

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

BRUNO NOTO ARTIOLI

**Fabricação de aluminato de magnésio nanométrico
(MgAl₂O₄) utilizando TiO₂ como aditivo iônico**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo

2017

BRUNO NOTO ARTIOLI

**Fabricação de aluminato de magnésio nanométrico
(MgAl₂O₄) utilizando TiO₂ como aditivo iônico**

Trabalho de formatura apresentado como
avaliação da disciplina PMT 2596 ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

RESUMO

Este trabalho visa o estudo da alteração de propriedades de um material cerâmico de alto desempenho, o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) quando adicionado determinadas porcentagens de TiO_2 como aditivo iônico. Foi comparado os resultados da cerâmica após sinterizadas sem pressão a 1650 °C pura e com adição do dióxido de titânio nas porcentagens molares de 0,5, 1, 5 e 10% e comparados com valores teóricos e de estudos anteriores. O aluminato de magnésio já vem sendo estudado como substituto para vidros utilizados em sistemas de blindagens transparente por pesquisas do exército americano, devido às suas ótimas propriedades óticas, resistência mecânica considerável, baixa densidade e baixo custo de obtenção quando comparado a outros materiais aplicados nessa área. Sabe-se que os aditivos iônicos alteram as propriedades do aluminato de magnésio ao alterar a sua microestrutura e energia superficial, podendo ser sinterizados em temperaturas mais baixas que o convencional, aumentar a densidade da peça final (reduzir porosidade), estabilizar o tamanho de grão e alterar as condições de sinterização, como a quantidade de fase líquida presente no processo. Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades notadamente melhores que os mesmos materiais quando apresentam tamanhos maiores de grãos, que afetam diretamente propriedades como a transmitância e a dureza da peça, abrindo um horizonte novo de possibilidades de desenvolvimento de materiais com propriedades que antigamente não eram possíveis serem alcançadas. Neste estudo, pôde-se notar que o método de Pechini para obter o pó de aluminato de magnésio teve sucesso, obtendo grãos com cristalito na faixa de 5 a 8,5 nm. Os pós após sinterização a 1650°C apresentaram tamanho de grãos entre 2 e 20 μm e as amostras que apresentaram menor porosidade e maior dureza foram as com 5 e 10% de aditivo. O valor de densidade obtida no melhor caso foi de 3,57 g/cm^3 , sem a utilização de pressão na sinterização.

Palavras chave: aluminato, magnésio, espinélio, aditivo, titânio, Pechini

ABSTRACT

This study is aimed at the alteration of properties of a high performance ceramic material, magnesium aluminate (MgAl_2O_4) when an additive (TiO_2) is added in its composition. The results were compared after firing without pressing at 1650°C for the pure magnesium aluminate and with the addition of titanium dioxide at 0.5, 1, 5 and 10% molar percentages and compared with theoretical values and previous studies. Magnesium aluminate has already been studied as a substitute for glasses used in transparent ballistic shield systems by US Army researchers, due to its excellent optical properties, considerable mechanical resistance, low density and low manufacturing cost when compared to other glasses applied in this area. It is known that the ionic additives alter the properties of the magnesium aluminate by altering its microstructure and surface energy, being able to be fired at temperatures lower than the conventional, increasing the density of the ceramic (reduce porosity), stabilizing the grain size and changing the firing conditions, such as the amount of liquid phase present in the process. The nanostructured materials exhibit significantly better properties than the same materials when they present larger grain sizes, which directly affect properties such as transmittance and hardness of the material, opening a new horizon of possibilities in the scope of develop materials with properties that were previously not possible to be studied. As results of this study, the powders obtained through the Pechini method was successful, with crystallite sizes varying from 5 to 8.5 nm. After firing, the ceramics show grain size from 2 to 20 μm . The samples that presented lower values of porosity and higher values of Vickers hardness were the ones with 5 and 10% of additive. The higher value for density obtained after firing without pressure was 3.57 g/cm^3 .

Keywords: aluminate, magnesium, spinel, additives, titanium, Pechini

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa pela chance dada em Abril de 2016 para entrar em seu grupo de pesquisa e proporcionar não só a obtenção de um projeto de Iniciação Científica, como ter apoiado durante toda a trajetória deste estudo.

Agradeço também à Dra. Lorena Caliman e Luan Drezza que dentro do laboratório foram sempre muito atenciosos comigo e me ensinaram todas as práticas de laboratório e auxiliaram durante realização de diversas análises e procedimentos, tornando tudo mais fácil para quem estava pouco acostumado com o ambiente.

Por último, meus agradecimentos finais vão aos meus pais, que durante toda minha vida me apoiaram muito no que diz respeito à busca pelo conhecimento e também na vida acadêmica, fazendo tudo que foi possível para garantirem melhores condições para meu estudo e batalhando ao meu lado nos momentos difíceis, que não foram poucos.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Materiais nanométricos	1
1.2 Relevância do tema.....	5
1.2.1 Blindagem balística transparente.....	5
1.2.2 Aspectos econômicos.....	13
1.2.3 Outras aplicações tecnológicas	16
1.3 Os espinélios.....	17
1.4 O aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$)	19
1.5 Influência da adição de TiO_2 ao $MgAl_2O_4$	23
1.6 Sinterização	25
1.7 Sinterização com fase líquida	27
1.8 Influência da atmosfera de sinterização na queima de espinélios	28
1.9 Síntese pelo método de Pechini.....	29
2. Objetivos	32
3. Materiais e métodos	33
3.1 Síntese do aluminato de magnésio.....	33
3.2 Visão geral dos procedimentos.....	37
3.2.1 Fluorescência de raios X.....	38
3.2.2 Difração de raios X	40
3.2.3 Picnometria ao gás He.....	42
3.2.4 Adsorção de N_2	44
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
3.2.6 Microdureza vickers	48
4. Resultados e discussão	49
4.1 Análise química (FRX)	49
4.2 Análise de fases (DRX)	50

4.3	Tamanho de cristalito	51
4.4	Densidade dos pós nanométricos	52
4.5	Análise de superfície específica	52
4.6	Medidas de densidade a verde das amostras (sem moagem do pó)	54
4.7	Sinterização a 1650 °C sem moagem do pó	55
4.8	Medidas de densidade a verde das amostras (com moagem do pó)	55
4.9	Sinterização a 1650 °C após moagem do pó	56
4.10	Análise microestrutural (MEV)	58
4.11	Determinação de tamanho de grão.....	61
4.12	Análise de microdureza Vickers (HV)	62
5.	Conclusões	63
6.	Referências bibliográficas	64

Lista de Figuras

Figura 1 - Relação entre tamanho de partícula e porcentagem de átomos na interface e núcleo (CASTRO, 2013).....	2
Figura 2 - representação esquemática de um material nanoparticulado mostrando os átomos em contorno de grão (vermelho) e os átomos no interior do grão (azul). (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN 1995).....	3
Figura 3 - Comparação da porcentagem de átomos em contorno de grão entre materiais nanoparticulados e convencionais (seta vermelha indica a faixa de materiais convencionais) (TSUJI, 2010).....	3
Figura 4 - Diagrama de estabilidade de nanopartículas de 10YSZ em função de seu tamanho. (QUACH E CASTRO, 2012).....	5
Figura 5 - Sistema de blindagem multicamadas (PATEL, et al 2000)	6
Figura 6 - Possíveis aplicações da blindagem transparente (SUÁREZ et al, 2012)....	7
Figura 7 - Espectro de transmitância do AION, aluminato de magnésio e safira monocristalina de amostras com 2mm de espessura (RAMISETTY et al).....	9
Figura 8 - Mecanismos de deflexão de luz de um material policristalino (APPETZ E BRUGGEN, 2003).....	10
Figura 9 - Perfil de espalhamento de um feixe de luz quando incididos em amostra de alumina policristalina de 0,8mm de espessura polidas em ambos os lados (APPETZ E BRUGGEN, 2003).	10
Figura 10 - Comparação entre a) material orgânico translúcido b) Al ₂ O ₃ parcialmente transparente e c) espinélio totalmente transparente. (KRELL et al, 2010).....	11
Figura 11 - Esquema de uma blindagem balística e aparato utilizado para testes (STRASSBURGER, 2009).	12
Figura 12 - Velocidade residual do projétil em função da densidade superficial para os materiais analisados (STRASSBURGER, 2009).....	13
Figura 13 - níveis de blindagem segregados por permitidas ao público e não permitidas (militares). Fonte: Duo Blindagens.....	14
Figura 14 - Quantidade de blindagem transparente empregada pelo exército americano a cada ano, por tipo de veículo terrestre. (FRANKS, L.P, 2010).	15
Figura 15 - Comparação entre o aluminato de magnésio comercial e nanoestruturado após testes balísticos (FRANKS, L.P, 2010).....	16

Figura 16 - Alcance das soluções sólidas de espinélio na natureza (Rochas e Processos Ígneos: Um Guia Prático)	18
Figura 17 - Célula unitária do aluminato de magnésio.	21
Figura 18 - Diagrama de fases do sistema MgO e Al ₂ O ₃ (ZHANG e LEE, 2004).	22
Figura 19 - Aluminato de magnésio puro na forma de pó e peça de aluminato de magnésio após tratamento térmico e acabamento (Fonte: US Naval Research Laboratory, adaptado)	22
Figura 20 - Porosidade aparente e densidade das amostras após sinterização a 1600°C (YAN, 2015).	24
Figura 21 - Resistências de compressão e flexão das amostras (YAN, 2015).....	24
Figura 22 - Pescoços formando durante o processo de sinterização no contato entre as nanopartículas (GERMAN, 1996).....	26
Figura 23 - estágios da sinterização (GERMAN, 1996).....	27
Figura 24 - Estágios da sinterização com presença de fase líquida (GERMAN, 1985).	28
Figura 25 - micrografias MEV das amostras após sinterização a 1600°C por 3h. a) ao ar. b) atmosfera redutora. SP: espinélio, R: rutilo, SPTi: espinélio contendo rutilo. (NAGHIZADEH et al, 2011).....	29
Figura 26 - Esquema da poliésterificação do método de Pechini. (LEE et al, 2003 – adaptado).....	31
Figura 27 - Resina de MgO sendo preparada pelo método de Pechini.....	34
Figura 28 - Prensagem uniaxial a frio de pós (Substances & Technologies)	36
Figura 29 - Prensa uniaxial utilizada na preparação das amostras	37
Figura 30 - Fluxograma de procedimentos realizados no estudo	38
Figura 31 - Esquema de um equipamento para análise de fluorescência de raios X. (FISCHER)	40
Figura 32 - Esquema da difração de raios X e a Lei de Bragg (Fonte: University of Illinois Publish Site).....	41
Figura 33 - Picnometro de gás hélio AccuPyc II 1340 (Micrometrics Instrument Corporation)	44
Figura 34 - Formação das multicamadas durante o procedimento BET (Fonte: Micromeritics Particle Testing)	45

Figura 35 - Polimento de amostras em politriz automática.....	46
Figura 36 - Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura. (Fonte: Australian Microscopy & Microanalysis Research Family).....	47
Figura 37 - Esquema de medição de microdureza vickers (Substance & Technologies).....	48
Figura 38 - Resultados da análise DRX referente às 5 amostras calcinadas a 900 °C por 15 h.....	50
Figura 39 - Mecanismo de formação de uma partícula a partir de aglomerados de cristalitos.....	53
Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas por método Pechini após sinterização (1650 °C). A) Fase secundária formada. Magnitude do aumento: 2500x.	58
Figura 41 - Resultados da análise EDS, comparando as duas regiões da amostra: 1) Fase secundária formada e 2) aluminato de magnésio dopado.....	60
Figura 42 - Exemplo de linha teste utilizada para realizar medição do tamanho médio de grão no software utilizando o software Image J.	61

Lista de Tabelas

Tabela 1- Densidades e custo de produção de diferentes sistemas de blindagem transparente (YILMAZ, 2015).	14
Tabela 2 - Comparaçao entre espinélio, safira monocristalina e outros vidros utilizados na proteção de telas de celulares (YILMAZ, 2015).	17
Tabela 3 - Soluções sólidas de espinélios encontradas na natureza e suas características (Rochas e Processos Ígneos: Um Guia Prático).	19
Tabela 4 - Propriedades do aluminato de magnésio estequiométrico (LEE et al, 1996).	20
Tabela 5 - Resultados da análise de ICP para a resina de alumínio e de magnésio	35
Tabela 6 - Porcentagens em massa de cada óxido presente nas amostras.	49
Tabela 7 - Porcentagens molares de cada óxido de interesse por amostra.	49
Tabela 8 - Relações entre cada óxido de interesse por amostra ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}:\text{TiO}_2$).	49
Tabela 9 - Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherer.	51
Tabela 10 - Resultados da picnometria utilizando gás Hélio.	52
Tabela 11 - Resultados da Análise BET.	53
Tabela 12 - Relação entre diâmetro de partícula BET e diâmetro de partícula calculado pela equação de Shcerer.	54
Tabela 13 - Medidas de densidade a verde de cada amostra.	55
Tabela 14 - Medidas de densidade após sinterização (1650°C) de cada amostra.	55
Tabela 15 - Medidas de densidade a verde de cada amostra após moagem dos pós.	56
Tabela 16 - Medidas de densidade após moagem dos pós e sinterização (1650°C).	56
Tabela 17 - Tamanho médio de grão segundo a norma ASTM E112 (método de Heyn).	61
Tabela 18 - Microdureza calculada (Vickers e em GPa).	62

Lista de Símbolos

G_s – energia livre de superfície

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

cm - centímetro

h - hora

g – grama

MPa - mega Pascal

GPa - giga Pascal

m – metro

cm - centímetro

min - minuto

μm – micrometro

nm - nanometro

s - segundo

T - temperatura

ρ – densidade

Θ - ângulo de difração de raios X

P – carga aplicada pelo indentador

τ – tamanho de cristalitos

n – ordem de difração

β – largura do pico de difração a meia altura

S – área calculada pelo método BET

N_{av} – número de Avogadro

D_{BET} – diâmetro de partícula calculada com base na Área BET

D_{DRX} – diâmetro de cristalito calculado por BET

K – fator de forma

d_m – média aritmética das diagonais da endentação

$\text{HV}_{0,1}$ - microdureza vickers com carga de 100 gramas-força

1. Introdução

1.1 Materiais nanométricos

A nanotecnologia já é desde o início do século XXI, um negócio que envolve bilhões de dólares e a cada ano que passa atrai mais investimentos. Isso se deve não apenas às características únicas que podem ser exploradas ao desenvolver materiais nanométricos, mas também pela dificuldade de se obter materiais nanométricos que sejam termodinamicamente estáveis, o que justifica o alto investimento. O valor do investimento em nano-sistemas já era de aproximadamente 100 milhões de dólares.¹

Segundo o *United States National Nanotechnology Initiative* por nanotecnologia se entende toda ciência, engenharia e tecnologia realizada na escala nanométrica, que abrange as dimensões de 1 a 100 nm.

Muitas das propriedades únicas que os materiais nanométricos apresentam advém do fato de uma grande porcentagem de seus átomos estarem concentrados na região de superfície (como mostra a Figura 1), por exemplo, as propriedades ferroelétricas que o titanato de bário ($BaTiO_3$) possui está diretamente ligada ao seu tamanho de grão.² Já os materiais com tamanho de grão acima da faixa do nanométrico apresentam a maior parte destes no interior das partículas, como esquematizado na Figura 2 e Figura 3.

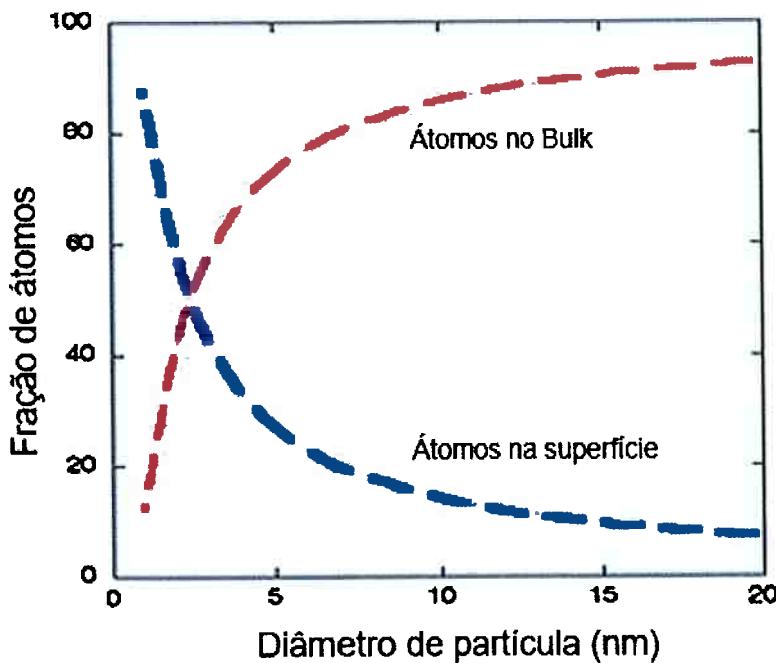


Figura 1 - Relação entre tamanho de partícula e porcentagem de átomos na interface e núcleo (CASTRO, 2013).

Neste modelo físico (Figura 2), os átomos do interior dos grãos têm cor azul e os átomos localizados nas interfaces têm cor vermelha. Em materiais convencionais as duas frações estão presentes, porém quando o tamanho de grão está na faixa abaixo de 100 nm é possível estimar matematicamente que a quantidade de átomos localizados na interface é semelhante àquela que está localizada no interior dos grãos.³⁻⁴

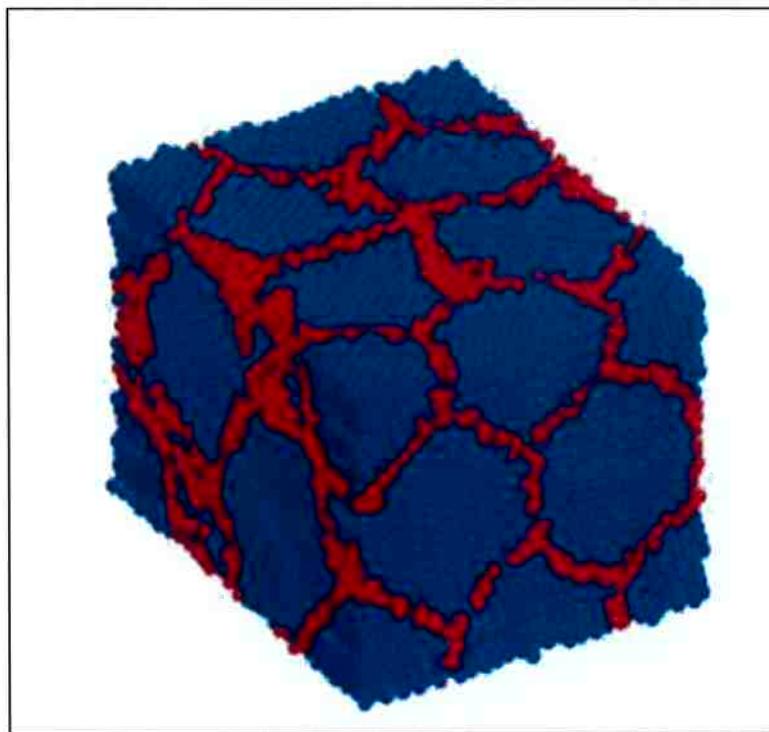


Figura 2 - representação esquemática de um material nanoparticulado mostrando os átomos em contorno de grão (vermelho) e os átomos no interior do grão (azul). (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN 1995).

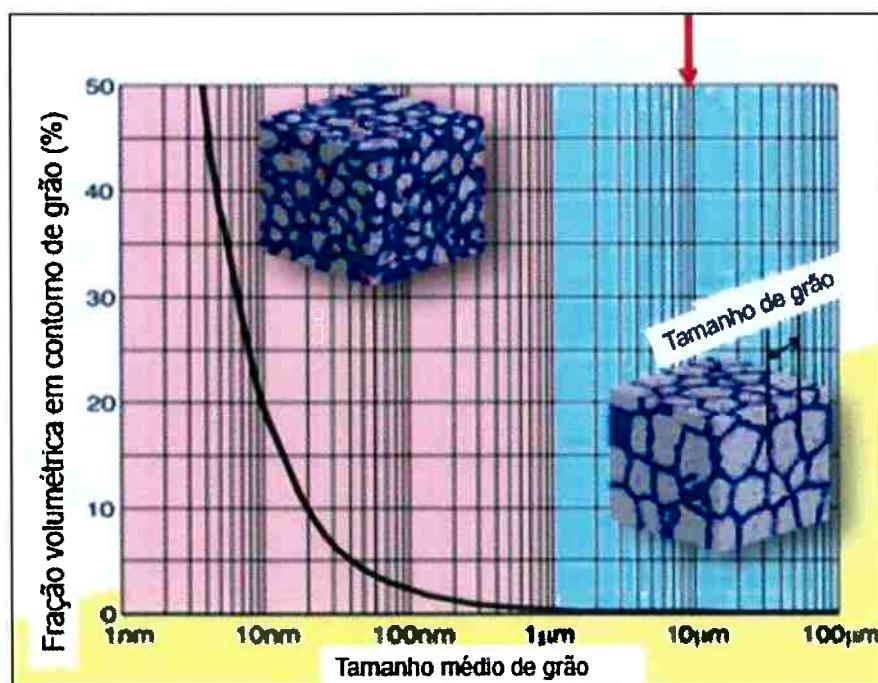


Figura 3 - Comparação da porcentagem de átomos em contorno de grão entre materiais nanoparticulados e convencionais (seta vermelha indica a faixa de materiais convencionais) (TSUJI, 2010).

A alta área superficial e contornos de grão confere aos nanomateriais uma elevada quantidade de energia livre, que pode ser descrita pela equação apresentada:

$$G_s = \Sigma \gamma \cdot A \quad (J) \quad (1)$$

Onde:

- G_s é o valor da energia livre de superfície
- γ é a energia de superfície ou de contorno de grão por unidade de área
- A é a área total do material

Ao serem expostos a altas temperaturas (como na sinterização) os nanomateriais recebem uma grande quantidade de energia, e como são termodinamicamente instáveis, os grãos tendem a crescer, a menos que haja um obstáculo para barrar tal crescimento.

Para essa finalidade, faz-se o uso de aditivos para alterar a composição química do material. Quando um íon é adicionado ao sistema nanométrico, três fenômenos podem ocorrer:⁵

- Formação de excesso de superfície nas interfaces;
- Formação de uma solução sólida extensiva;
- Nucleação de uma segunda fase.

Do ponto de vista do objetivo do presente estudo, o segundo e o terceiro fenômeno seriam prejudiciais à obtenção da amostra de interesse final, visto que a nucleação de uma segunda fase ou à formação de uma solução sólida extensiva podem ser prejudiciais à sinterização e densificação da amostra.

A nucleação de uma segunda fase nas amostras levaria a uma mudança nas propriedades da cerâmica obtida ao final da sinterização. O ideal é sempre partir de uma amostra de aluminato de magnésio de composição estequiométrica, um grande desvio dessa composição pode levar à formação de uma segunda fase e poderá comprometer o resultado final.

Do ponto de vista tecnológico, o fenômeno de excesso de superfície é o único dos três que tem um papel positivo na estabilização das nanopartículas do sistema. Já a formação de uma solução sólida geralmente leva à formação de defeitos

puntiformes, o que aumenta a difusão, e, por consequência, o tamanho de grão do material.

A Figura 4 mostra resultados do estudo de Quach e Castro, na qual foi calculada a quantidade de energia livre em função do diâmetro de partícula de amostras de 10YZS (zircônia estabilizada contendo 10% em mol de itria). Pode-se perceber que quanto menor o tamanho de grão da nanopartícula, maior será a energia livre associada ao seu contorno de grão e maior será a sua tendência a crescer durante uma etapa de sinterização, resultando em perdas de propriedades.⁶

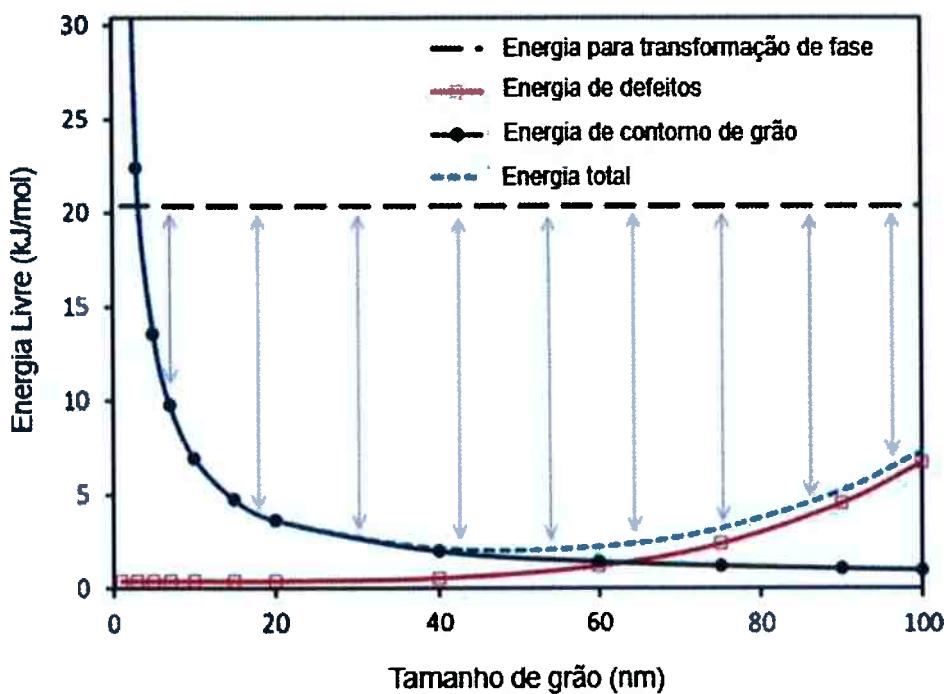


Figura 4 - Diagrama de estabilidade de nanopartículas de 10YSZ em função de seu tamanho. (QUACH E CASTRO, 2012).

1.2 Relevância do tema

1.2.1 Blindagem balística transparente

Nos ambientes de guerra atuais os armamentos e projéteis utilizados estão cada vez mais poderosos, calibres perfurantes, incendiários e os que utilizam o carbeto de tungstênio em seu núcleo, promovendo danos cada vez maiores nos sistemas de

blindagens. Esses sistemas são usualmente compostos por um laminado de vidro e polímero (geralmente o policarbonato, capaz de conter os estilhaços) e uma camada vítreia intermediária para agregá-los. Para torná-los mais resistente, faz-se ainda o uso de uma camada cerâmica transparente de alta dureza, capaz de quebrar a ponta dos projéteis após o impacto, enquanto as camadas subsequentes ficam responsáveis por fornecer resistência adicional ao sistema e absorver a energia residual do projétil (Figura 5). Os sistemas de blindagem balística atualmente existentes são normalmente formados por camadas. A primeira delas é constituída por um material cerâmico de alta dureza, projetada para quebrar e deformar a ponta dos projéteis durante o seu impacto com o alvo. Camadas subsequentes são adicionadas para promover resistência adicional à penetração e, principalmente, absorção de energia.

No sistema de blindagem transparente à medida que a espessura das camadas aumenta, há a perda de transparência e aumento indesejado do peso total do sistema. Esse fato justifica os esforços recentes que têm sido realizados no sentido de desenvolver novos sistemas de blindagem. Ambientes de guerra futuros irão requerer uma blindagem leve, ajustável, multifuncional e acessível, condições que o sistema atual de blindagem transparente ainda não oferece.⁷⁻⁸

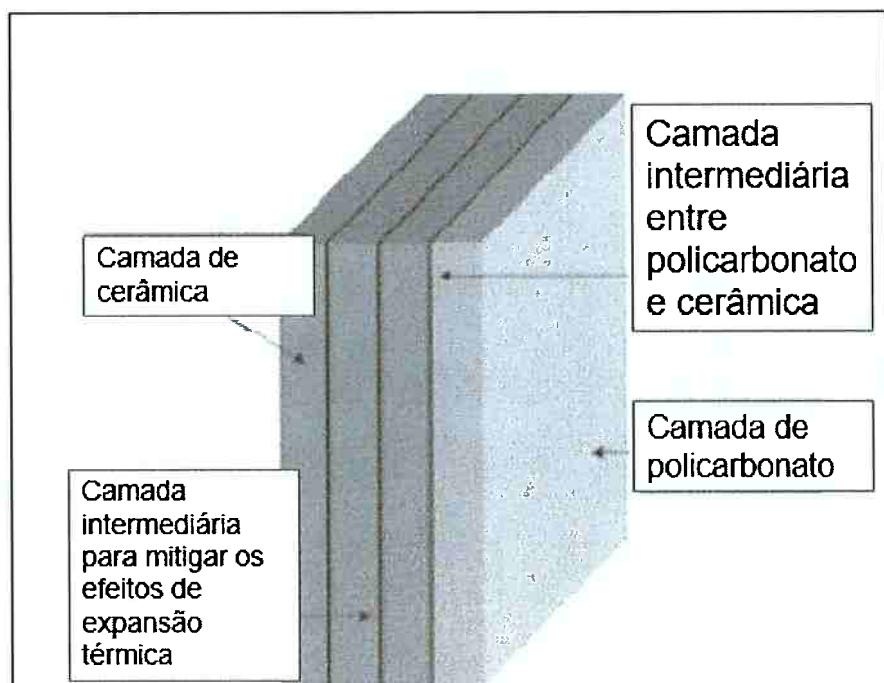


Figura 5 - Sistema de blindagem multicamadas (PATEL, et al 2000).

A ciência dos materiais se tornou cada vez mais relevante no decorrer das últimas três décadas. Um dos avanços significativos foi nas pesquisas de materiais para a blindagens transparentes. A Figura 6 mostra algumas aplicações da blindagem transparente.⁹

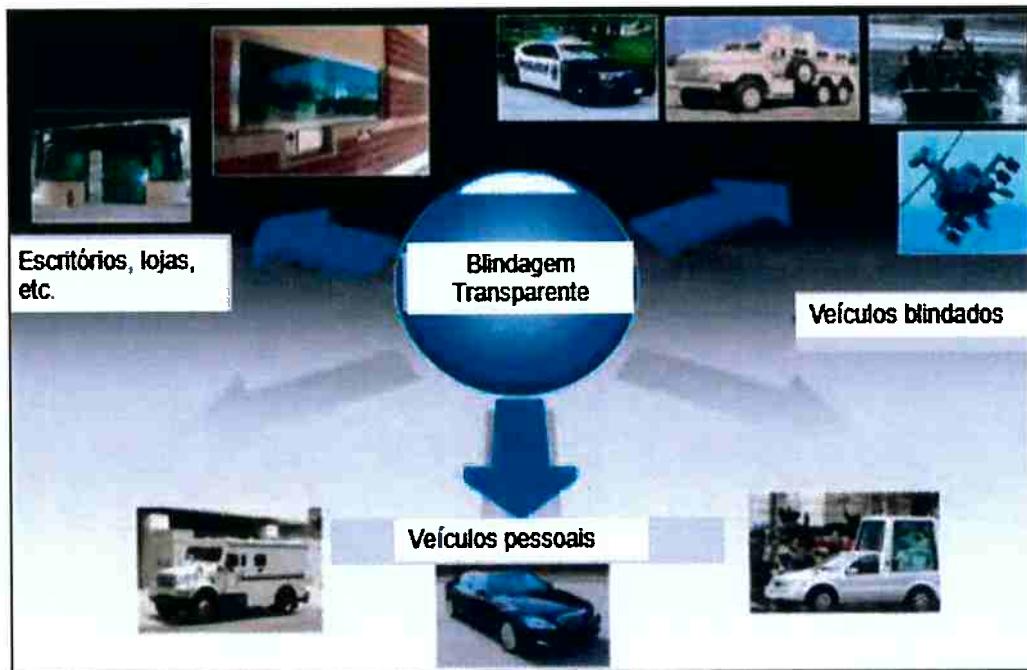


Figura 6 - Possíveis aplicações da blindagem transparente (SUÁREZ et al., 2012).

Nestes estudos foram avaliados a safira, o oxinitreto de alumínio (AlON), o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) e o policristal α - Al_2O_3 de tamanho submicrométrico. Tais materiais preenchem os requisitos de dureza e transparência necessários à blindagem, exibindo ainda menor peso quando comparados aos laminados de vidro/polímero (que necessitam uma espessura muito maior para satisfazer a blindagem segura de um campo de batalha). Para essa determinada aplicação, faz-se necessário a garantia de uma densificação extremamente elevada do material cerâmico, afim de substituir a camada de vidro primária e reduzir o peso do sistema de blindagem.⁷

Krell e Bales classificaram o aluminato de magnésio como um material com grande potencial para a blindagem transparente e leve. No entanto, como todo

material cerâmico transparente, é necessário que sua porosidade seja mantida abaixo de 0,01%, para garantir suas propriedades óticas.¹⁰

A blindagem transparente engloba, do ponto de vista bélico, proteção pessoal, veículos terrestres (miras e visores de tanques) e aéreos, equipamentos e sensores embutidos nos armamentos. Aplicações comerciais desse tipo de blindagem incluem: visores para capacetes de soldados, vidros de segurança dos transportes, permitindo a observação do ambiente externo.⁸

Outros estudos utilizaram Y_2O_3 como aditivo para o aluminato de magnésio para estabilizar o tamanho de grão do aluminato de magnésio. O objetivo consistia na aplicação do material nanoestruturado em janelas de infravermelho de mísseis de alta velocidade, que atingiram o valor teórico de transmitância na faixa do comprimento de onda de 4 a 5 μm , com tamanho de grão da ordem de 350 nm.¹¹

O MgAl_2O_4 puro quando em sua forma policristalina, tende a ser transparente e suas propriedades tanto físicas quanto óticas são melhores quando sinterizado pelo método de prensagem isostática a quente. O aluminato de magnésio mostra algumas vantagens quando comparado com seus concorrentes, AION e safira:⁸

- Mesmo puro pode ser sinterizado em temperaturas menores que o AION, sendo esse um ganho significante do ponto de vista de economia durante o processo de fabricação. Vale ressaltar ainda que os aditivos iônicos utilizados com o aluminato de magnésio podem abaixar ainda mais a temperatura de sinterização do sistema;
- A safira é anisotrópica e birrefringente, podendo causar distorções óticas.¹²

A Figura 7 mostra uma comparação de transmitância entre os três tipos de cerâmicas transparentes em questão, evidenciando o melhor valor da propriedade para o aluminato de magnésio, entre os comprimentos de ondas de 0,5 a 7 μm .¹³

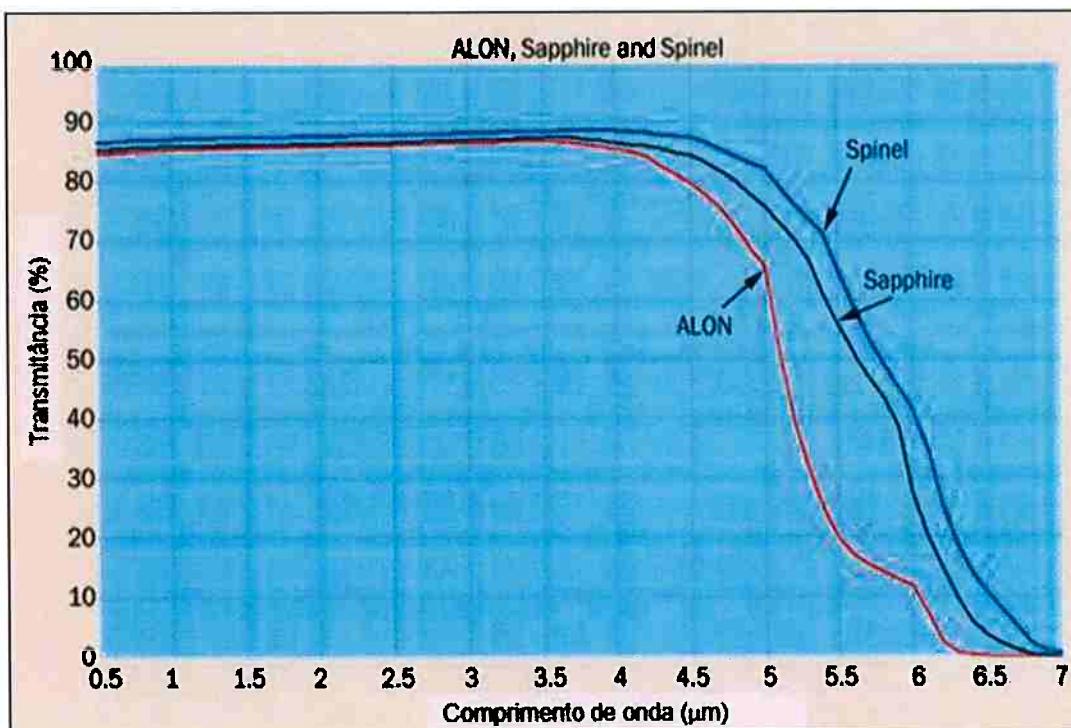


Figura 7 - Espectro de transmitância do ALON, aluminato de magnésio e safira monocristalina de amostras com 2mm de espessura (RAMISETTY et al).

Nas amostras de aluminato de magnésio, o que pode influenciar a transmitância de luz são a porosidade, presença de fases secundárias e o acabamento superficial do material¹⁴. Um estudo de Apetz e Bruggen mostra quais são os principais mecanismos de deflexão da luz quando um feixe incide sobre um material policristalino cerâmico (Figura 8) e também que o tamanho médio de grão influencia no valor da transmitância do material, sendo os mais transparentes aqueles com menores valores de tamanho de grão (Figura 9).¹⁵

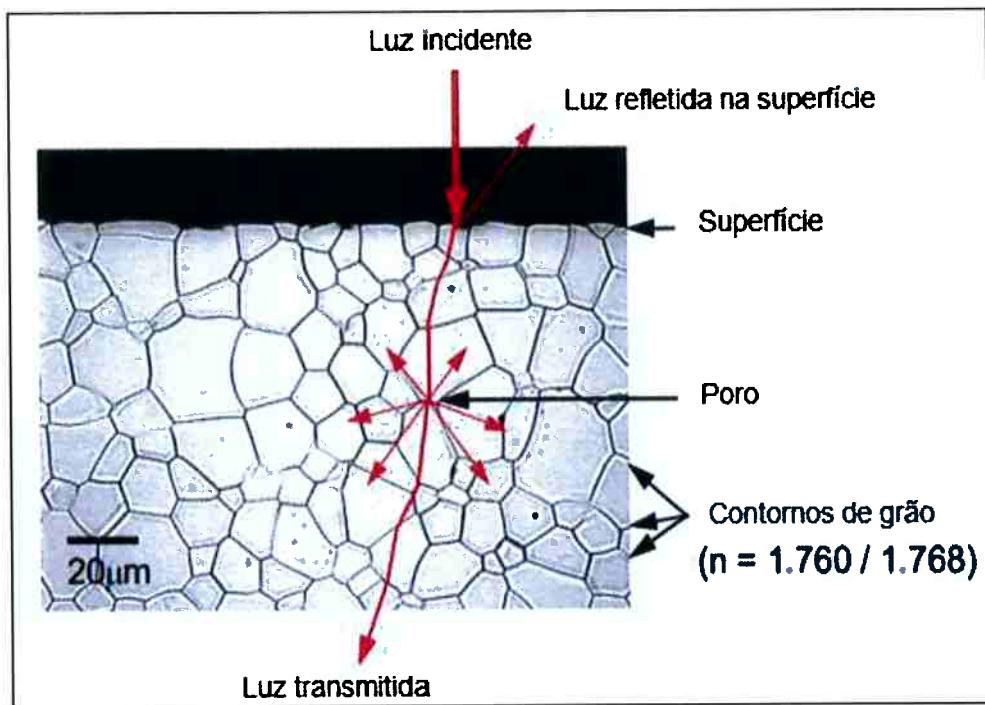


Figura 8 - Mecanismos de deflexão de luz de um material policristalino (APPETZ E BRUGGEN, 2003).

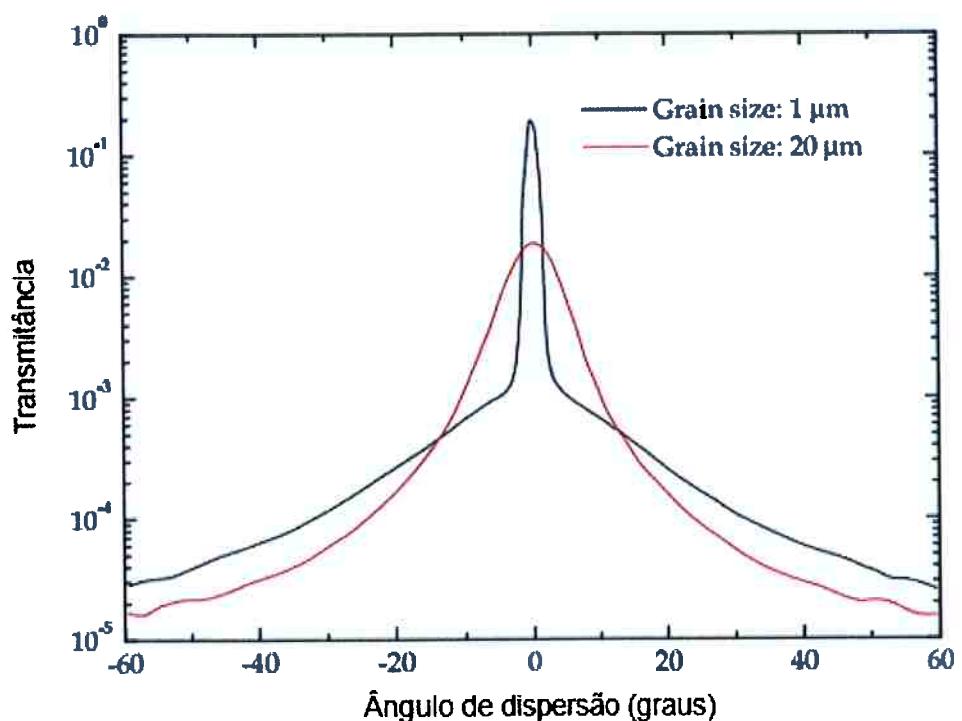


Figura 9 - Perfil de espalhamento de um feixe de luz quando incididos em amostra de alumina policristalina de 0,8mm de espessura polidas em ambos os lados (APPETZ E BRUGGEN, 2003).

Pode-se observar na Figura 10 a comparação entre amostras de cerâmicas obtidas de diferentes materiais, um translúcido, um de transparência média (curta distância) e outro, o espinélio, totalmente transparente.

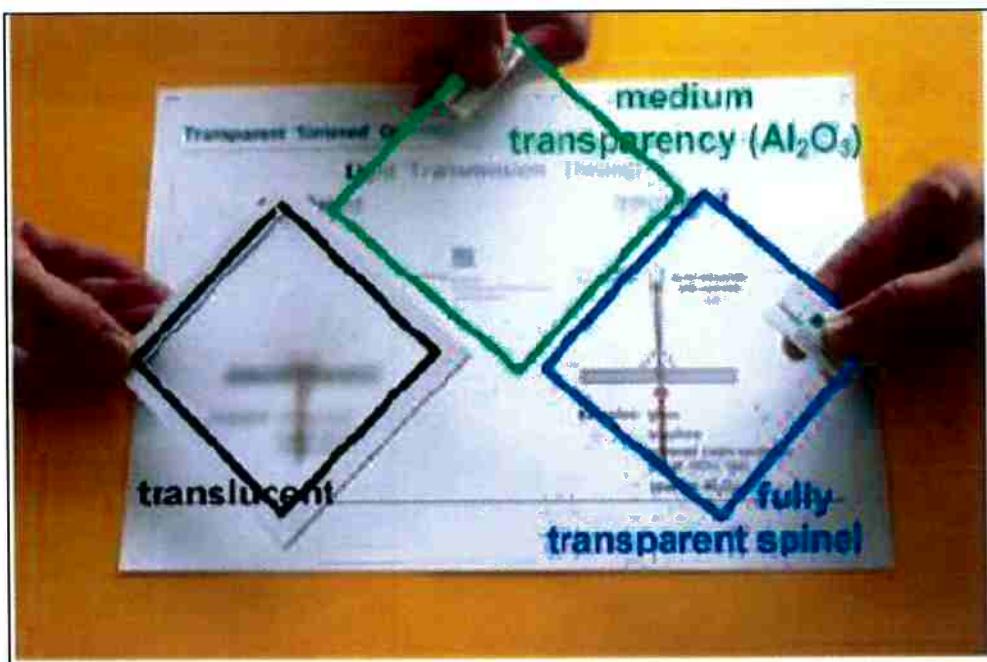


Figura 10 - Comparação entre a) material orgânico translúcido b) Al_2O_3 parcialmente transparente e c) espinélio totalmente transparente. (KRELL et al, 2010).

Além das propriedades óticas, os materiais devem ser testados do ponto de vista mecânico, para determinar se realmente é possível utilizá-lo em ambientes de guerra, onde são utilizados projéteis extremamente agressivos, com uma grande capacidade de perfuração e velocidade.

A escolha do material utilizado na primeira camada do sistema de blindagem irá depender de propriedades como densidade, porosidade, tenacidade à fratura, módulo de Young, dureza, entre outras; além da transparência anteriormente discutida.

Strassburger realizou testes com diversos tipos de materiais para estudar as suas capacidades de mitigar os danos de um projétil típico de rifles de guerra. O modelo utilizado para teste está apresentado na Figura 11.¹⁶

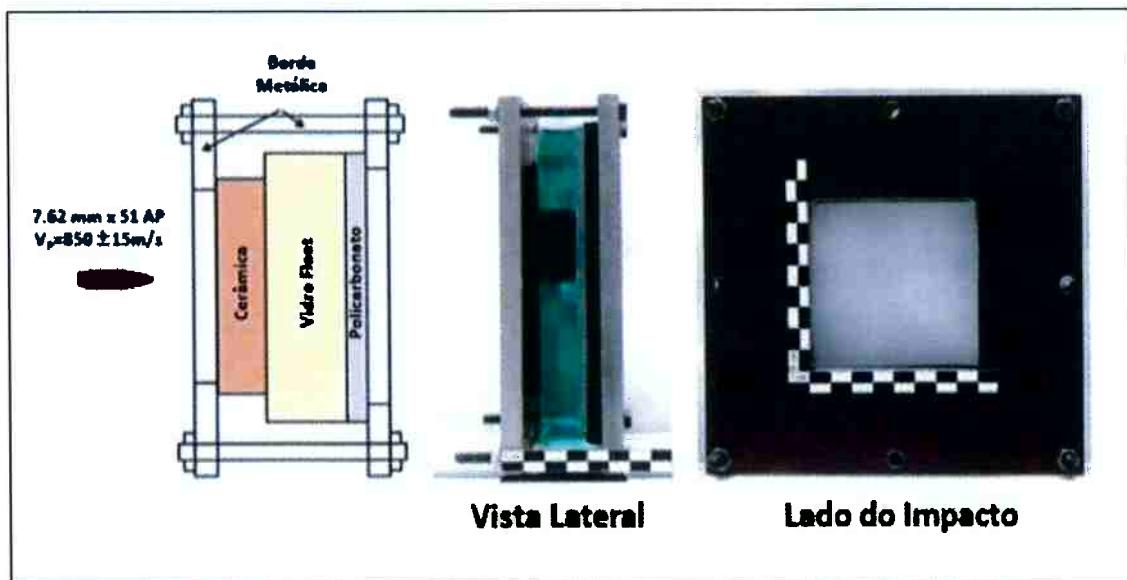


Figura 11 - Esquema de uma blindagem balística e aparato utilizado para testes (STRASSBURGER, 2009).

Vale ressaltar que o desempenho balístico de um material está intimamente ligado à sua microestrutura, que irá afetar suas propriedades físicas e mecânicas, influenciar nos mecanismos de propagação de trincas, fragilização e dissipação de energia recebida do projétil. Com isso, toda a parte microestrutural bem como as propriedades físicas do material devem ser consideradas no momento de criação de um sistema balístico confiável e que atenda aos pré-requisitos.¹⁷

A Figura 12 mostra os resultados obtidos por Strassburger ao testar os seguintes materiais: alumina sinterizada (Al_2O_3), safira, aluminato de magnésio puro (MgAl_2O_4) e oxinitreto de alumínio (AlON). A Figura 13-a mostra a velocidade residual em função da densidade superficial, para diversas espessuras de cada um dos materiais, enquanto a Figura 13-b mostra os dados de densidade superficial total em função da espessura cerâmica utilizada no sistema de blindagem, ou seja, considera-se não só o material cerâmico utilizado na primeira camada, mas os três componentes (cerâmica, vidro float e PC).¹⁶

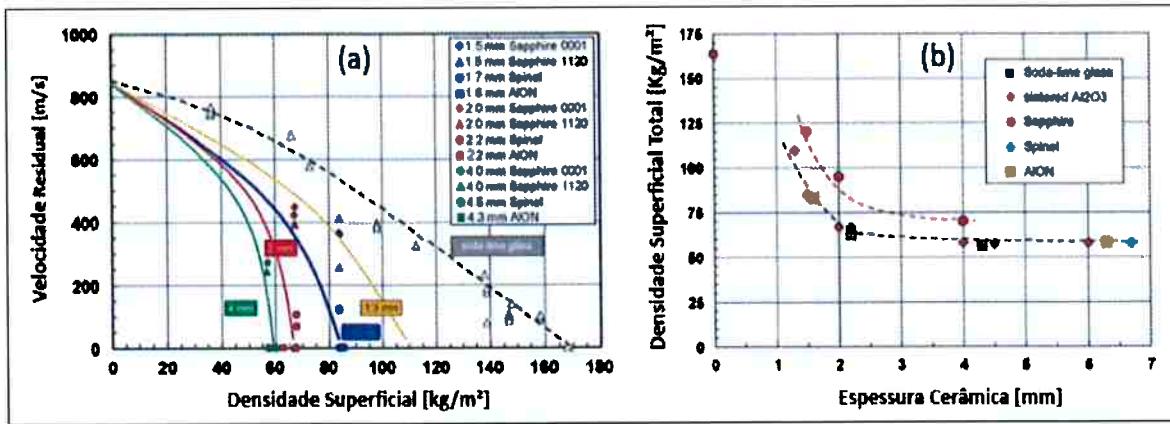


Figura 12 - Velocidade residual do projétil em função da densidade superficial para os materiais analisados (STRASSBURGER, 2009).

Pode-se perceber que a capacidade de proteção do sistema balístico aumenta com o aumento da espessura do material cerâmico, apresentando um grande aumento entre 1 e 2 mm e um patamar ao chegar na espessura de aproximadamente 4 mm. A safira foi aquela que apresentou a maior densidade para mitigar a ação do mesmo projétil, sendo este um ponto importante que levanta a importância da sua substituição por um material que ofereça um peso final reduzido e aumente a mobilidade para os soldados ou veículos, bem como a redução de gasto com combustíveis.

O espinélio foi testado com as espessuras de 1,7; 2,2 e 4,5 mm, não havendo perfuração do alvo com a espessura de 4,5mm. A sequência de materiais que ofereceram melhor resistência balística, do maior para o menor foi: alumina sinterizada, AION, aluminato de magnésio e a safira.¹⁶

1.2.2 Aspectos econômicos

Com base em estudos da instituição Istanbul Sehir University Technology Transfer Office, a Tabela 1 mostra uma comparação entre as densidades e o custo de uma blindagem balística transparente necessária para mitigar os danos causados de um projétil com velocidade de 850 m/s e 7,62 mm, condizente com uma blindagem militar, níveis III e IV, como mostra a Figura 13. Os custos foram normalizados pelo

valor de referência da safira (Al_2O_3). O custo foi normalizado com base no valor da safira.

Pode-se notar que a relação custo benefício dos espinélio de magnésio é consideravelmente maior que o do AION, apresentando uma densidade similar e um custo 50 % menor.¹⁸⁻¹⁹

Tabela 1- Densidades e custo de produção de diferentes sistemas de blindagem transparente (YILMAZ, 2015).

Sistema de Blindagem Transparente	Densidade Superficial		Custo (valores normalizados)
		(kg/m²)	
Aluminato de Magnésio	70		30
ALON	65		60
Safira	100		100
Vidro sodo cálcico	165		5

Níveis de Blindagem	Projéteis	Armamento	Munição do Ensaio	Energia Cinética (J)	Massa do Projétil (g)	Velocidade do Projétil (m/s)	Número de Impactos
I			22LR-IV Chumbo	133	2.6	230 +/- 12	05
I			.38 Especial RN Chumbo	342	10.2	250 +/- 15	05
II-A			9mm FMJ	441	8	332 +/- 12	05
II-A			.357 Magnum JSP	740	10.2	381 +/- 15	05
II			9mm FMJ	513	8	358 +/- 12	05
II			.357 Magnum JSP	921	10.2	425 +/- 15	05
III-A			9mm FMJ	726	8	426 +/- 15	05
III-A			.44 Magnum SWC Chumbo	1411	15,55	426 +/- 15	05
III			M16/AR15 Colt 5,56 x 45mm FMJ	1796	3,6	980 +/- 15	05
III			AK 47 7,62 X 39mm FMJ	1909	4,1	965 +/- 15	05
IV			FAL 7,62 x 51mm FMJ	3408	9,7	838 +/- 15	05
IV			30-06 AP	4210	10,8	868 +/- 15	01

Figura 13 - níveis de blindagem segregados por permitidas ao público e não permitidas (militares). Fonte: Duo Blindagens.

Segundo estudos de custo do exército americano da última década, a quantidade de blindagem transparente utilizada em veículos terrestres vem mostrando aumento de aproximadamente 20% ao ano considerando períodos entre 2006 e 2008, como mostrado na Figura 14.²⁰

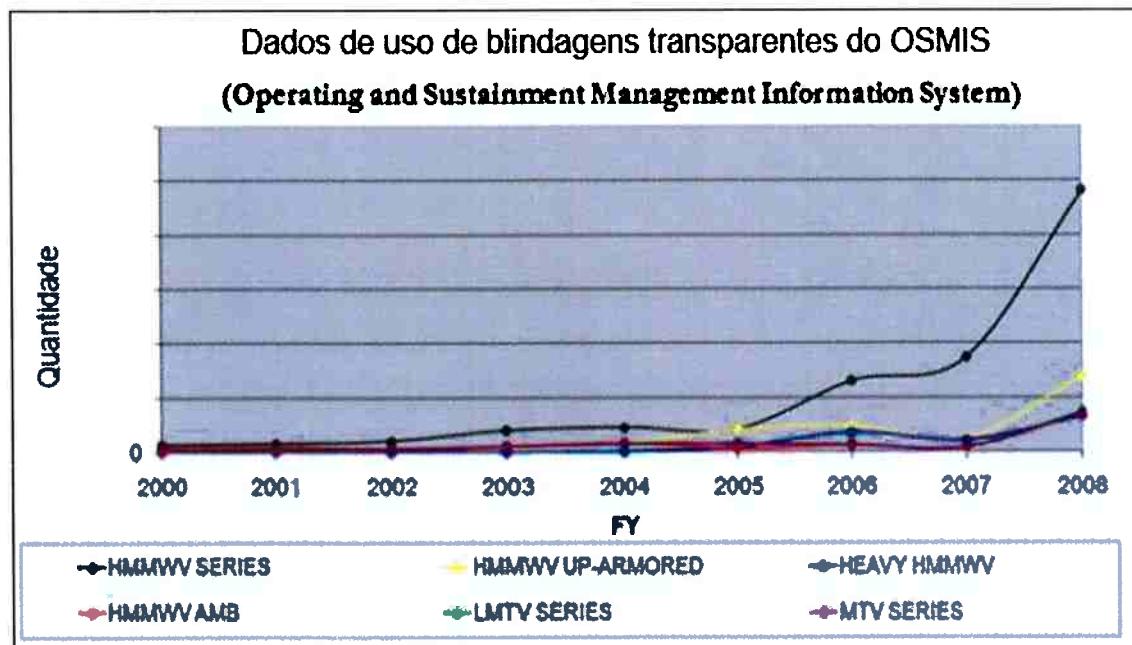


Figura 14 - Quantidade de blindagem transparente empregada pelo exército americano a cada ano, por tipo de veículo terrestre. (FRANKS, L.P., 2010).

Aproximadamente US\$ 100.000,00 foram gastos por dia entre os anos de 2006 a 2008 em blindagens transparentes.²⁰

Se for tomado como base o uso da safira monocristalina como principal material utilizado na fabricação dos sistemas de blindagens e comparar com o custo do aluminato de magnésio (cerca de 30 % do valor da safira), o exército americano estuda a possibilidade de uma economia na ordem de US\$ 70.000,00 ao dia, considerando apenas o ramo de veículos terrestres.

Neste mesmo estudo, foi mostrado testes entre o aluminato de magnésio comercial (tipicamente com tamanho de grão acima da faixa de 50 µm) e o nanoestruturado (com tamanho médio de grão menor que 2 µm). Vale ressaltar que o autor define o aluminato de magnésio com grão na faixa de 2 µm como nanométrico. Os resultados iniciais do teste com projéteis típicos usados nos campos de batalha

estão mostrados na Figura 15, que indica uma ocorrência de fraturas mais deletérias no aluminato de magnésio comercial quando comparado com o aluminato de magnésio com tamanho de grão abaixo de 2 µm.

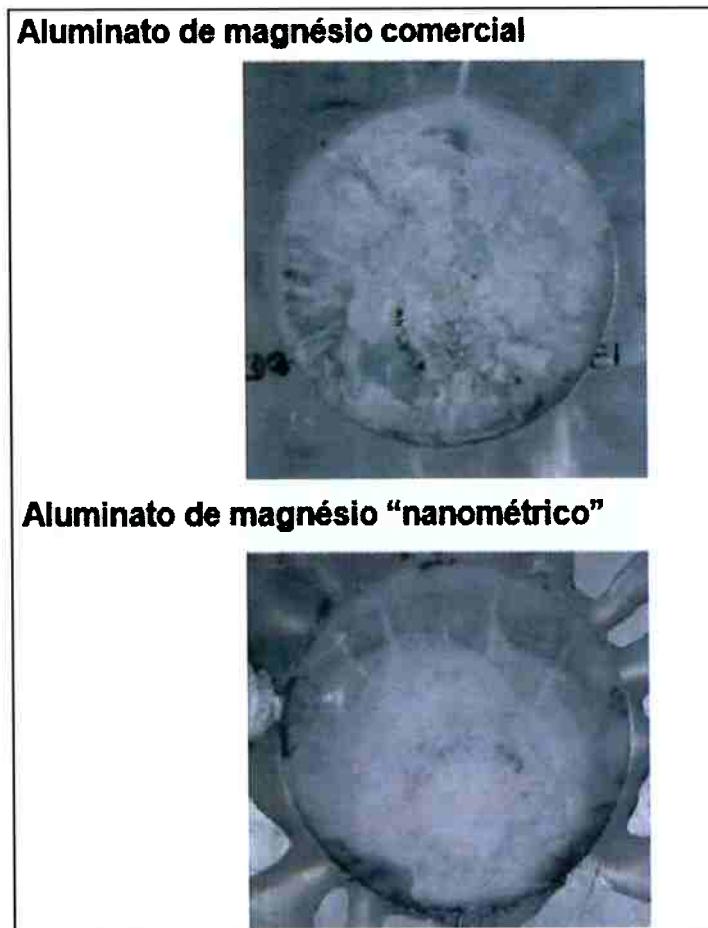


Figura 15 - Comparação entre o aluminato de magnésio comercial e nanoestruturado após testes balísticos (FRANKS, L.P., 2010).

1.2.3 Outras aplicações tecnológicas

No mesmo ramo de cerâmicas transparentes, estuda-se a possibilidade de aplicação do aluminato de magnésio na fabricação de telas para celulares, que hoje em dia ainda mostram-se frágeis, com diversos casos de necessidade de troca de telas pelo vidro frontal danificado.

Muitas pesquisas focam na utilização da safira monocristalina para tal uso, porém apesar da sua elevada resistência e também dureza (o que faz com que a tela

seja quase totalmente resistente a riscos), o valor de fabricação destas telas ainda é muito elevado, o que inviabiliza a produção industrial em massa para esse propósito. Uma comparação do valor e da dureza dos vidros atualmente usados para a proteção de telas de celulares, do aluminato de magnésio e da safira estão apresentada na Tabela 2.¹⁸

Tabela 2 - Comparação entre espinélio, safira monocristalina e outros vidros utilizados na proteção de telas de celulares (YILMAZ, 2015).

Material	Dureza (GPa)	Custo (normalizado)
Aluminato de Magnésio	15	30
Safira	16-20	100
Gorilla Glass	6,4	10
Schott Glass	6,7	10

Outra aplicação onde se encaixaria o aluminato de magnésio é na fabricação de cadinhos cerâmicos, sua elevada resistência térmica, baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica, fazem do aluminato de magnésio uma opção muito interessante para a fabricação de cadinho para se usar sob condições extremas em que cerâmicas tradicionais e metais não cumprem com êxito a função.

1.3 Os espinélios

Os espinélios são óxidos ternários que apresentam formula química genérica do tipo XY_2O_4 , na qual “X” indica um cátion metálico bivalente (Zn, Mg, Fe, Ni, etc.) e “Y” representa um cátion metálico trivalente (Al, Fe, Cr, etc.).

Na mineralogia, um espinélio pode ter três diferentes definições, que são elas:

1. O grupo inteiro de óxidos ternários de simetria cúbica que compartilham a fórmula geral $X^{2+}Y^{3+}O_4$, onde X é um elemento bivalente e Y um elemento trivalente, como definido acima.

2. Uma das três séries de solução sólida Mg – Fe²⁺ (Figura 16).
3. Um membro extremo (como o aluminato de magnésio – Figura 16).²¹

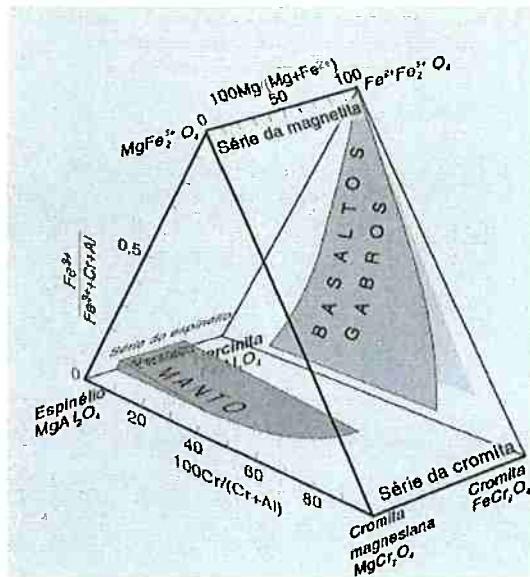


Figura 16 - Alcance das soluções sólidas de espinélio na natureza (Rochas e Processos Igneos: Um Guia Prático).

Os espinélios são materiais importantes em rochas maficas e ultramáficas, mas por sua opacidade, na maioria das vezes, seu valor diagnosticado no exame por luz transmitida é limitado.

A Tabela 3 traz um resumo das principais séries de soluções sólidas do espinélio na natureza, bem como o grau de opacidade.²¹

Tabela 3 - Soluções sólidas de espinélios encontradas na natureza e suas características (Rochas e Processos Igneos: Um Guia Prático).

Séries do espinélio	Y^{3+}	Membro extremo magnesiano	Membro extremo ferroso	Nomes de membros intermediários	Opacidade
Espinélio	Al^{3+}	Espinélio MgAl_2O_4	Hercinita FeAl_2O_4	Pleonasto	De marrom a verde escuro
Cromita	Cr^{3+}	Cromita magnesiana MgCr_2O_4	Cromita FeCr_2O_4	-	Opaco
Magnetita	Fe^{3+}	Ferrita magnesiana $\text{MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$	Magnetita $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	-	Opaco

1.4 O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4)

O aluminato de magnésio apresenta propriedades excelentes e sustentam sua aplicação industrial: alto ponto de fusão (em torno de 2135°C), grande estabilidade em baixas e altas temperaturas, baixa condutividade térmica, alta resistência aos ácidos, dentre outras. A Tabela 4 apresenta uma lista de propriedades de interesse do aluminato de magnésio estequiométrico.²²

Tabela 4 - Propriedades do aluminato de magnésio estequiométrico (LEE et al, 1996).

Propriedades		
Ponto de fusão (°C)		2135
Expansão térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	100°C	5,6
	500°C	7,6
	1000°C	8,4
	1500°C	10,2
Condutividade térmica (W/mK)	25°C	15
	100°C	13
	500°C	8
	1000°C	5
Densidade (g.cm^{-3})	3,58	
Módulo de elasticidade (GPa)	240 - 284	
Resistência à flexão (MPa)	25°C	110 - 245
	1400°C	8 - 10
Dureza (GPa)	15	

Essas características permitem o seu uso em diversas aplicações, entre elas: bases de pigmentos, material refratário usado em fornos industriais, material que fornece resistência à corrosão para cadiinhos, sendo os espinélios mais ricos em magnésio usados para produção de refratários usados em fornos de cimento e os mais ricos em alumínio usados como refratário em fornos de siderurgia.

Reatividade, energia superficial, grau de pureza são características essenciais a serem analisadas em um pó de aluminato de magnésio, com intuito de obter uma cerâmica final densa e que tenha propriedades desejadas para as aplicações tecnológicas. O método convencional, baseado na calcinação da mistura mecânica dos óxidos e/ou sais, é o mais utilizado para a síntese do aluminato de magnésio, mas apresenta alguns inconvenientes como alta temperatura de síntese e elevado número de operações de processamento (moagem, misturas, queimas), as quais podem diminuir a pureza do material e alterar as propriedades finais.²³

Estudos anteriores evidenciam que a obtenção do pó nanocristalino do aluminato de magnésio dá a ele um ganho significativo de propriedades mecânicas (dureza e plasticidade).²⁴ O grande problema desses materiais é a instabilidade

termodinâmica de sua microestrutura devido a sua alta energia superficial conferida pelo tamanho de grão e pela alta área específica.²⁵

O aluminato de magnésio apresenta estrutura cúbica, sua célula unitária acomoda oito unidades de $MgAl_2O_4$, como mostra a Figura 17.

Spinel AB_2O_4

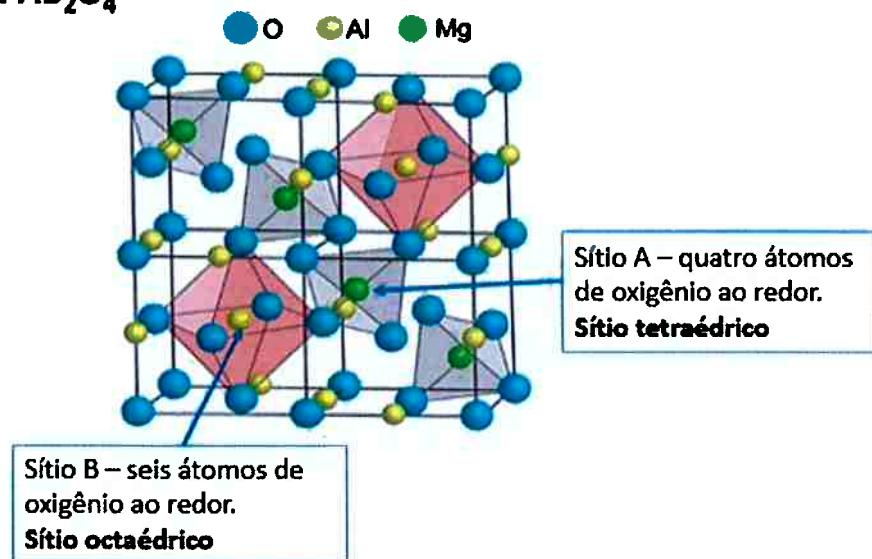


Figura 17 - Célula unitária do aluminato de magnésio.

Pode-se notar pela figura, que os íons Mg^{2+} ocupam 8 dos 64 sítios tetraédricos disponíveis, enquanto os íons Al^{3+} ocupam 16 dos 32 sítios octaédricos disponíveis.

O aluminato de magnésio estequiométrico apresenta a seguinte composição em peso: 28,3% de MgO e 71,7% de Al_2O_3 , como pode-se observar no diagrama de fases da Figura 18.²⁶

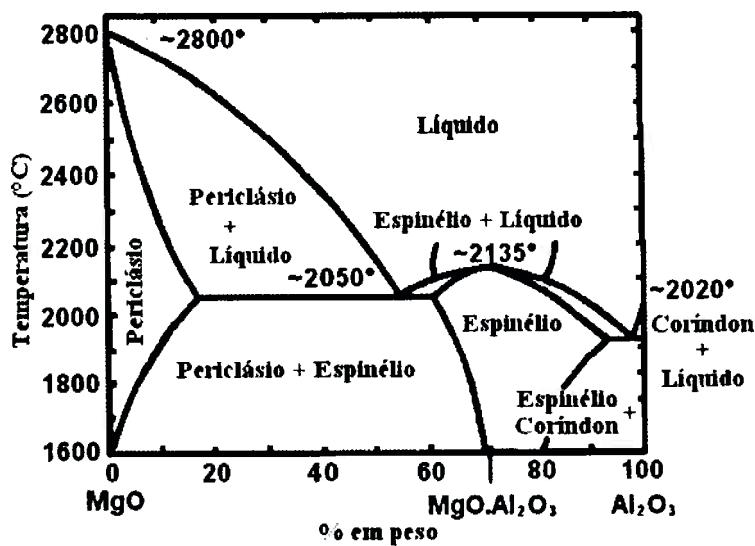


Figura 18 - Diagrama de fases do sistema MgO e Al_2O_3 (ZHANG e LEE, 2004).

Pode-se observar o aspecto visual do aluminato de magnésio puro (pó) e sua forma final após sinterizado utilizando prensa a quente, esmerilhado e polido na Figura 19.²⁷



Figura 19 - Aluminato de magnésio puro na forma de pó e peça de aluminato de magnésio após tratamento térmico e acabamento (Fonte: US Naval Research Laboratory, adaptado).

1.5 Influência da adição de TiO_2 ao MgAl_2O_4

O uso de diferentes aditivos na sinterização do MgAl_2O_4 tem sido estudado, com o propósito de verificar a influência que exercem tanto na densificação, quanto na alteração da transparência da cerâmica final, viabilizando ou não o uso do material para uma cerâmica transparente de alta resistência.

Sabe-se que a adição de TiO_2 no aluminato de magnésio, quanto este se deposita na superfície do material final, ocasiona o aparecimento de uma película de cor marrom, graças ao titânio presente. Para usar essa cerâmica em substituição a vidros, após a sinterização e obtenção da peça, é necessário retirar o titânio da superfície, para que então a transparência seja retomada.

Estudos anteriores de Yan²⁸, mostraram que a adição de TiO_2 ao aluminato de magnésio pode aumentar a sua densidade em peças porosas, homogeneizar o tamanho de poros, aumentar a resistência da mesma e afetar a formação de fase líquida na temperatura de sinterização.

Pelo gráfico apresentado na Figura 20, pode-se perceber a diminuição da porosidade aparente e o aumento da densidade do aluminato com adição de TiO_2 até a quantidade de 2% em massa. As amostras de aluminato de magnésio foram obtidas através da mistura de pós de MgCO_3 e Al(OH)_3 .

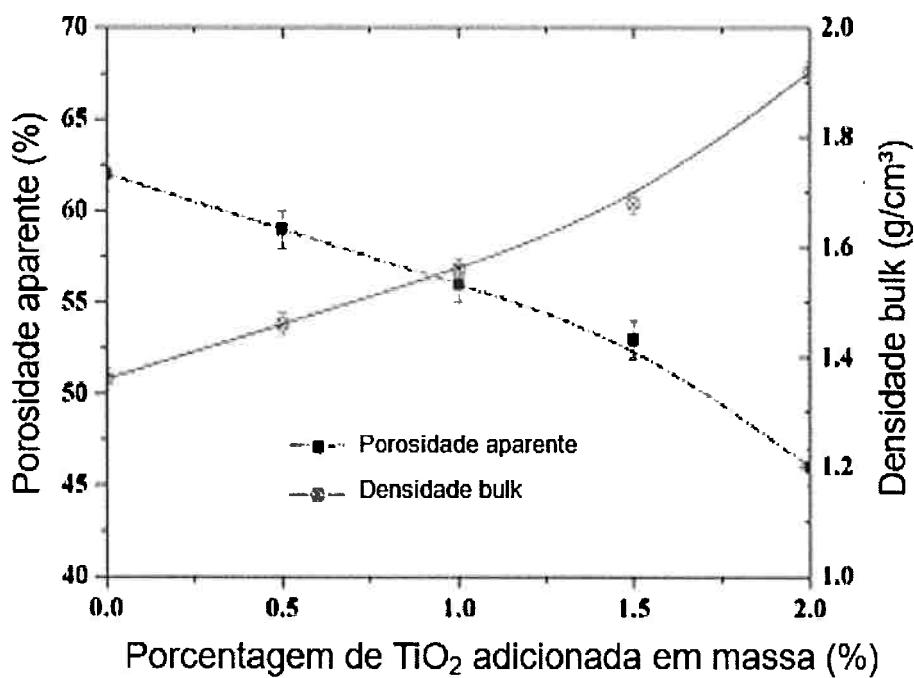


Figura 20 - Porosidade aparente e densidade das amostras após sinterização a 1600°C (YAN, 2015).

Pela Figura 21, por sua vez, fica evidente o aumento da resistência das amostras sinterizadas com o aumento da porcentagem de TiO₂.

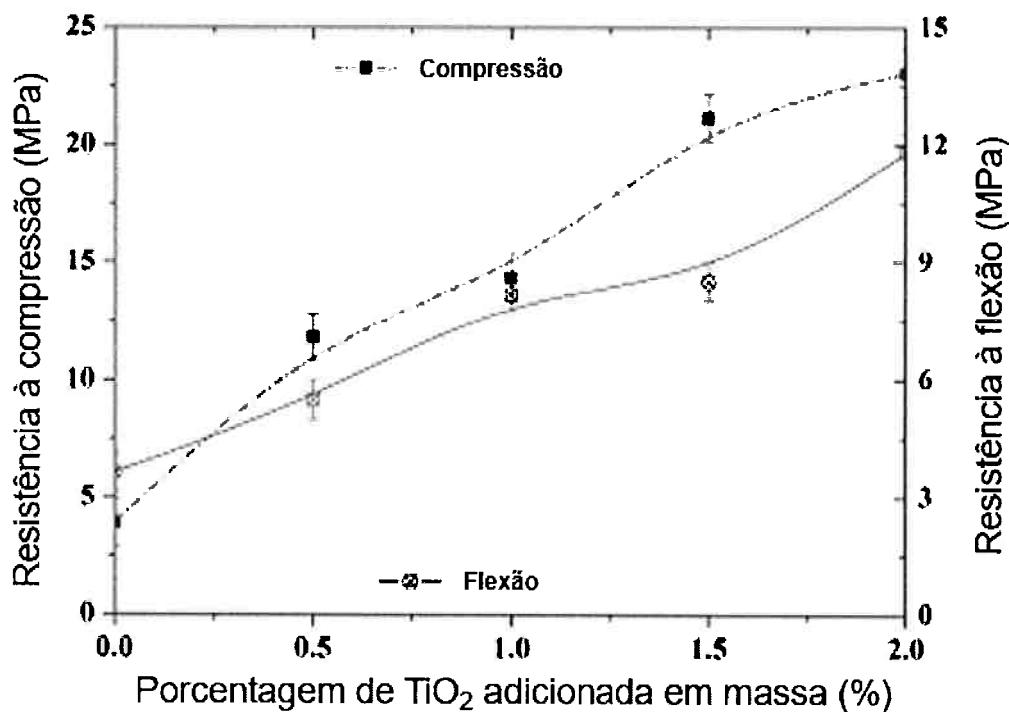


Figura 21 - Resistências de compressão e flexão das amostras (YAN, 2015).

O aumento de resistência acontece devido a três fatores, dois deles são: a diminuição da porosidade e consequente aumento da densidade das amostras. O aumento da quantidade de TiO₂ aumenta a fração de fase líquida durante a sinterização, os pescos entre grãos ficam mais grosseiros e a porosidade diminui.²⁸

1.6 Sinterização

O mecanismo de sinterização é um processo térmico que consiste na união de partículas por meio de mecanismos de transporte de massa que ocorrem a nível atômico após o fornecimento de energia para o pó.

Esse fenômeno é termicamente ativado e para cada material ocorre em uma temperatura característica, com a presença ou não de formação de uma segunda fase, líquida.

A elevada energia de superfície que os pós armazenam especialmente os nanométricos, principal foco deste estudo, é a força motriz do fenômeno da sinterização. O decréscimo da quantidade de contornos de grãos e pontos de contatos entre as nanopartículas elimina a área superficial total (densificação), permitindo a fabricação de peças finais densas, com baixa quantidade de poros, que mudam sua geometria e tamanho, que tendem a diminuir durante o processo.²⁹

Durante a sinterização, o conglomerado disperso nanométrico e caracterizado pela sua alta quantidade de energia livre vai sendo levado aos poucos para um estado de energia livre menor e, portanto, mais estável.

Na etapa de sinterização o material sofre retração e sua densidade relativa aumenta, chegando próxima do valor teórico para os casos de maior sucesso. Junto com aumento da densidade, ocorre também o ganho de propriedades físicas e mecânicas, como dureza, resistência mecânica, aumento na ductilidade, condutividade térmica e elétrica, graças às transformações microestruturais.

Apesar da sinterização ser um processo contínuo, a mesma pode ser dividida em três etapas principais, que diferem do ponto de vista cinético.²⁹

1. Formação dos pescoços de sinterização: o ponto de contato entre as nanopartículas começam a formar pescoços, aumentando a área de contato entre partículas e com a formação dos contornos de grãos. Ainda que pequena nesta primeira etapa, ocorre também a retração de dimensões da peça conformada (Figura 22);
2. Estágio intermediário: ocorre o crescimento do pescoço formado no estágio inicial, fazendo com que as partículas percam seu formato inicial. Neste estágio fica clara a distinção entre duas fases: a fase sólida do material propriamente dito e a rede tridimensional interligada de poros. Neste segundo estágio a retração dimensional é elevada em relação ao primeiro estágio;
3. Estágio final: os poros ficam aprisionados (quebra da rede tridimensional), arredondados, e vão ficando com dimensões cada vez menores. Nesta etapa a densificação pode chegar de 95 % até 99 % da densidade teórica para o material analisado. No caso da existência de gases não solúveis que permanecerem presos nos poros, a densificação será afetada negativamente pelo fato desses gases exercerem pressão de dentro do poro para fora, prejudicando a sua diminuição.

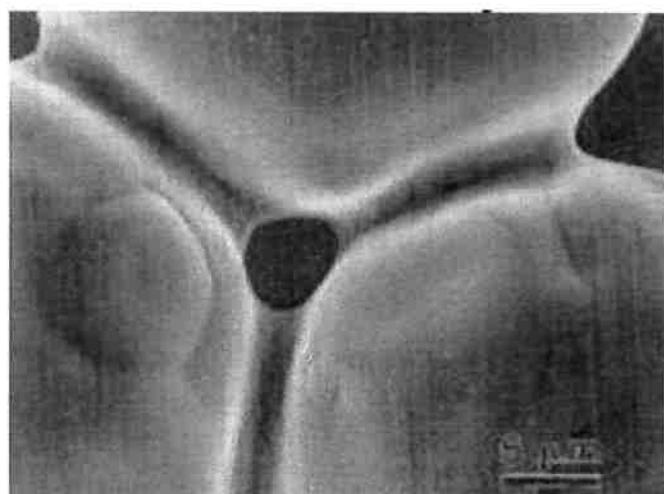


Figura 22 - Pescoços formando durante o processo de sinterização no contato entre as nanopartículas (GERMAN, 1996).

Anteriormente à essas três etapas, ocorre a adesão das nanopartículas que consiste no simples contato entre as partículas, sem densificação ou qualquer efeito de isolamento de poros, como mostrado na Figura 23, no estágio de “pó solto”.²⁹

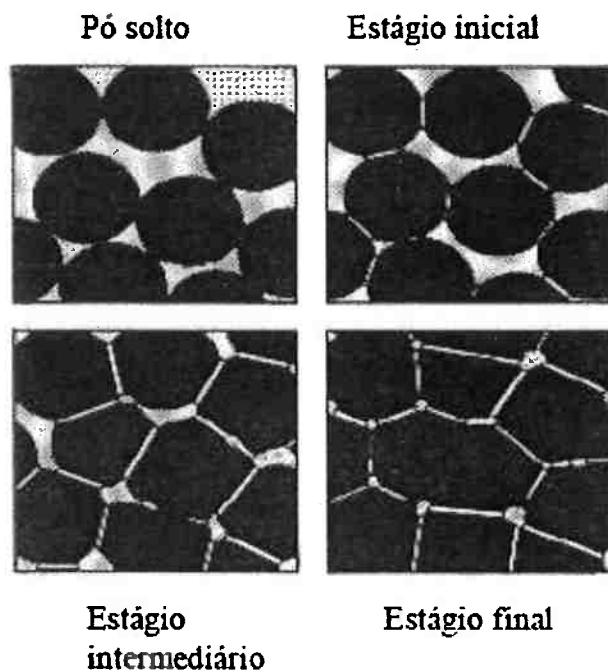


Figura 23 - estágios da sinterização (GERMAN, 1996).

1.7 Sinterização com fase líquida

A sinterização em presença de fase líquida é descrita como um processo de sinterização que ocorre quando parte do material que está sendo sinterizado está em fase sólida e parte se encontra no estado líquido. Uma vasta gama de produtos cerâmicos, tais como cerâmicas covalente, capacitores de cerâmica avançada, abrasivos, ferritas magnéticas é fabricada por este processo. No caso da sinterização de aluminato de magnésio, o fenômeno pode ou não ocorrer, a depender das variáveis de processo, bem como os aditivos que estão sendo utilizados no momento de fabricação dos pós.

Duas vantagens significativas deste tipo de processo estão na maior rapidez de sinterização e na densificação mais uniforme em relação à sinterização que ocorre totalmente em estado sólido.

A maior taxa de sinterização com presença de fase líquida é explicada pelo fato da capilaridade que atua nas partículas eliminar a porosidade e assim reduzir a área de interface. Além disso, a taxa de difusão dos elementos na fase líquida é maior em relação ao estado sólido, o que promove a densificação.²⁹

Segundo German, a sinterização com presença de fase líquida ocorre em três estágios também, conhecidos como: rearranjo, solução – reprecipitação e a sinterização em estado sólido ao final, como mostrado na Figura 24.³⁰

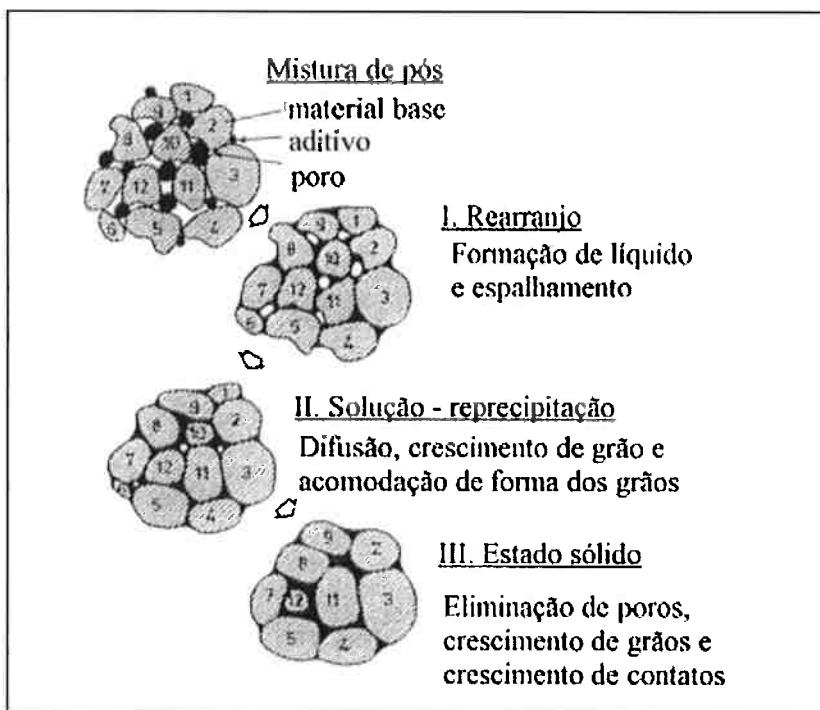


Figura 24 - Estágios da sinterização com presença de fase líquida (GERMAN, 1985).

1.8 Influência da atmosfera de sinterização na queima de espinélios

Naghizadeh et al.³¹ estudaram os efeitos das condições de atmosfera ao fazer a sinterização de espinélios contendo alumina calcinada, óxido de titânio, óxido de magnésio, bauxita calcinada e grafita. No estudo, a condição de queima foi de 1600°C por 3 horas ao ar e sob uma atmosfera redutora. Observou-se as mudanças microestruturais da cerâmica final.

Queimando sob atmosfera redutora, constatou-se uma mudança nos picos de DRX das amostras, as quais apresentaram valores 2θ maiores, indicando que o aluminato de magnésio estequiométrico foi alterado para um espinélio com maior concentração da fase alumina.

A porosidade das amostras sinterizadas em atmosfera redutora aumentou consideravelmente em comparação com aquelas queimadas ao ar. Juntamente com a fase de aluminato, foi identificada também fases do tipo Mg_2TiO_4 nas amostras contendo rutilo e córindon nas amostras contendo bauxita.

A queima ao ar das amostras contendo TiO_2 (que interessa ao presente estudo) levou a obtenção de uma microestrutura densa devido à sinterização da fase líquida e à formação de novas fases estáveis nos contornos de grão (Figura 25).³¹

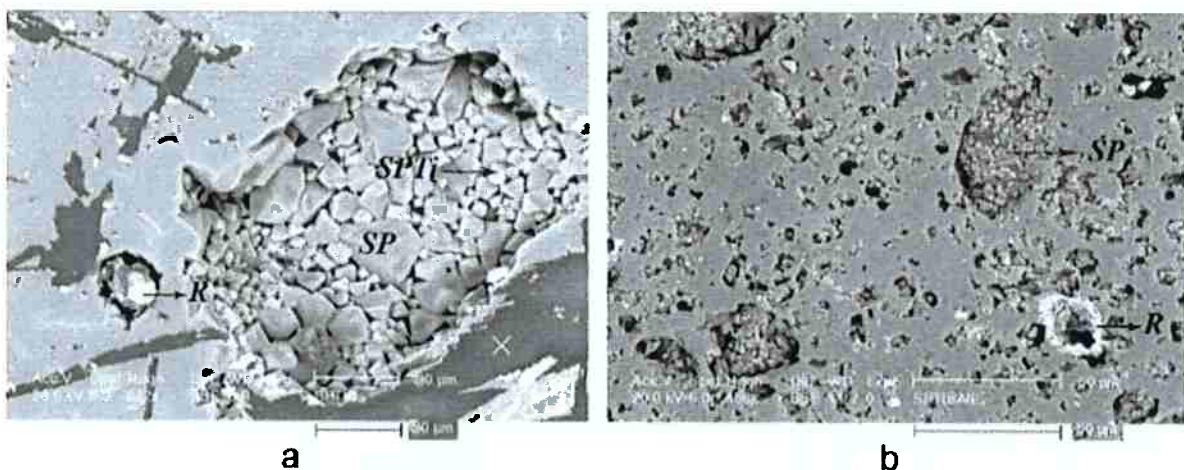


Figura 25 - micrografias MEV das amostras após sinterização a 1600°C por 3h. a) ao ar. b) atmosfera redutora. SP: espinélio, R: rutilo, SPTi: espinélio contendo rutilo. (NAGHIZADEH et al, 2011).

1.9 Síntese pelo método de Pechini

Um dos métodos conhecidos para obtenção de pós nanométricos é o método de Pechini, que foi utilizado para a sintetização das amostras deste projeto.

O método de Pechini (ou Método dos Precursores Poliméricos) foi patenteado em julho de 1967 por Magio Pechini. Magio usou o método para a obtenção de titanato e

niobatos através da produção de uma resina polimérica, preparada a partir de um ácido policarboxílico, um poliálcool e precursor metálico de interesse.

As vantagens deste método incluem: obtenção de pós na escala nanométrica, síntese a baixas temperaturas e baixa contaminação. Por outro lado, as desvantagens são: alto custo de produção (alto custo de reagentes) e formação de pós excessivamente aglomerados.

Neste estudo, utilizou 3 mols de ácido cítrico para cada mol do metal de interesse (adicionado por meio de um nitrato hidratado). O poliálcool utilizado foi o etilenoglicol, a proporção é de 60% em massa de ácido cítrico e 40% de etilenoglicol para a formação da resina polimérica.

Os cátions do precursor metálico são quelados pelo ácido e esses quelatos são misturados com o poliálcool. Os sais que podem ser utilizados são diversos, e os principais precursores são: nitratos, cloretos, carbonatos, hidróxidos ou isopropóxidos.

A ideia por trás do método de Pechini consiste na ótima distribuição de cátions metálicos ao longo da cadeia polimérica formada na esterificação, garantindo alta homogeneidade do pó e alta taxa de reatividade.³²

O esquema de esterificação e complexação envolvido no método de Pechini pode ser melhor entendido através da Figura 26.³³

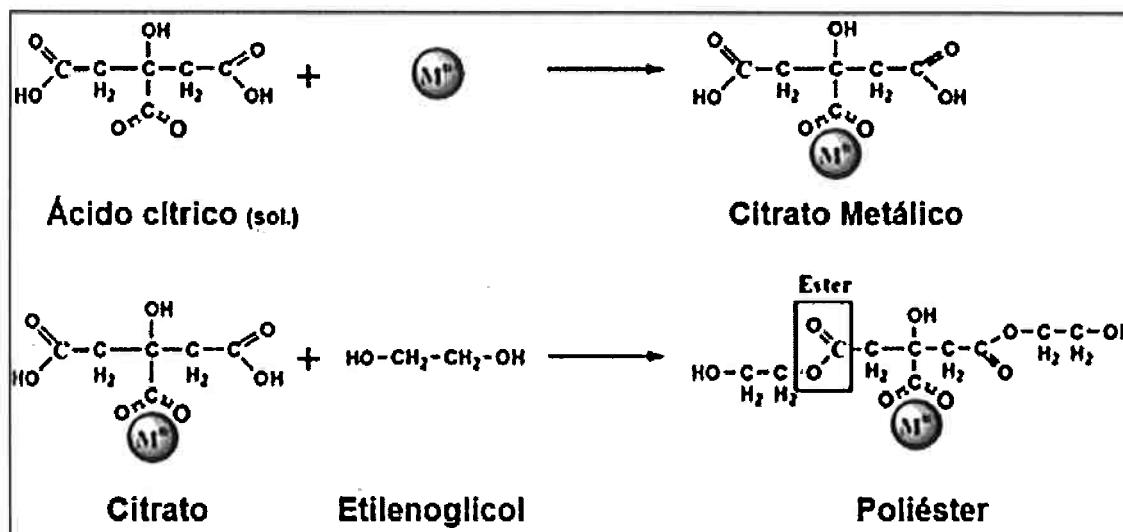


Figura 26 - Esquema da poliesterificação do método de Pechini. (LEE et al, 2003 – adaptado).

A resina obtida no processo é então calcinada para obtenção do óxido nanoparticulado de interesse, após a primeira calcinação, obtém-se uma espuma conhecida como “puff”, formada pelo aprisionamento de gases como CO e CO₂ durante a queima da resina. Esta espuma é então moída e então prossegue para uma segunda calcinação, a temperaturas mais altas e por um tempo maior para obtenção do pó final a ser analisado. Maiores detalhes da preparação de cada amostra serão apresentados mais adiante na seção 3.1 deste estudo.

Como resultado, têm-se as amostras que serão submetidas posteriormente à diversas análises para determinação da estrutura cristalina, superfície nanométrica, composição química, entre outras. Os métodos consistem em: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de fluorescência de raios X, análise de área superficial por meio da adsorção de N₂ (BET), medida de densidade a verde de amostras prensadas do pó nanométrico de aluminato de magnésio e medidas da amostra final sinterizada.³³

2. Objetivos

Os objetivos do estudo foram: obter um pó cerâmico nanométrico através do método de síntese de Pechini, avaliar os efeitos do aditivo nas propriedades físicas e micro estruturais do aluminato de magnésio e a obtenção de cerâmicas sinterizadas com tamanho de grão estabilizado pelo aditivo.

Para isso, serão produzidos pós com diferentes concentrações de TiO_2 e será selecionado aquele que apresentar melhores propriedades, ou seja, o pó que apresente melhor estabilidade termodinâmica dos grãos nanométricos, que seja obtido a baixo custo, utilizando as menores temperaturas e pressões de processo possíveis.

As amostras a serem preparadas possuem a seguinte composição (em mol):

- MgAl_2O_4 puro
- MgAl_2O_4 dopado com 0,5% de TiO_2
- MgAl_2O_4 dopado com 1% de TiO_2
- MgAl_2O_4 dopado com 5% de TiO_2
- MgAl_2O_4 dopado com 10% de TiO_2

3. Materiais e métodos

3.1 Síntese do aluminato de magnésio

Os pós de diferentes concentrações foram obtidos através do método de Pechini. As resinas obtidas, de Al_2O_3 , MgO e TiO_2 foram analisadas por dois métodos diferentes para terem seus rendimentos calculados: queima em forno mufla a um ciclo térmico determinado e posterior espectroscopia de emissão atômica (ICP).

O processo tem início com o aquecimento lento de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) em um bêquer, até aproximadamente 70 °C, após atingida essa temperatura, deve-se adicionar o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) lentamente, de forma que a temperatura do processo se mantenha em torno de 70 °C.

Após a mistura dos dois primeiros compostos químicos, prossegue-se com a adição lenta do precursor metálico apropriado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, para a resina de alumínio e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para a resina de magnésio.

A etapa final consiste na elevação da temperatura até 120 °C para que assim se inicie a poliesterificação. A cadeia polimérica formada pelo etilenoglicol e pelo ácido cítrico garante uma boa distribuição de cátions do precursor metálico durante a reação de poliesterificação, garantindo uma boa homogeneidade da resina.

Durante a reação, não ocorre nenhum tipo de precipitação, a cor da resina torna-se amarelada/alaranjada, há liberação intensa de NO_x e após o término da liberação dos gases, pode-se iniciar o resfriamento da resina, que ao final têm aparência viscosa e translúcida. Durante todo o processo, a resina deve ser mantida sob agitação.

A Figura 27 mostra a resina polimérica sendo preparada em laboratório antes da policondensação.



Figura 27 - Resina de MgO sendo preparada pelo método de Pechini.

Para a determinação do rendimento de cada resina, o primeiro passo foi a queima de aproximadamente 2 g de resina (massa medida com precisão antes da queima) em forno Mufla com o seguinte ciclo térmico: aquecimento de 1 °C/min até 450 °C, mantendo neste patamar por 1 h e posterior aquecimento a 5 °C/min até 900 °C e mantido nesse patamar por 5 h.

A massa de óxido obtida ao final do processo é então medida novamente com precisão e o rendimento pode ser calculado comparando a massa inicial de resina e a massa final de óxido gerado durante a queima.

No presente estudo, para garantir maior precisão dos resultados, após o rendimento determinado por queima em forno Mufla, as resinas também foram analisadas digerindo-as com ácidos e dosado em espectrômetro de emissão atômica (ICP-OES). Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da análise de ICP para a resina de alumínio e de magnésio

Amostra	Al	Mg
Al (ppm)	97	-
Mg (ppm)	-	73

Com os rendimentos de cada resina calculada, prosseguiu-se com a mistura nas proporções corretas de óxidos gerados para cada amostra de análise em bêqueres preferencialmente altos, visando evitar que a resina danificasse o forno durante o aquecimento da calcinação. Vale apontar que a resina de TiO_2 não foi sintetizada nesse estudo foi cedida por outro aluno do Dr. Douglas, Sebastián Ramírez, e seu rendimento havia sido previamente calculado.

A mistura é feita sob aquecimento e severa agitação para garantir a melhor interação em nível molecular das resinas de cada espécie química.

Após preparação das 5 amostras estas foram colocadas em forno Mufla sob atmosfera oxidante com aquecimento a 1 °C/min até 450 °C e manutenção desta temperatura por 5 h, para garantir que a maior parte da matéria orgânica do polímero seja queimada. Desta queima, resulta um pó com três cores distintas: marrom, branco e preto.

Este pó foi então macerado para desagregar e aumentar sua área de superfície (o que garante uma queima mais eficiente), e calcina-se este pó moído por 15 h a 900 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Ao final, obtém-se um pó fino e branco (aluminato de magnésio).

Para obtenção das amostras sinterizadas, os pós passaram por um processo de compactação e queima em forno mufla. Foi realizada a sinterização com amostras compactadas a partir do pó aglomerado (sem moagem) e também do pó após moído.

O processo de prensagem influencia a microestrutura e as propriedades finais dos materiais cerâmicos, pois é durante esta que alguns defeitos típicos podem ser introduzidos na peça a verde. Os principais defeitos são poros, gradientes de densidade e micro trincas. O aparecimento desse feito está relacionado a alguns

fatores do processo de compactação (desde a preparação da matéria-prima, uso de aditivos, pressão aplicada, características de matriz, etc).⁷ Por exemplo, o uso de determinados aditivos pode fazer com que o pó retenha uma quantidade elevada de umidade e quando prensados podem ficar quebradiços e inutilizáveis para o processo de sinterização.

Deve-se tomar uma grande precaução e compreender os diversos fatores que afetam a qualidade da peça sinterizada final, para que assim seja possível minimizar ao máximo o aparecimento de tais defeitos, tanto na peça compactada, quanto na cerâmica final. O processo utilizado para a compactação dos pós foi a prensagem uniaxial a frio, como esquematizado na Figura 28.³⁴

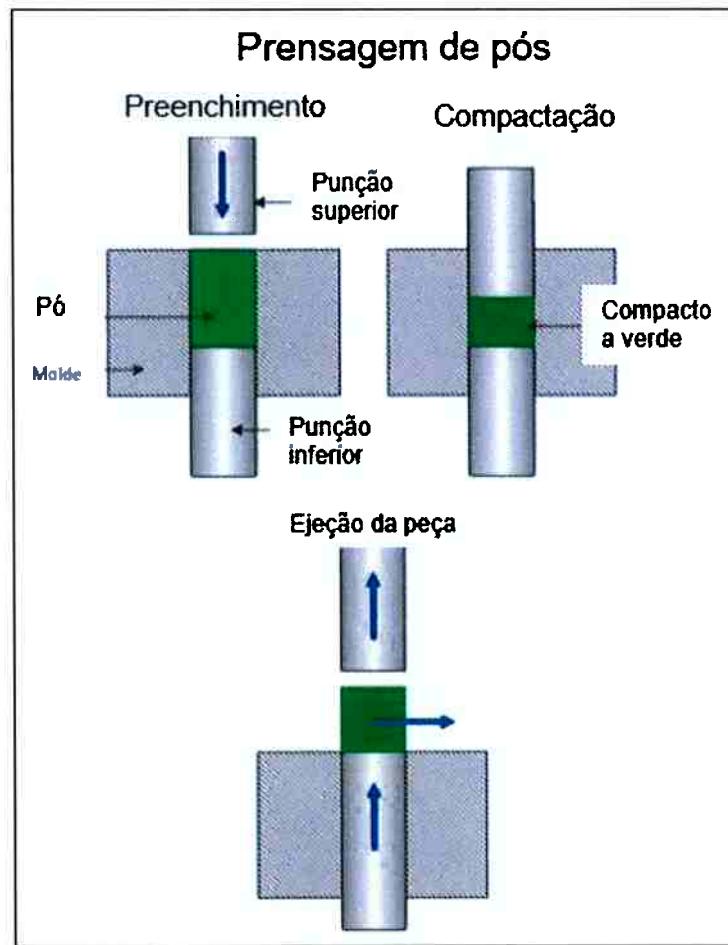


Figura 28 - Prensagem uniaxial a frio de pós (Substances & Technologies)

A prensagem das amostras em formato cilíndrico foi feita em um equipamento Carver Inc, modelo 3393 como mostrado na Figura 29.



Figura 29 - Prensa uniaxial utilizada na preparação das amostras

- Diâmetro: 1,1 cm
- Espessura: 0,4 cm (sem moer) / 0,2 cm (após moagem)
- Massa por amostra: 0,5 g (sem moer) / 0,3 g (após moagem)

Na compactação a pressão usada foi de $9,8 \times 10^7$ Pa. As amostras compactadas tiveram suas densidades a verde medidas e após isso, seguiram para a sinterização.

As pastilhas foram sinterizadas conforme o seguinte ciclo térmico: elevação da temperatura até 1200 °C a 10 °C/min, manutenção desta temperatura por 20 minutos e posterior elevação da temperatura até 1650 °C com rampa de 20 °C/min, mantendo nesta temperatura por um total de 5 horas, para garantir tempo suficiente para a sinterização. O procedimento foi realizado em forno mufla EDG, com sistema de exaustão na presença de ar atmosférico.

3.2 Visão geral dos procedimentos

As amostras na forma de pó foram caracterizadas pelos seguintes métodos: difração de raios X, fluorescência de raios X, adsorção de nitrogênio (análise BET) e picnometria utilizando gás He.

Já as amostras após sinterização tiveram sua densidade medida geometricamente, suas microestruturas observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microdureza Vickers calculada, conforme mostrado na Figura 30.

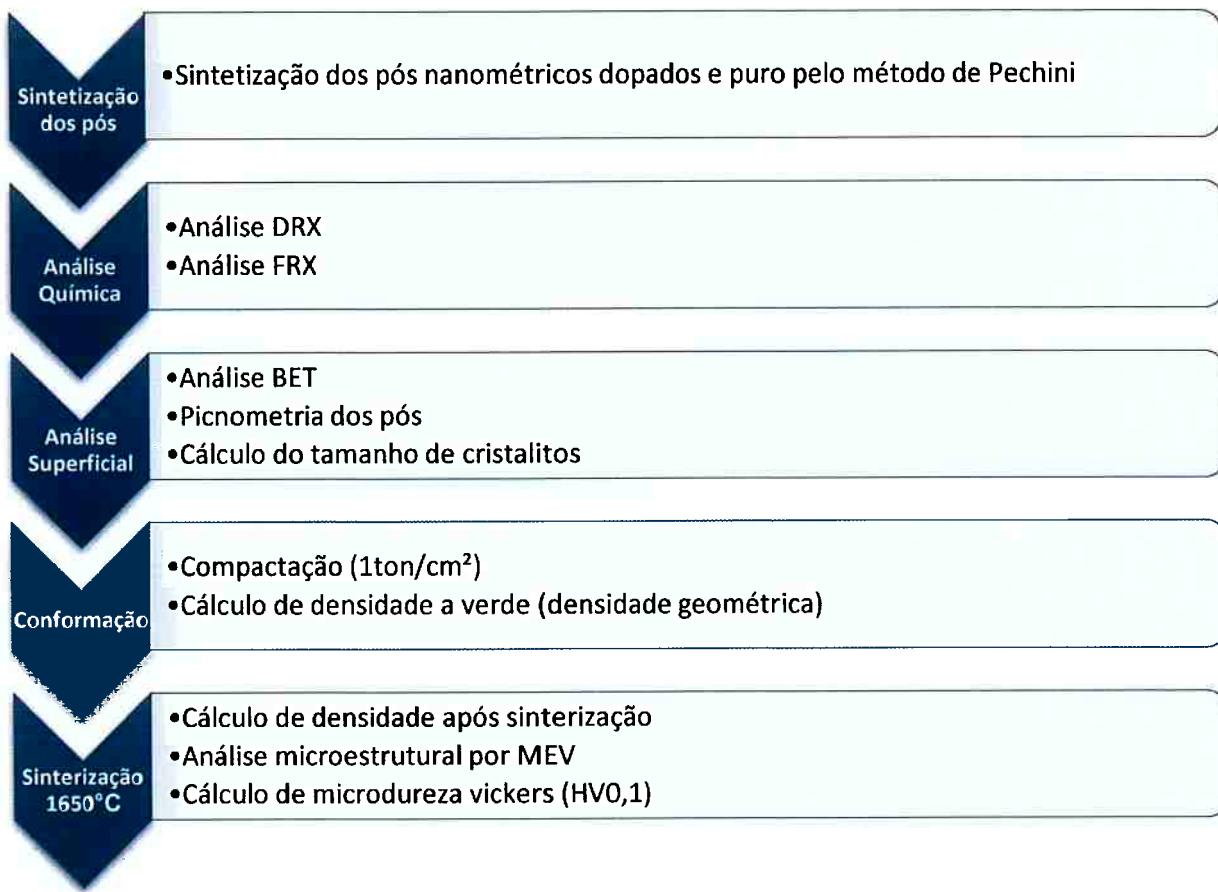


Figura 30 - Fluxograma de procedimentos realizados no estudo.

3.2.1 Fluorescência de raios X

A composição química das amostras no estudo foi determinada através da técnica de fluorescência de raios X, método que examina as transições eletrônicas que ocorrem na amostra após a incidência de um feixe de raios X primário sobre estas.

O arranjo para análise consiste em uma fonte para excitação das amostras, o que faz com que elétrons sejam retirados das camadas internas dos átomos devido ao efeito fotoelétrico; um detector capaz de separar os raios X característicos, uma placa

multicanal que registra o espectro obtido e um amplificador de sinal para melhor distinguir os picos.

Segundo a literatura, a equação que relaciona a intensidade dos raios X detectadas no sensor com a concentração de cada elemento químico presente na amostra é apresentada:

$$I_i = C_i S_i A \quad (2)$$

onde I_i é a intensidade do elemento, C_i é a concentração deste elemento na amostra analisada, S_i é a sensibilidade do aparelho para o elemento e A é o fator de absorção da matriz.³⁵

A análise química das cinco amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP. A porcentagem de óxidos em cada amostra foi determinada em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre flúor e urâno, em espetrômetro de fluorescência de raios X (Bruker S8 Tiger). A análise de perda ao fogo foi realizada a 1020 °C por 2 h. Os valores expressos foram normalizados a 100 %.

O esquema de funcionamento da análise de fluorescência de raios X está mostrado na Figura 31.³⁶

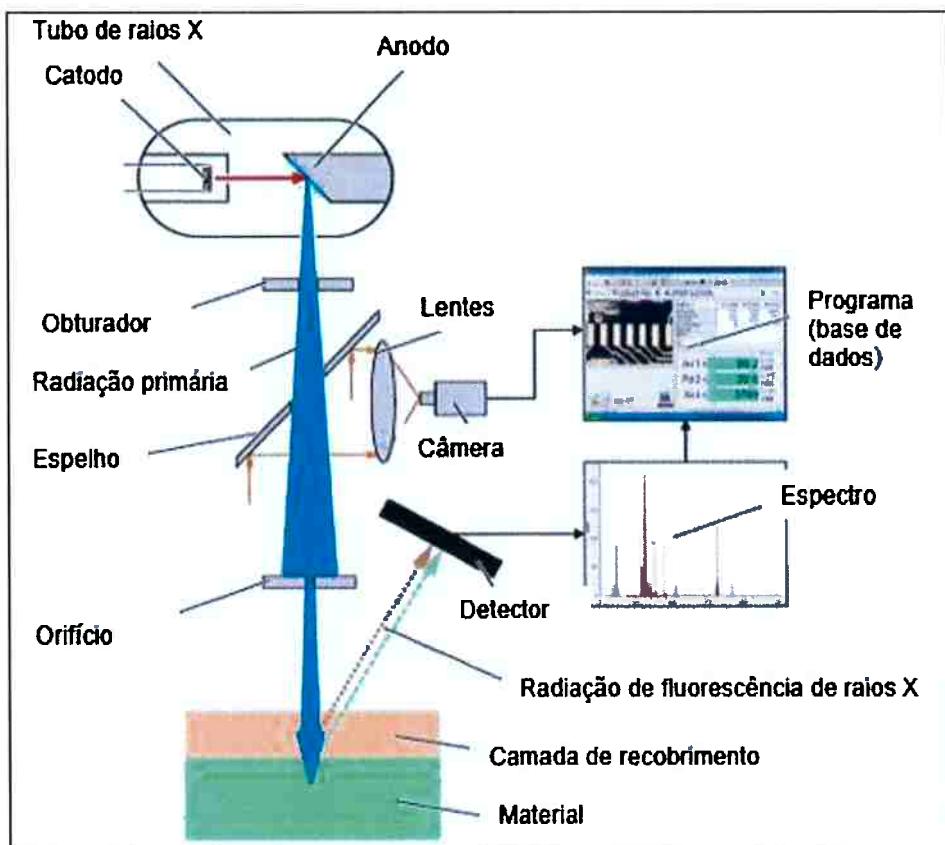


Figura 31 - Esquema de um equipamento para análise de fluorescência de raios X. (FISCHER).

3.2.2 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das mais importantes técnicas de caracterização não só de pós cerâmicos, mas também de materiais cristalinos em geral, com aplicações em diversas áreas tecnológicas.

Consiste em um fenômeno de interferência construtiva de ondas e assim intensificando seu valor quando encontra obstáculos regularmente espaçados, que representam a própria estrutura cristalina do material.

Esta análise permite a identificação das fases cristalinas do pó cerâmico quando comparados os resultados obtidos de difração com uma base de dados mantida pelo ICDD (International Crystal Diffraction Database).

Segundo a Lei de Bragg esquematizada na Figura 32, a distância interplanar do conjunto de planos (d) do cristal é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X (λ) e quando o feixe incidente com um ângulo Θ no material difrata construtivamente com este, é válida a relação:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

onde n é sempre um número inteiro e é chamado de ordem de difração.

A intensificação do sinal das diversas ondas que sofreram interferência construtiva gera os picos do difratograma de raios X, conforme o ângulo Θ que varia durante a análise.

Este conjunto de picos formados para cada ângulo é característico de cada material e após as medidas, basta cruzar as informações com o banco de dados para poder caracterizar as fases cristalinas presentes na amostra.³⁷

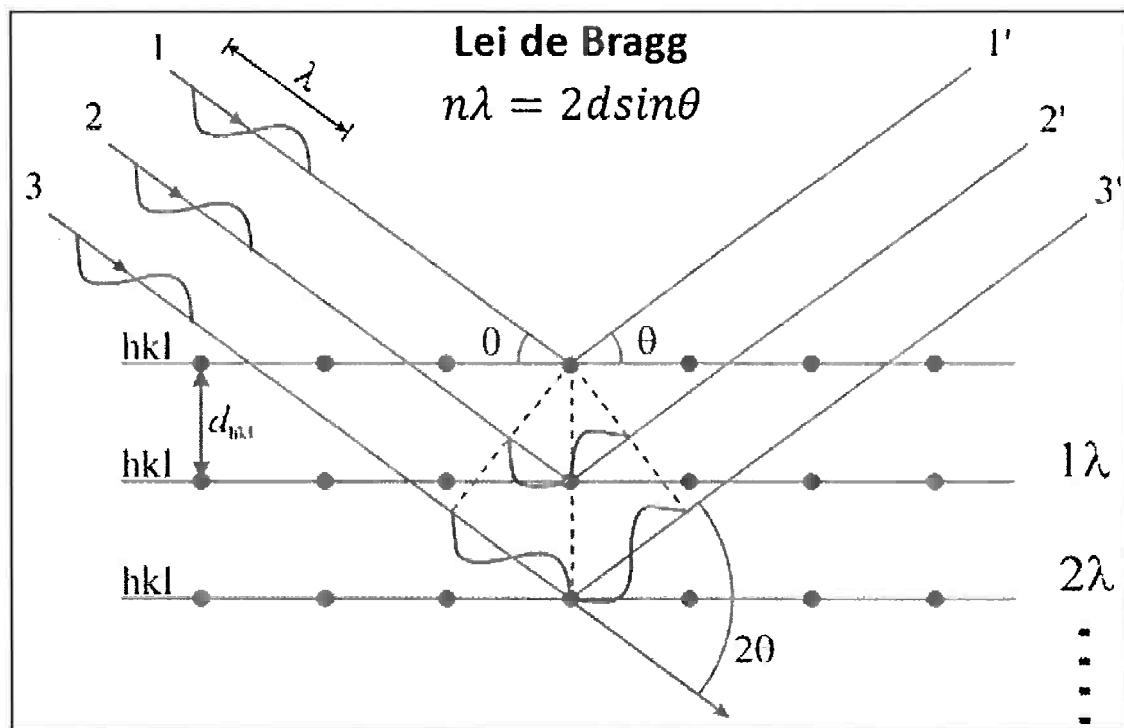


Figura 32 - Esquema da difração de raios X e a Lei de Bragg (Fonte: University of Illinois Publish Site).

A análise de fases também foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP (PMI). O equipamento usado foi Philips X'Pert PRO PW 3040/00.

As configurações utilizadas para análise foram: tubo de cobre, tensão 45-40 kv/mA, varredura com ângulo inicial de 2,5 ° e final de 70 °, passo 0,02 ° e tempo por passo de 50 s.

A determinação do tamanho de cristalitos foi feita através da análise da difração de raios X, que é uma técnica muito conhecida e possui boa precisão de resultados para materiais com tamanho médio de cristalito dentro da região nanométrica.

A largura dos picos de difração observados em uma análise DRX pode ser resultado de diversos fatores, como por exemplo: imprecisão instrumental, mudança do tamanho dos domínios cristalinos e/ou presença de defeitos cristalinos que levam a uma microdeformação da estrutura cristalina.

Neste caso, o objetivo é relacionar o efeito do aditivo com a diminuição do tamanho de cristalito (ou alargamento da distância a meia altura do pico), devido ao excesso de superfície causado, mantendo os grãos em um tamanho menor.

Utilizando-se os resultados obtidos na difração de raios X, pode-se realizar o cálculo dos tamanhos de cristalito (τ) através da equação de Scherer:³⁸

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

onde K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda, β é a largura da linha observada no espectro de difração a meia altura do pico e Θ é o ângulo de difração. O valor de K adotado neste estudo é de 0,94, recomendado para cristais esféricos de sistema cúbico.

3.2.3 Picnometria ao gás He

A picnometria de gás permite determinar o volume verdadeiro de um sólido, poroso ou não, através da variação de pressão do gás em uma câmara de volume conhecido.

É mais comum a utilização do gás hélio para a determinação da densidade dos sólidos em estudo, por esse ser inerte e apresentar a capacidade de penetrar

facilmente nos poros acessíveis das amostras, devido ao pequeno tamanho de átomo do hélio.

O picnômetro de hélio é composto por duas câmaras, uma onde se coloca a amostra e a outra que é chamada de câmara de expansão, ligadas por uma válvula. Antes de se iniciar a análise para obtenção da densidade dos pós, as amostras são submetidas a um processo de desgaseificação a partir de diversas purgas com o gás hélio, para remoção de impurezas e humidade que pode estar presente nas amostras.

O sistema então é levado a pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão e pressuriza-se a amostra até uma pressão P_1 . Em seguida, a válvula de expansão é aberta e o sistema tem sua pressão reduzida para uma pressão P_2 .

A partir da equação apresentada, pode-se determinar o volume real das amostras.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (5)$$

onde V_a é o volume da câmara que contém a amostra, V_e é o volume da câmara de expansão e V_s é o volume do sólido a ser determinado.

Nos aparelhos, a densidade da amostra é automaticamente determinada através da relação entre a massa do sólido (medida antes do processo e inserida como dado de entrada) e o volume obtido através da equação apresentada.³⁹

A determinação da densidade foi efetuada por picnometria com intrusão de gás Hélio nos pós nanométricos, utilizando o equipamento Micrometrics AccuPyc II 1340, com 200 ciclos de purga para cada amostra.

A Figura 33 mostra um esquema do picnômetro utilizado para obtenção dos dados.⁴⁰

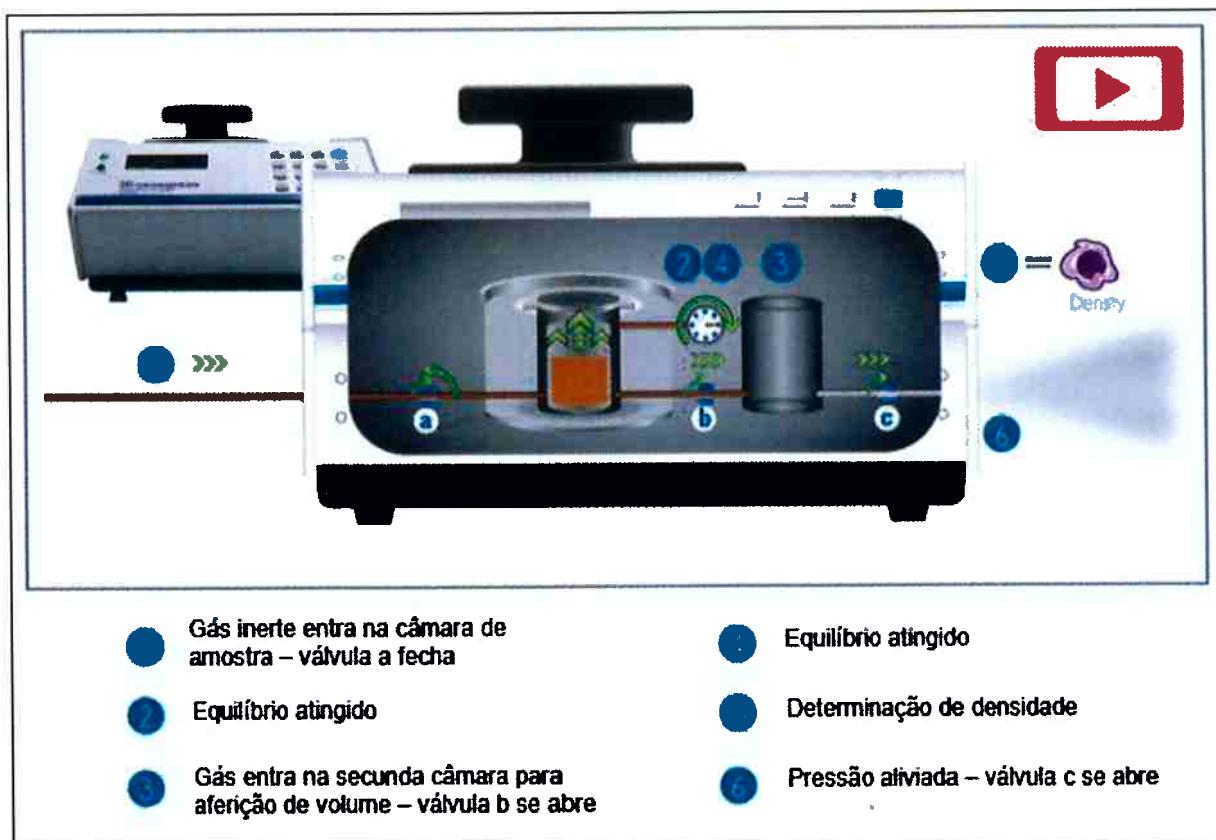


Figura 33 - Picnometro de gás hélio AccuPyc II 1340 (Micrometrics Instrument Corporation).

3.2.4 Adsorção de N₂

Foi realizada a análise da área específica pela adsorção de N₂ nas amostras através do método de BET, que contabiliza a área de contornos de grão acessível em cada grama do pó analisado.

O modelo de análise conhecido como BET foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller, sendo um aperfeiçoamento do modelo anterior de Langmuir. O modelo antigo levava o conceito de uma monocamada de adsorção e a quantificação, enquanto no modelo BET leva em conta o conceito de multicamadas para a quantificação.

Principais afirmações do modelo BET:

- As moléculas de gás (no caso desse estudo, o N₂) irão adsorver fisicamente na superfície sólida infinitamente;
- As diferentes camadas de adsorção não interagem entre si;

- A teoria se aplica a todas as camadas de adsorção.

O cálculo realizado pelo BET provém da seguinte relação:

$$S = \frac{q_m \cdot \sigma \cdot N_{av}}{M} \quad (6)$$

Onde:

- q_m é a quantidade de gás adsorvido na primeira camada
- σ área superficial ocupada por uma molécula do gás
- N_{av} é o número de Avogadro
- M é a massa molar do gás

A Figura 34 ilustra a adsorção do gás na superfície do sólido e a formação das camadas durante o procedimento de medida BET.

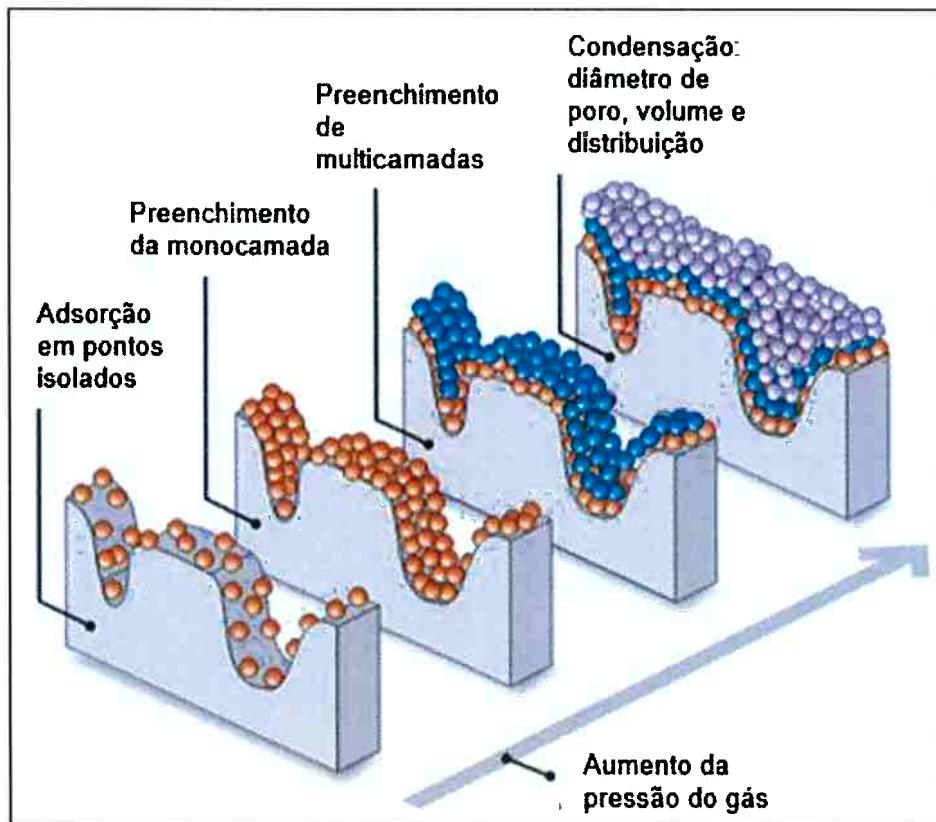


Figura 34 - Formação das multicamadas durante o procedimento BET (Fonte: Micromeritics Particle Testing).

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite obter informações morfológicas ao analisar a superfície das amostras (por exemplo: pode-se obter tamanho médio de grãos, poros, identificação de fases formadas, etc.). A imagem é gerada ao incidir um feixe de elétrons na amostra numa câmara de vácuo.

Quando o feixe de elétrons incide na amostra, este promove a ejeção de elétrons secundários da superfície devido a colisão do feixe de elétrons (primários) emitidos pelo aparelho.

O sinal obtido através dos elétrons secundários retroespalhados é exibido em uma tela de análise, sendo possível fazer uma varredura sobre toda a superfície analisada (Figura 36).

Para obter as imagens do presente trabalho, todas as amostras foram pré polidas com SiC e depois efetuou-se o polimento (Figura 35) com suspensões de diamante de granulometrias de 15 µm, 6 µm e 1 µm e um tratamento térmico a 1550 °C para revelar os contornos de grãos.



Figura 35 - Polimento de amostras em politriz automática.

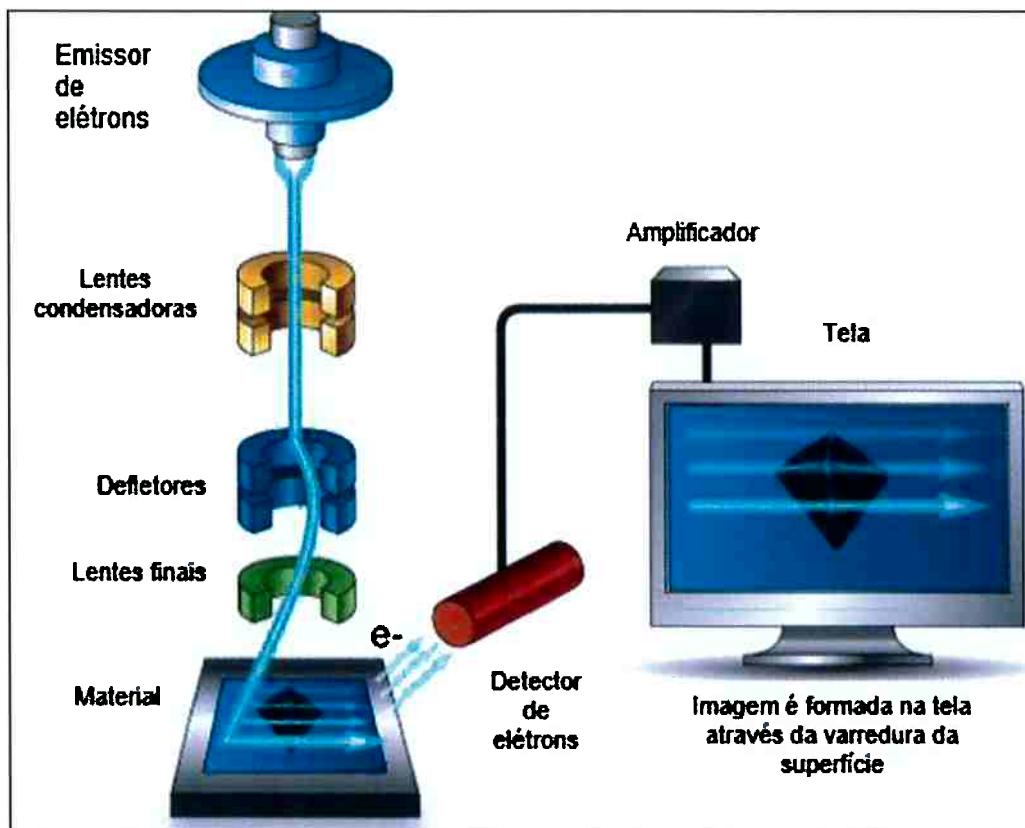


Figura 36 - Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura. (Fonte: Australian Microscopy & Microanalysis Research Family).

As micrografias do MEV neste estudo foram obtidas pelo modo de operação de elétrons secundários (ES) com tensão na faixa de 12 kV. Com base nas micrografias do MEV, foi possível analisar o tamanho médio de grão de cada uma das amostras, baseado nos conceitos da norma ASTM E112, que relaciona o tamanho médio de grãos baseados no número de interceptos linear (Heyn) de contorno de grão com uma linha devidamente traçada na micrografia de forma a eliminar a anisotropia:

$$L = \frac{L_t \cdot n}{N \cdot M} \quad (7)$$

onde L é o tamanho de grão, L_t é o comprimento da linha medida, n é o número de linhas-teste utilizadas, N é o número de interceptos com contornos de grãos e M é a ampliação usada na micrografia.⁴¹

3.2.6 Microdureza vickers

O último ensaio conduzido foi o de microdureza vickers, afim de determinar uma das propriedades mecânicas das amostras. O ensaio foi realizado com o aparelho HMV MicroHardness Tester da marca Shimadzu modelo Ts300/LT.

O método consiste no cálculo da dureza vickers através da aplicação de uma carga na amostra através de um nanoindentador e a medição das diagonais da indentações obtidas, que estão relacionadas através da seguinte equação:

$$HV = \frac{1,854 P}{d_m^2} \quad (8)$$

onde P é a carga aplicada pelo indentador e d_m é a média aritmética das diagonais da indentação obtida.⁴²⁻⁴³

A Figura 37 mostra um exemplo de uma endentação de um microdurômetro³⁴, para a análise se utilizou uma carga de 100 gramas-força (980,7 mN) e um carregamento durante 15 s. Vale ressaltar que utilizou-se uma carga baixa para evitar que a amostra cerâmica trincasse a cada carregamento. Foram tomadas 5 medidas para cada amostra, descartado o valor inferior e superior e então calculou-se a média para 3 medidas.

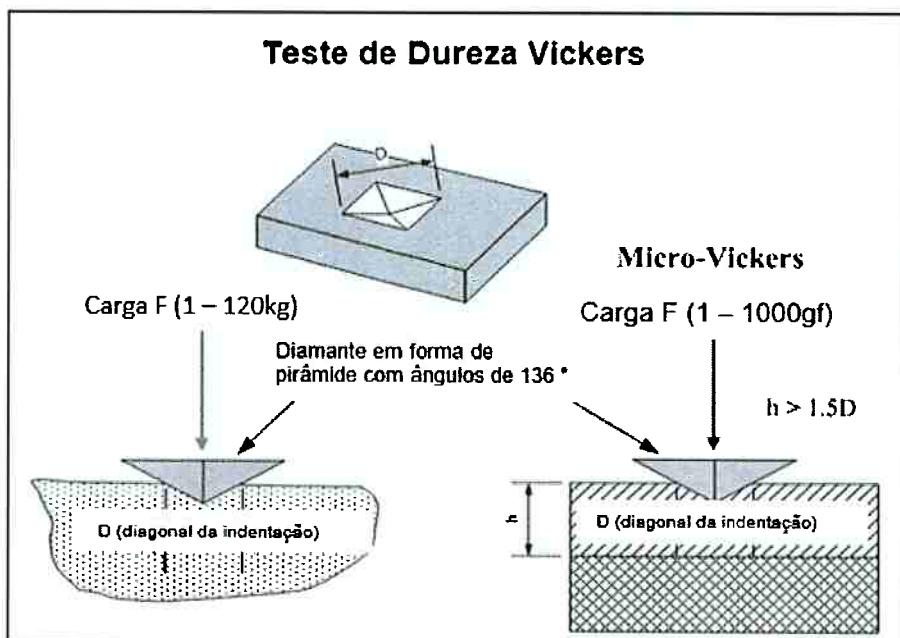


Figura 37 - Esquema de medição de microdureza vickers (Substance & Technologies).

4. Resultados e discussão

4.1 Análise química (FRX)

A Tabela 6 mostra os resultados em porcentagens mássicas para cada amostra, levando em conta apenas as porcentagens mais relevantes. Já a Tabela 7 mostra os resultados em porcentagens molares para os principais óxidos analisados: Al₂O₃, MgO e TiO₂. Por fim, a Tabela 8 a relação final entre cada óxido presente (porcentagens molares).

Tabela 6 - Porcentagens em massa de cada óxido presente nas amostras.

Amostra	0% TiO ₂	0,5%TiO ₂	1%TiO ₂	5% TiO ₂	10%TiO ₂
MgO	31,6	30,6	32,4	31,6	33,2
Al ₂ O ₃	63,9	65,2	62,6	61,5	58,2
TiO ₂	<0,001	0,302	0,585	2,78	5,52
aSiO ₂	0,035	0,05	0,031	0,047	<0,001
P ₂ O ₅	0,075	0,078	0,073	0,081	0,083
SO ₃	0,02	<0,001	0,016	0,016	0,023
Fe ₂ O ₃	0,012	0,015	<0,001	0,014	0,012
PF	4,29	3,66	4,32	3,95	2,96

Tabela 7 - Porcentagens molares de cada óxido de interesse por amostra.

Amostra	0% TiO ₂	0,5% TiO ₂	1% TiO ₂	5% TiO ₂	10% TiO ₂
MgO	55,58%	54,14%	56,41%	55,14%	56,28%
Al ₂ O ₃	44,42%	45,59%	43,08%	42,41%	39,00%
TiO ₂	0,00%	0,27%	0,51%	2,45%	4,72%

Tabela 8 - Relações entre cada óxido de interesse por amostra (Al₂O₃:MgO:TiO₂).

Amostra	0% TiO ₂	0,5% TiO ₂	1% TiO ₂	5% TiO ₂	10% TiO ₂
Al ₂ O ₃	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
MgO	1,25	1,19	1,31	1,30	1,44
TiO ₂	0,00	0,006	0,009	0,044	0,084

Há a presença majoritária de óxidos de alumínio, magnésio e titânio, como esperado, bem como a presença de impurezas (menor que 0,1 %), com destaque ao P₂O₅ que em todas as amostras foi a impureza identificada em maior quantidade.

Após a análise FRX notou-se que a quantidade de óxido de magnésio nas amostras variou de 1,19 a 1,44 em relação ao óxido de alumínio; o que está fora do ideal, a relação não deveria variar do valor de 1:1. Esse desvio pode ter advindo de um problema no padrão utilizado na análise ICP das resinas, alterando o seu rendimento real. Mesmo com o desvio, observa-se na próxima seção que a única fase formada nas primeiras quatro amostras é o aluminato de magnésio, havendo presença de uma segunda fase apenas na amostra com 10 % de aditivo, pelo alto valor de dióxido de titânio no sistema.

4.2 Análise de fases (DRX)

O resultado da análise de difração de raios X dos pós obtidos através do método de Pechini está mostrado na Figura 38.

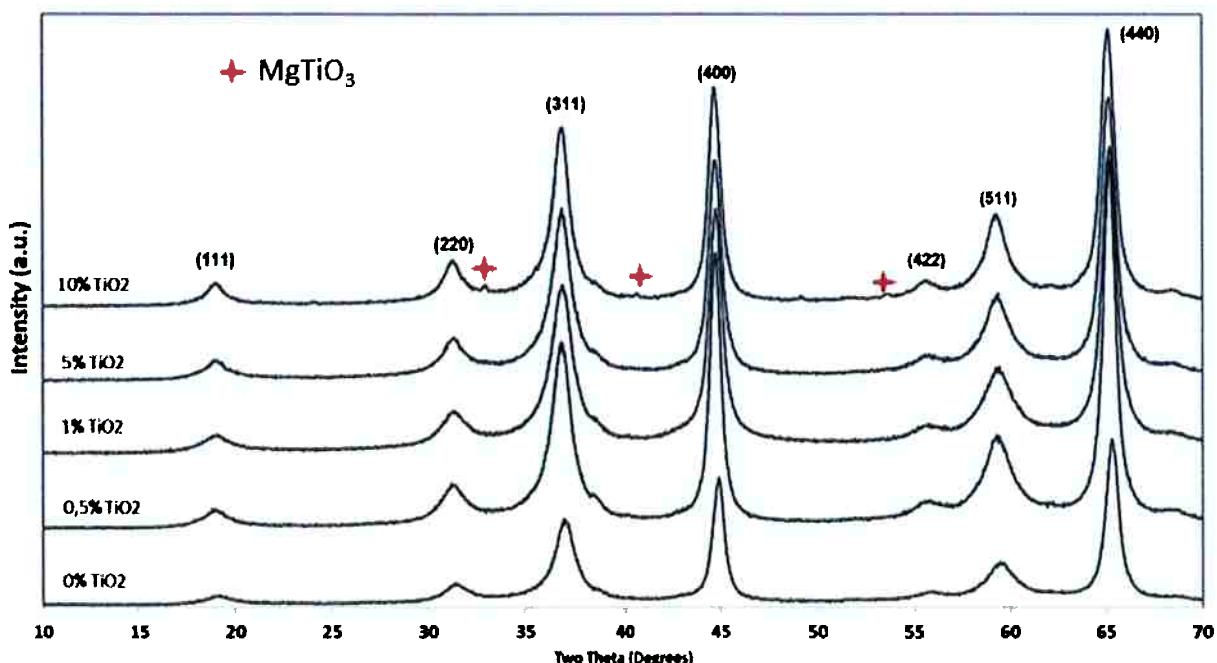


Figura 38 - Resultados da análise DRX referente às 5 amostras calcinadas a 900 °C por 15 h.

Vale ressaltar que os picos estão posicionados nos mesmos valores de 2θ para todas as amostras e que há diferença na largura dos picos, evidenciando diferença nos tamanhos de cristalitos, já que este valor está ligado com a distância medida a meia altura dos picos. Os picos também estão bem definidos, mostrando alta cristalinidade das amostras.

Há picos evidenciando a presença de uma fase secundária para a amostra com 10 % de aditivo. Esses picos foram analisados com a ajuda do software X'Pert HighScore (banco de dados) e identificou-se que se trata de um titanato de magnésio ($MgTiO_3$). Para as outras amostras, concluiu-se que havia apenas aluminato de magnésio puro, apesar do desvio da composição estequiométrica. O desvio possivelmente também explica a formação do $MgTiO_3$, visto que a amostra com maior porcentagem de aditivo, também é aquela com maior porcentagem de MgO em relação ao Al_2O_3 .

4.3 Tamanho de cristalito

Os resultados obtidos através da equação de Scherer para os picos de maior intensidade do aluminato de magnésio estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherer.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
0% TiO_2	$5,80 \pm 0,30$
0,5% TiO_2	$5,89 \pm 0,30$
1% TiO_2	$5,29 \pm 0,25$
5% TiO_2	$8,48 \pm 0,58$
10% TiO_2	$7,99 \pm 0,54$

Com isso, percebe-se que o método de Pechini para obtenção de pós manométricos cumpriu seu objetivo, com tamanhos de cristalitos na faixa entre 5 e 8,5 nm. Esperava-se que o aumento de aditivo reduzisse o tamanho de cristalito, por estabilizar o seu crescimento, no entanto, há indícios de que o aditivo em maiores quantidades (5 e 10 %) abaixam a temperatura de sinterização a um ponto que durante a calcinação a 900 °C já tenha iniciado o processo de crescimento de grãos.

4.4 Densidade dos pós nanométricos

A análise de picnometria com gás hélio resultou nos resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da picnometria utilizando gás Hélio.

Amostra	Massa Específica (g/cm³)
0% TiO ₂	2,761 ± 0,004
0,5% TiO ₂	2,871 ± 0,003
1% TiO ₂	2,784 ± 0,007
5% TiO ₂	2,983 ± 0,004
10% TiO ₂	3,174 ± 0,008

Os maiores valores de densidade para as maiores quantidades de aditivo podem estar relacionados não só com o aumento da densidade causado pela adição de um cátion de massa molar maior (Ti) ao sistema, mas também pela aglomeração de partículas que ocorre durante o processo de síntese por Pechini.

4.5 Análise de superfície específica

Os resultados da análise BET estão apresentados na Tabela 11. Foi calculado também a área superficial total com base no tamanho de cristalito obtido por Scherer, nas densidades medidas por picnometria e utilizando a seguinte equação:

$$A_{ST} = \frac{6}{\rho D_{DRX}} \quad (9)$$

Também foi estimada a área de contorno de grão com bases nesses dados, considerando que para dois grãos existe uma única interface de contorno de grãos:

$$A_{CG} = \frac{A_{ST} - A_{BET}}{2} \quad (10)$$

Tabela 11 - Resultados da Análise BET.

Amostra	A_{BET} (m^2/g)	A_{ST} (m^2/g)	A_{CG} (m^2/g)
0% TiO_2	40 ± 1	374	167
0,5% TiO_2	22 ± 1	355	166
1% TiO_2	28 ± 1	407	189
5% TiO_2	36 ± 1	237	100
10% TiO_2	23 ± 2	237	107

Os resultados evidenciam uma diminuição da área superficial total com o aumento da concentração de aditivo, pois seu tamanho de cristalito aumenta, bem como uma área de contorno de grão em média de $45 \pm 2\%$ da área superficial total.

A Figura 39 mostra a relação entre tamanho de cristalito e uma partícula (aglomerado de cristalitos), evidenciando que nem toda a superfície pode estar acessível durante a medida de área superficial específica.⁴⁴ Pode-se observar que muitos cristalitos estão com seus contornos em contato com os de outros, ou seja, essa parte da superfície não está sendo mensurada pela técnica de BET.

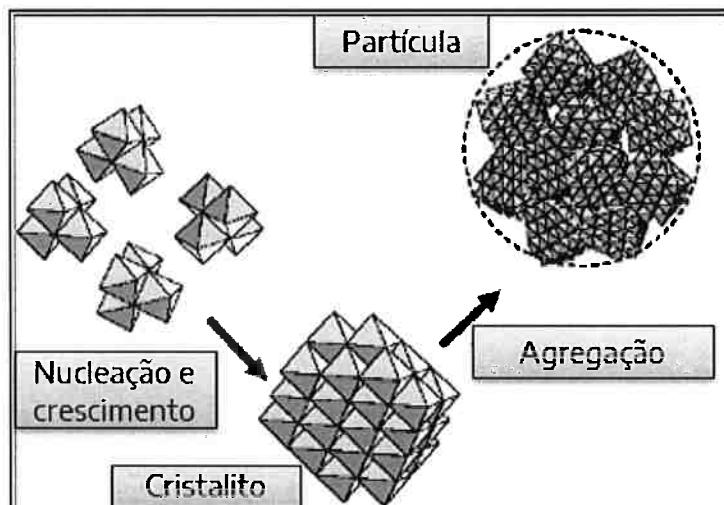


Figura 39 - Mecanismo de formação de uma partícula a partir de aglomerados de cristalitos.

(HERTZ et al, 2010).

Utilizou-se a seguinte relação para o cálculo do tamanho de partícula BET:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho A_{BET}} \quad (11)$$

onde D_{BET} é o diâmetro da partícula, ρ é a densidade real do pó e A_{BET} é a área obtida na caracterização e apresentada na Tabela 11.

Com os dados obtidos, foi possível relacionar o diâmetro da partícula medida pelo método BET com o diâmetro de cristalito obtido pela equação de Scherer, conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Relação entre diâmetro de partícula BET e diâmetro de partícula calculado pela equação de Scherer.

Amostra	D _{BET} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}
0% TiO ₂	54,11	9,33
0,5% TiO ₂	92,33	15,70
1% TiO ₂	76,09	14,40
5% TiO ₂	54,65	6,44
10% TiO ₂	80,59	10,11

Pode-se perceber que os valores de diâmetro de partícula BET são elevados em relação ao diâmetro de cristalito obtido pela equação de Scherer, mostrando elevada aglomeração dos pós, o que é esperado devido ao método de síntese de Pechini, pois durante o processo os pós são calcinados por um longo período. Os resultados também reforçam indícios de que com o aumento da quantidade de aditivo, há o início de sinterização na temperatura utilizada na calcinação dos pós.

4.6 Medidas de densidade a verde das amostras (sem moagem do pó)

Após compactação (seguida ou não de prensagem), o material é chamado de “compactado verde”, daí deriva o termo densidade a verde. Após o procedimento de conformação em pastilhas, as amostras tiverem as suas densidades a verdes medidas com o uso de uma balança analítica e paquímetro.

Os resultados de densidade a verde foram comparados com a densidade teórica do aluminato de magnésio (3,58 g/cm³) e pode-se perceber que o valor variou entre 32 % a 34 % da densidade teórica na Tabela 13.

Tabela 13 - Medidas de densidade a verde de cada amostra.

Amostra	Densidade (g/cm³)
0% TiO ₂	1,16 ± 0,01
0,5% TiO ₂	1,17 ± 0,01
1% TiO ₂	1,17 ± 0,01
5% TiO ₂	1,19 ± 0,01
10% TiO ₂	1,22 ± 0,01

4.7 Sinterização a 1650 °C sem moagem do pó

Após a queima no forno mufla, a densidade geométrica dos pós foi medida e estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Medidas de densidade após sinterização (1650°C) de cada amostra.

Amostra	Densidade (g/cm³)
0% TiO ₂	2,23 ± 0,01
0,5% TiO ₂	2,17 ± 0,01
1% TiO ₂	2,37 ± 0,01
5% TiO ₂	2,70 ± 0,01
10% TiO ₂	3,16 ± 0,01

Observou-se que os resultados apresentaram densidades bem abaixo do esperado, com a amostra com 10 % de aditivo gerando no máximo uma variação de 158 % na densidade em relação às medidas tomadas a verde, e a amostra de aluminato puro com valor bem abaixo da densidade teórica, apenas 62 %.

Pode-se perceber também o aumento da densidade calculada com o aumento da porcentagem de aditivo, indicando que mesmo com amostras geradas de pós aglomerados, o aditivo promove uma melhor densificação do aluminato de magnésio.

4.8 Medidas de densidade a verde das amostras (com moagem do pó)

Prossseguiu-se então com a moagem dos pós, utilizando elementos de moagem de zircônia com dois tamanhos distintos, em um meio de álcool isopropílico. Após a

moagem os pós foram secados em estufa, macerados e comprimidos novamente em pastilhas para seguir com a moagem.

As medidas de densidade a verde estão mostradas na Tabela 15, já apresentando uma compactação melhor que no primeiro caso, sem realização da moagem.

Tabela 15 - Medidas de densidade a verde de cada amostra após moagem dos pós.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
0% TiO ₂	1,49 ± 0,01
0,5% TiO ₂	1,46 ± 0,01
1% TiO ₂	1,51 ± 0,01
5% TiO ₂	1,51 ± 0,01
10% TiO ₂	1,47 ± 0,01

4.9 Sinterização a 1650 °C após moagem do pó

Os resultados de densificação após a sinterização com pastilhas conformadas após moagem dos pós estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Medidas de densidade após moagem dos pós e sinterização (1650 °C).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Variação (%)
0% TiO ₂	3,52 ± 0,01	251 %
0,5% TiO ₂	3,52 ± 0,01	252 %
1% TiO ₂	3,50 ± 0,01	250 %
5% TiO ₂	3,57 ± 0,01	256 %
10% TiO ₂	3,49 ± 0,01	248 %

Os resultados obtidos foram muito melhores, com o aluminato de magnésio puro atingindo 98,3 % da densidade teórica, e mostrando um ponto de máxima densificação com a quantidade de 5 % de aditivo, mas que ainda não está acima da densificação de 99,99 %, exigido pelos sistemas de blindagem transparente.

Após a moagem, com uma maior porcentagem de partículas finas no sistema, permitiu-se o melhor empacotamento das partículas, diminuindo a quantidade de poros no compactado a verde e levando a uma densificação muito maior. Comprova-

se que há uma relação direta entre diminuição da porosidade e a redução do tamanho de partículas, como exposto na literatura.⁴⁵

4.10 Análise microestrutural (MEV)

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na Figura 40.

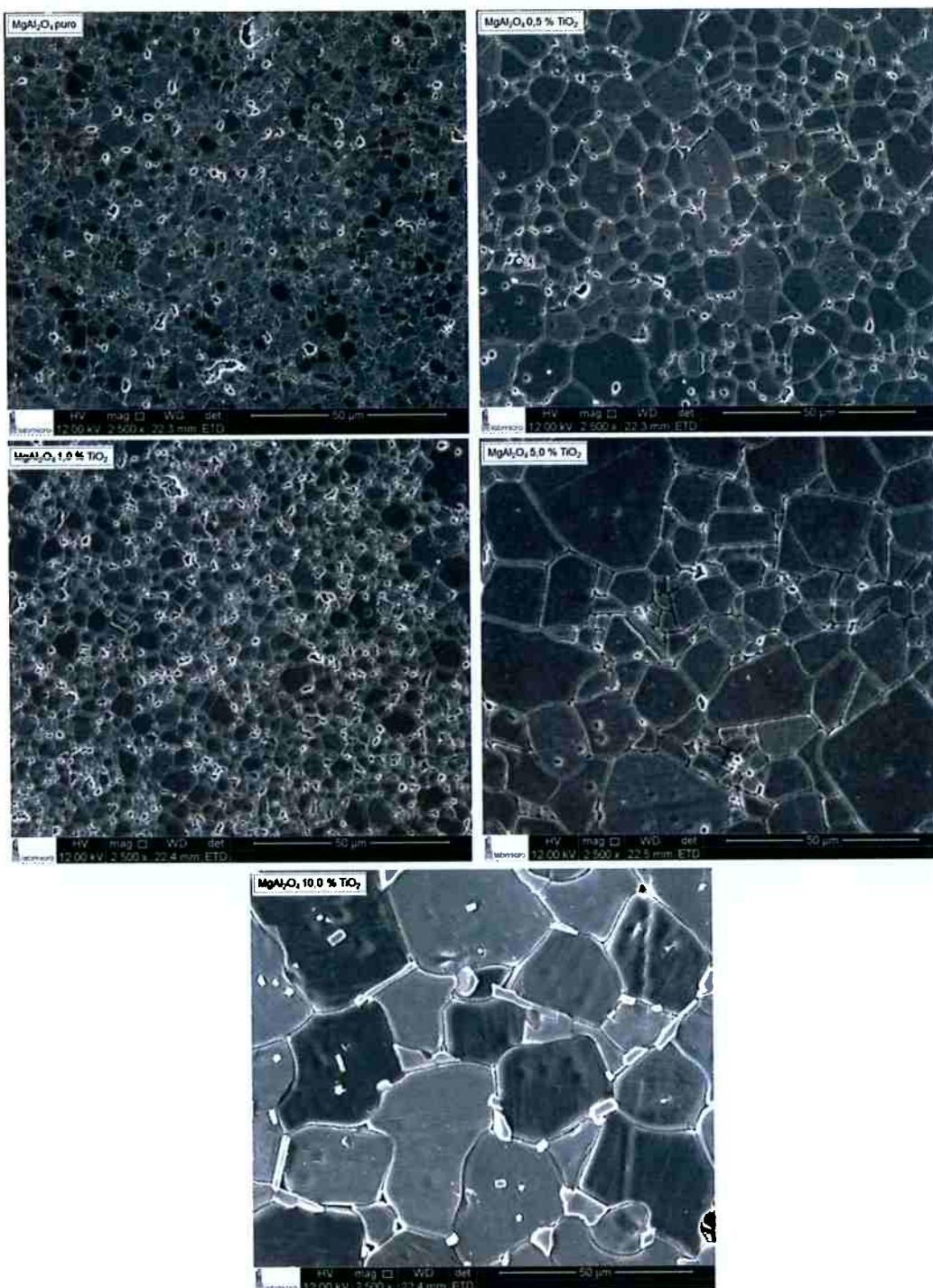


Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas por método Pechini após sinterização (1650 °C). A) Fase secundária formada. Magnitude do aumento: 2500x.

Os resultados sugerem que o aditivo modifica a distribuição de tamanho de grãos. Com o aumento da porcentagem de aditivo, alguns grãos crescem mais enquanto outros ficam em um tamanho perceptivelmente menor, bem como a diminuição de porosidades após a sinterização.

Para a amostra com 10 % de aditivo, nota-se a presença de uma fase secundária (A), que foi melhor analisada a partir da micrografia MEV e utilizando o EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios X), como mostrado na Figura 41.

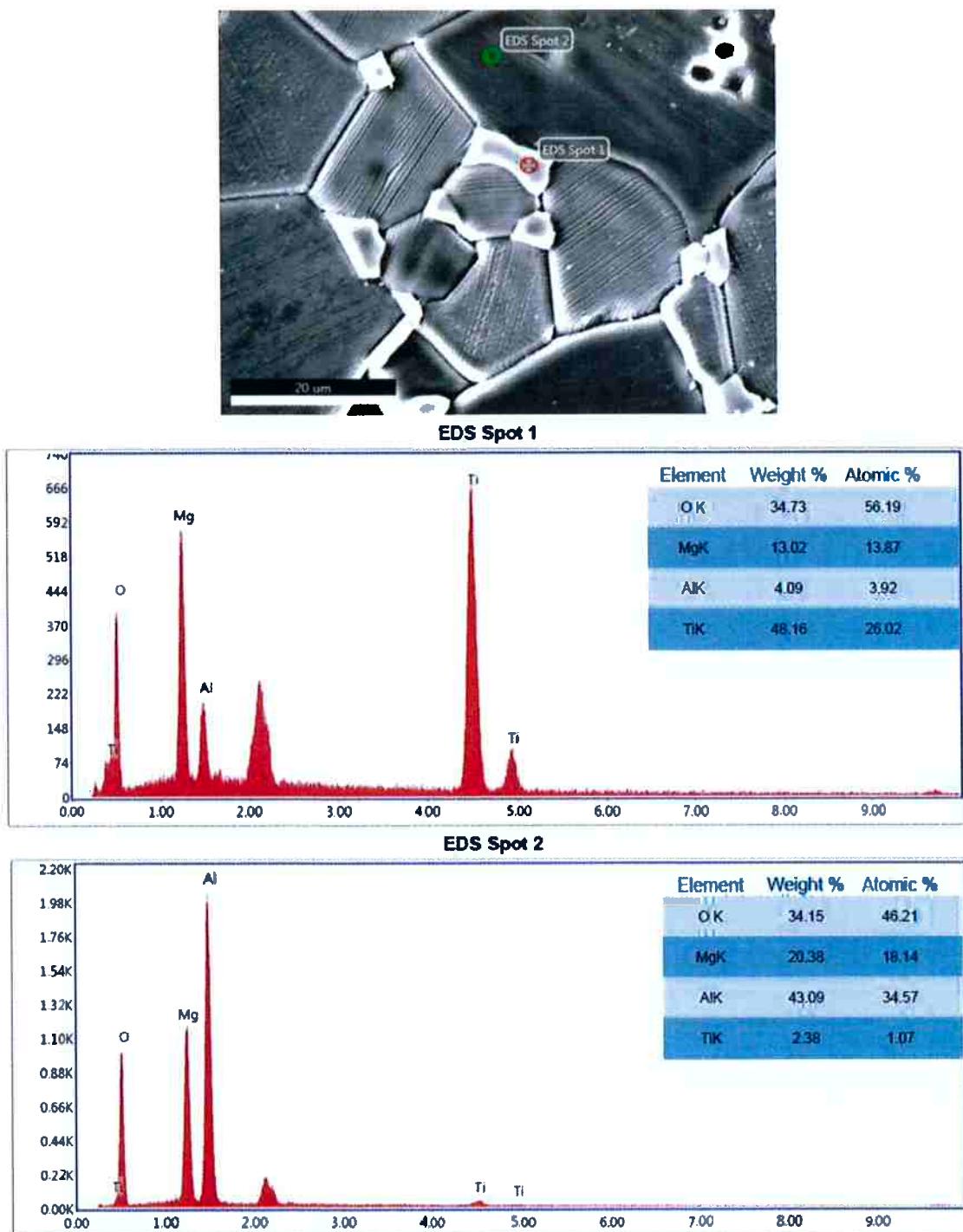


Figura 41 - Resultados da análise EDS, comparando as duas regiões da amostra: 1) Fase secundária formada e 2) aluminato de magnésio dopado.

Pode-se perceber que a fase secundária (spot 1) apresenta um enriquecimento em magnésio e titânio, enquanto a quantidade de alumínio é bem mais reduzida que do aluminato de magnésio (spot 2), indicando que o titânio formou uma fase secundária em interação com o magnésio e que vem a causar

mudança nas propriedades analisadas. Esta fase foi anteriormente identificada pelo DRX e pode-se perceber que realmente se trata de um titanato de magnésio. O pico não identificado nas imagens refere-se ao ouro utilizado no recobrimento das amostras para análise no MEV.

4.11 Determinação de tamanho de grão

Os resultados obtidos obedecendo a norma ASTM E112 estão apresentados na Tabela 17. A representação visual do método está mostrada na Figura 42, utilizando o software Image J.

Tabela 17 - Tamanho médio de grão segundo a norma ASTM E112 (método de Heyn).

Amostra	Tamanho de grão (μm)
0% TiO_2	2,52
0,5% TiO_2	3,91
1% TiO_2	2,43
5% TiO_2	7,99
10% TiO_2	20,86

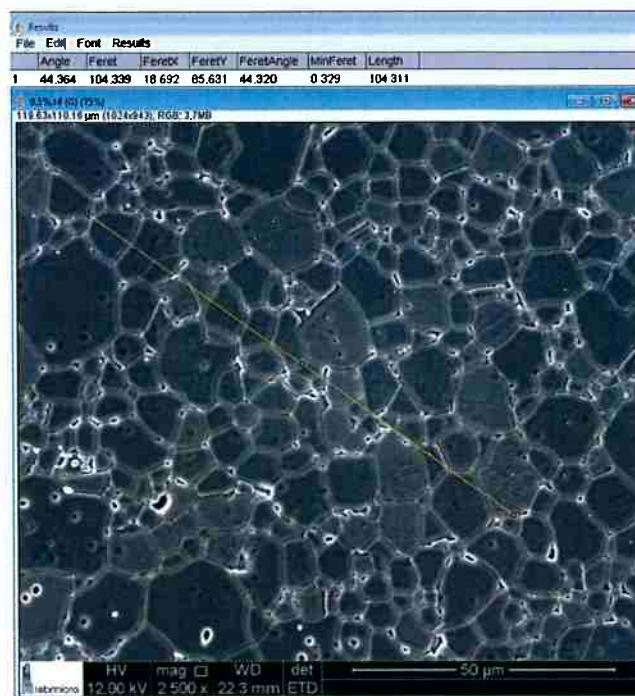


Figura 42 - Exemplo de linha teste utilizada para realizar medição do tamanho médio de grão no software utilizando o software Image J.

Os valores para as amostras pura, com 0,5 % e 1 % de aditivo apresentam tamanho de grão médio menores que as amostra com 5 % e 10 % de aditivo, que aumenta显著mente este tamanho. Percebe-se também que nas primeiras amostras há poros maiores nas regiões de interface dos grãos, enquanto nas duas últimas amostras, essa quantidade é menor, indicando que o tamanho de grão cresceu devido à uma melhor sinterização do aluminato de magnésio e eliminação de poros, concluindo que a porcentagem de aditivo tem forte influência na etapa de sinterização do aluminato de magnésio, eliminação de poros e tamanho médio de grão.

4.12 Análise de microdureza Vickers (HV)

Os resultados obtidos através da análise da superfície externa das amostras no microdurômetro estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Microdureza calculada (Vickers e em GPa).

Amostra	Dureza (HV _{0,1})	Dureza (GPa)
0% TiO ₂	1128,5 ± 32,5	11,1
0,5% TiO ₂	1226,7 ± 19,0	12,0
1% TiO ₂	1152,7 ± 22,0	11,3
5% TiO ₂	1251,3 ± 32,3	12,3
10% TiO ₂	1272,0 ± 65,8	12,5

Os valores obtidos variaram de 76 % a 86 % da dureza teórica do aluminato de magnésio puro (14,5 GPa) e com exceção da amostra com 10 % de aditivo, elas mostraram uma relação linear entre densidade e dureza. A respeito da amostra com 10 % de aditivo, apesar da sua menor densidade calculada, o valor pode não estar correto apesar de diversas medidas e também a fase secundária formada (entre titânio e magnésio) pode ser mais dura e/ou menos densa que o próprio aluminato de magnésio.

5. Conclusões

- Sucesso na obtenção de pós nanométricos de aluminato de magnésio através do método de Pechini (tamanho de cristalito entre 5 e 8,5 nm)
- Com a porcentagem de 10 % de TiO_2 , observa-se a formação de uma segunda fase no material (MgTiO_3), identificada tanto após calcinação dos pós, quanto após sinterização.
- A moagem dos pós após a calcinação promove um melhor empacotamento na etapa de prensagem, levando à um aumento de densidade das amostras após sinterizadas
- TiO_2 abaixa a temperatura de sinterização do aluminato de magnésio e promove um aumento de densidade, que tem seu ponto de máximo com 5 % de aditivo.
- As amostras com 5 e 10 % de aditivo apresentaram tamanho de grão maiores (8 e 21 μm respectivamente), menor porosidade e maior valor de dureza.

6. Referências bibliográficas

- [1] BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**, 1a Edição, Nova Iorque, Springer Verlag, 2004.
- [2] CASTRO, R. H. R., **On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics**. Materials Letter, 96, (1), 45-56, 2013.
- [3] AIFANTIS, E. HACKNEY, S. MILLINGAN, W. **Nanostructured Materials**, vol. 5, 1995.
- [4] TSUJI, N. **Bulk Nanostructured Metals**. Kyoto University. 2010. Disponível em: http://www.bnm.mtl.kyoto-u.ac.jp/outline/background_e.html. Data de acesso: 02/11/2017.
- [5] Rosário, D.C.C; **Estabilidade de Nanopartículas de SnO₂ – ZnO dopados: Um estudo termodinâmico**, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2017.
- [6] QUACH, D. V, CASTRO, R. H. **Direct measurement of grain boundary enthalpy of cubic yttria-stabilized zirconia by differential scanning calorimetry**. J. Appl. Phys, 112, 2012.
- [7] Skaf, T.B; **Sinterização e Comportamento Dinâmico do Aluminato de Magnésio Aditivado com LiF e CaO**; orientada por Luis Henrique Leme Louro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- [8] PATEL, P. J.; GILDE, G. A.; DEHMER, P. G., MCCUALEY, J. W. **Transparent armor**. Weapon and Materials Research Directorate, ArmyResearchLaboratory. The AMPTIAC Newsletter, 2000.
- [9] SUÁREZ, M, FERNÁNDEZ, A, TORRECILLAS, R. **Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials**. Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), 2012.

- [10] KRELL, A. BALES, A. **Grain size dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel.** International Journal of Applied Ceramic Technology, p.1-7, 2010.
- [11] PADTURE, P. N.; LI, D.; GLEDHILL D. A.; GOLDMAN M. L.; MROZ T. **Nanostructured, infrared-transparent magnesium-aluminate spinel with superior mechanical properties.** International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 9, n. 1, p. 83-90, 2012.
- [12] GILDE, G.; PATEL, P.; PATTERSON, P. **Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel.** Journal of the American Ceramic Society, v.88, p. 2747-2751, 2005.
- [13] RAMISETTY, M; GOLDMAN, L, et al. **Transparent Ceramics: Enabling Large, Durable, Multifunctional Optics.** Disponível em: <https://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?AID=57166>. Data de acesso: 02/11/2017.
- [14] DERICIOGLU, A. F.; KAGAWA, Y. **Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄.** Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 951-959, 2003.
- [15] APPETZ R. & VAN BRUGGEN M.P.B. **Transparent alumina: a light scattering model.** Journal of the American Ceramic Society, 86, 3, 480-486, 2003.
- [16] STRASSBURGER, E. **Ballistic testing of transparent armor ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, v. 29, p. 267-273, 2009.
- [17] MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance Of Armour Ceramics: Influence of Design and Strcuture. Part 1.** Ceramics International, v. 36, n. 7, p. 2103 – 2115, 2010.
- [18] YILMAZ, O; **MagSpin: Hi-Tech Transparent Ceramic Glass for Smart Devices,** Stanbul, 2015. Disponível em: <http://tto.sehir.edu.tr/en/commercial-assets/technology/magspin-hi-tech-transparent-ceramic-glass-for-smart-devices>. Data de acesso: 22/10/2017.
- [19] Duo Blindagens. **Diferenças entre os níveis de blindagem em Fortaleza.** Disponível em <http://www.duoblindagens.com.br/blog/diferencias-niveis-blindagem-fortaleza/>. Data de acesso: 02/11/2017.

- [20] FRANKS; L.P; **Transparent Materials for Armor – A Cost Study**. US Army Tank Automotive Research Development and Engineering Center. 2010.
- [21] GILL, R. **Rochas e Processos Ígneos**: Um Guia Prático por Robin Gill.
- [22] LEE W. E et al. **Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories**. Proc, 2nd Intl, Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, pp 453-465. 1996.
- [23] VITOR, P. A. M. et al . **Preparação e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. Cerâmica, São Paulo , v. 62, n. 363, p. 230-236, 2016.
- [24] MROZ, T.; GOLDMAN, L. M.; GLEDHILL, A. D.; LI, D.; PADTURE, N. P., **Nanostructured, Infrared-Transparent Magnesium-Aluminate Spinel with Superior Mechanical Properties**. International Journal of Applied Ceramic Technology, 9, (1), 83-90, 2012.
- [25] SMITH, W.; HASHEMI, J. **Foundations of Materials Science and Engineering**, 190-202, 2012.
- [26] ZHANG, S., LEE, W.E, **Refractories Handbook**, ch. 9, Spinel-Containing Refractories, p. 215-257, 2004.
- [27] US Naval Research Laboratory. **Researchers finding applications for tough spinel ceramic**. 2015. Disponível em: <https://phys.org/news/2015-04-applications-tough-spinel-ceramic.html>. Data de acesso: 02/11/2017.
- [28] Yan, W; Lin, X; Li, N; Wei, Y; Han, B; **Effect of TiO₂ addition on microstructure and strength of porous spinel (MgAl₂O₄) ceramics prepared from magnesite and Al(OH)₃**; Journal of Alloys and Compounds 618; p. 287-291, 2015.
- [29] GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. The Pennsylvania State University. John Wiley & Sons, INC. 1996.
- [30] GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. New York: Plenum Press, 1985.

- [31] NAGHIZADEH, R.; REZAEI, H. R.; GOLESTANI-FARD, F. **Effect of TiO₂ on phase evolution and microstructure of MgAl₂O₄ spinel in different atmospheres.** Ceramics International, v. 37, n. 1, p. 349–354, 2011.
- [32] EL FAROU, M.H, **Método Pechini Para Preparação de Nanopartículas**, IX Semana de Estudos de Física da Unicentro, Guarapuava, 2011.
- [33] LEE, H.; HONG, M.; BAE, S. et al. **A novel approach to preparing nanosize Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes.** Journal of Materials Chemistry, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.
- [34] Substances & Technologies. **Methods of Shape Forming Ceramic Powders.** 2012. Disponível em: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders. Data de acesso: 02/11/2017.
- [35] PARREIRA, P.S. **Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil.** LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 10, n. 01, p.17, 2006.
- [36] FISCHER H. **X-Ray Fluorescence Measuring Systems.** Disponível em: <http://xrf-spectroscopy.com/>. Data de acesso: 02/11/2017.
- [37] SCHACKELFORD; J.F. **Ciência dos Materiais.** 6ed. 2008.
- [38] SCHERER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Chemisches Zentralblatt**, p. 98-100, 1918.
- [39] MOURA, M.; FIGUEIREDO; M. **Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de mercúrio à Caracterização da Madeira de E.globulus.** Silva Lusitana 10(2); p. 207-216, 2002.
- [40] Micrometrics Instrument Corporation. **Principle Of Operation.** Disponível em: <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx>. Data de acesso: 02/11/2017.

- [41] ASTM E112, **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.**
- [42] LIU, J. et al. **Pressureless Sintered Magnesium Aluminate Spinel with Enhanced Mechanical Properties Obtained by the Two-Step Sintering Method.** Journal of Alloys and Compounds, v. 680, p. 133-138, 2016.
- [43] CAMARGO, M. T.T. et al. **Synthesis of Ca-doped Spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis.** Material Letters, v. 171, p. 232-235, 2016.
- [44] HERTZ, A; DURAND, V. et al. **Sol-Gel Synthesys Assisted by Supercritical CO₂ – Flexible Process for Ceramic Powder and Membrane Preparation.** Advances in Science and Technology 62, 2010.
- [45] BRAGA, N.A; FERREIRA, N. G; CAIRO, C.A. **Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó.** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 450-457, 2007