, p. 376-378, 1975.
- 26 REDDY, P. R.; COOPER, A. R. Oxygen Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 6, p. 368-371, 1981.
- 27 MURPHY, S. T. et al. Cation diffusion in magnesium aluminate spinel. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 1-8, 2009.
- 28 UEMATSU, K. et al. **Microstructure Evolution Controlled by Dopants and Pores at Grain Boundaries**. Proceedings of an International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics. Tokyo, Japan: Tokyo Institute of Technology, 1979. 190-205 p.

- 29 TING, C.-J.; LU, H.-Y. Hot-Pressing of Magnesium Aluminate Spinel - I. Kinetics and Densification Mechanism=. **Acta materialia**, v. 47, n. 3, p. 817-830, 1999.
- 30 DU MERAC, M. R.; REINMANIS, I. E. Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. S1 p. E33-E48, 2013.
- 31 GOLDSTEIN, A. Correlation between MgAl₂O₄-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2869-2886, 2012.
- 32 BRATTON, R. J. Translucent Sintered MgAl₂O₄. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. 7, p. 283-286, 1974.
- 33 GANESH, I. et al. Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 10, p. 2752-2761, 2005.
- 34 QUÉNARD, O. et al. Zirconia-spinel composites. Part I: synthesis of powders and dense materials. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 12, p. 1967-1977, 2000.
- 35 FUJITA, M. et al. Preparation and Properties of ZrO₂ Dispersed MgO-Al₂O₃ Ceramics (Part 2): Effects of ZrO₂ Content. **Journal of the Ceramic society of Japan**, v. 103, n. 8, p. 838-843, 1995.
- 36 TSUKUMA, K. Transparent MgAl₂O₄ spinel ceramic produced by HIP post-sintering. **Journal of the Ceramic Society of Japan** v. 114, n. 1334, p. 802-806, 2006.
- 37 SARKARM, R.; DAS, S. K.; BANERJEE, G. Effect of addition of Cr₂O₃ on the properties of reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 8, p. 1243-1250, 2002.
- 38 GANESH, I. et al. A new sintering aid for magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, v. 27, n. 7, p. 773-779, 2007.
- 39 SARKAR, R.; TRIPATHI, H. S.; GHOSH, A. Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y₂O₃. **Materials Letters** v. 58, n. 16, p. 2186-2191, 2004.
- 40 POSARAC, M. et al. The Effect of Y₂O₃ Addition on Thermal Shock Behavior of Magnesium Aluminate Spinel **Science of Sintering**, v. 41, p. 75-81, 2009.
- 41 KRELL, A. et al. Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2656-2666 2010.
- 42 SEPULVEDA, J. L.; LOUTFY, R. O.; CHANG, S. **Defect Free Spinel Ceramics of High Strength and High Transparency**. Advances in Ceramic Armor IV. FRANKS, L. P. 2008.

- 43 LAROCHE, A. et al. **An economic comparison of hot pressing vs. pressureless sintering for transparent spinel armor.** Advances in Ceramic Armor IV, 2008. p.
- 44 MAGLIA, F.; TREDICI, I. G.; ANSELMITAMBURINI, U. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 1045-1066, 2013.
- 45 CONRAD, H. Thermally Activated Plastic Flow of Metal and Ceramics with an Electric Field or Current. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 2, p. 149-154, 2013.
- 46 JACQUET, Q. **Síntese de espinélio de magnésio (MgAl₂O₄) por precipitação e nebulização.** 2014. (Graduação em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 47 LTD, M. I. Mastersizer 2000 Particle Size Analyser. Disponível em: < <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/> >. Acesso em: 28/09.
- 48 LEE, W. E. **Ceramic Microstructures: Property Control by Processing.** Springer Science & Business Media, 1994.
- 49 ASM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.** ASTM E112 - 13 2004.