

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ana Luísa Cincerre Paulino

**Estudo da cinética de sinterização do espinélio de magnésio dopado
com 5% em mol de LiF**

São Paulo

2017

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

Ana Luísa Cincerre Paulino

**Estudo da cinética de sinterização do espinélio de magnésio dopado
com 5% em mol de LiF**

Trabalho Final de graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2017

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009265

2841035
TF-2017
P 284 e
H-2017 F

Catalogação-na-publicação

Paulino, Ana Luísa Cincerre

Estudo da cinética de sinterização do espinélio de magnésio dopado
com 5% em mol de LiF / A. L. C. Paulino -- São Paulo, 2017.
42 p.

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

1.Materiais 2.Cerâmica 3.Espinélio de magnésio 4.Cinética da
sinterização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

A meus pais e minha irmã, por todo amor, incentivo e apoio.

A Guilherme Maryssael, pela ajuda, compreensão e suporte durante os meses de realização deste trabalho.

Aos meus colegas de sala, pelo companheirismo durante todos os anos da graduação.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, orientador da tese, pela confiança, sabedoria e pela oportunidade de trabalharmos juntos.

Ao Prof. Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva, que gentilmente aceitou participar da banca de avaliação deste projeto.

A André Luiz da Silva, pela ajuda e instrução nas análises, e por também aceitar fazer parte da banca avaliadora.

Aos colegas de laboratório, Luan Drezza, André Bernardes e Bruno Artioli, por toda colaboração, suporte e sugestões.

À Msc. Juliana Pereira de Souza, doutoranda do grupo de Eletrocerâmicas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelo auxílio na prensagem das amostras.

A José Veríssimo S. dos Santos, técnico do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas análises de tamanho de partículas.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, pela realização das análises de DRX.

Resumo

Este trabalho concentra-se na avaliação do comportamento de sinterização do espinélio de magnésio ($MgAl_2O_4$). Trata-se de um material cerâmico cujas propriedades vêm sendo amplamente exploradas. Uma melhora dessas propriedades pode ser obtida através de um processamento cerâmico adequado que inclui, entre outros parâmetros, aditivação com LiF.

Neste trabalho, optou-se por estudar a cinética da sinterização do $MgAl_2O_4$ com a concentração de 5% de LiF em mol. Amostras foram sinterizadas à temperatura de 1200 °C durante diferentes intervalos de tempo. Depois, análises de composição química, densidade, área superficial e tamanho de grão foram realizadas para estudar os efeitos da sinterização.

Abstract

The present paper focuses on evaluating the sintering behavior of magnesium spinel (MgAl_2O_4). This ceramic material's properties have been the object of much study and development. An improvement of these properties are obtained through many processes, including LiF additivation.

This paper aims to study the sintering kinetics of MgAl_2O_4 at 5% LiF molar concentration. Samples were processed at 1200°C for varying amounts of time. After sintering, each sample underwent chemical composition, surface area, density and grain size analyses to study the effects of sintering.

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	11
1. Introdução.....	12
2. Objetivos.....	13
3. Revisão Bibliográfica	13
3.1. Aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$).....	13
3.2. $MgAl_2O_4$ e transparência	15
3.3. Método de Pechini.....	17
3.4. Sinterização	18
3.5. Influência do aditivo LiF.....	19
4. Materiais e Métodos.....	23
4.1. Síntese de $MgAl_2O_4$	23
4.2. Preparação das Amostras.....	24
4.3. Sinterização em Forno Tubular	24
4.4. Difração de Raios X (DRX)	25
4.5. Método BET (Brunauer-Emmett-Taller).....	26
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
4.7. Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP)	27
5. Resultados Experimentais	28
5.1. Densificação.....	28
5.2. Área de Superfície Específica	29
5.3. Análises DRX	30
5.3.1. Análise Estrutural.....	31
5.3.2. Identificação de Fase Cristalina	32

5.4. Determinação do Tamanho de Partícula – MEV.....	32
5.5. Determinação dos Elementos - ICP.....	37
6. Conclusões	38
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	39
8. Referências	40

Lista de Figuras

Figura 1 - Célula unitária do espinélio. Pode-se observar íons Mg ²⁺ tetraedricamente coordenados (amarelo) e íons Al ³⁺ octaedricamente coordenados (verde).....	14
Figura 2 - Diagrama de Fases do MgAl ₂ O ₄	14
Figura 3 - Espectro de transmitância de luz, na região UV - visível, do MgAl ₂ O ₄ sinterizado.....	16
Figura 4 - Fase rica em MgO, parcialmente sinterizada e com cristais pequenos, em matriz espinélica.....	20
Figura 5 - Micrografia (MEV) de amostra de espinélio com 40% de LiF, com tratamento de têmpera a 1000 °C em ar. A micrografia mostra os grãos de espinélio (indicados pelas setas) crescendo a partir da fase rica em fluoreto.....	21
Figura 6 - Densidade relativa de amostras tratadas pela técnica SPS, aquecidas na faixa de temperatura 800-1700°C, sob 64 MPa de pressão.....	22
Figura 7 - Valores da derivada da retração percentual em função da temperatura para 5% de LiF	25
Figura 8 - Mecanismo de funcionamento do MEV.....	27
Figura 9 - Densificação das amostras após sinterização	28
Figura 10 - Variação da área superficial com o tempo de sinterização	29
Figura 11 - Difratometria de raios X para as amostras sinterizadas.....	30
Figura 12 - Difratometria de raios X para MgAl ₂ O ₄ 5%LiF não sinterizado	31
Figura 13 - Identificação dos picos do difratograma para a amostra sinterizada por 60 minutos.....	32
Figura 14 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 15 minutos. Aumento de 160.000x	33
Figura 15 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 30 minutos. Aumento de 160.000x	33
Figura 16 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 60 minutos. Aumento de 160.000x	34
Figura 17 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 240 minutos. Aumento de 160.000x	34
Figura 18 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 480 minutos. Aumento de 160.000x	35

Figura 19 - Variação do tamanho médio de partícula para as amostras sinterizadas	36
Figura 20 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 480 minutos. Aumento de 80.000x.....	37
Figura 21 - Excesso de Li calculado para as amostras sinterizadas	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tempos de sinterização das amostras em forno tubular a 1200 °C	24
Tabela 2 - Medidas de área superficial das amostras pelo método BET	29
Tabela 3 - Parâmetros de rede das amostras sinterizadas	31
Tabela 4 - Tamanho médio de partícula para as amostras sinterizadas	35
Tabela 5 - Teores de Al, Mg e Li obtidos por ICP para as amostras sinterizadas	37

1. Introdução

A ciência dos nanomateriais figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico. As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (ao menos uma dimensão entre 1 e 100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pelo interesse na obtenção de propriedades em materiais através do controle do tamanho de partículas (Maciel, Paro, Leite, & Longo, 2003).

A habilidade para sintetizar cristalitos, na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados com precisão e, então, montados em estruturas maiores, com propriedades e funções únicas, vem revolucionando os segmentos de toda a fabricação de materiais. Dentre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer, incluem-se: materiais leves; resistentes; programáveis; redução nos custos investidos no ciclo de vida (pois há menor probabilidade de falha); dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas; fabricação de moléculas e estruturas cristalinas com propriedades projetadas (Rocco, Williams, & Alivisatos, 1999).

Uma grande variedade de propriedades interessantes surge quando se trata de materiais nanoestruturados, porém sua elevada fração de contornos de grão é responsável por torná-los instáveis devido ao acúmulo de energia de interface. Tal instabilidade pode favorecer crescimento de grão caso haja a exposição a ambientes que propiciem mecanismos difusivos, como aumento de temperatura e/ou aumento de defeitos causados por radiação não térmica. O aumento de temperatura provoca o aumento no tamanho dos grãos, causando perda de propriedades inerentes à escala nanométrica. A radiação gera vacâncias e defeitos intersticiais, podendo provocar amorfização da estrutura, além de aumento de vibração atômica, podendo gerar mecanismos difusivos similares ao aumento da temperatura (Chookajorn, Murdoch, & Schuh, 2012).

Ao longo dos últimos anos, o problema de estabilização de estruturas nanocristalinas vem sendo estudado através da utilização de aditivos, visando reduzir o crescimento de grão ao obter um controle da estabilidade termodinâmica

do contorno. Além disso, presença de aditivo na interface ainda promove estagnação do movimento do contorno de grão (Chookajorn, Murdoch, & Schuh, 2012).

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar a cinética da sinterização do $MgAl_2O_4$ contendo aditivo de 5% em mol de LiF, analisando variações estruturais e de composição química.

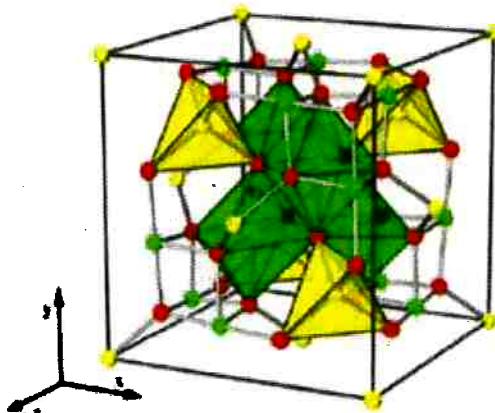
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$)

O aluminato de magnésio é um material que apresenta uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, tais como alto ponto de fusão, alta resistência ao ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, alta resistência ao choque térmico, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas (Dung, Ping, & Azad, 2001). Pertence ao grupo do espinélio, que é um óxido ternário de fórmula química AB_2O_4 , onde “A” representa um cátion metálico bivalente (como Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, V e Cu) e “B” representa um cátion metálico trivalente (como Al, Fe e Cr) (Saito & Kim, 2000).

A célula unitária do espinélio contém 56 átomos, sendo 32 ânions e 24 cátions. A estrutura pode ser considerada um arranjo CFC (cúbica de face centrada) de íons O^{2-} , como ilustrado na Figura 1. Na célula unitária do espinélio, dos 64 interstícios tetraédricos, oito são ocupados por Mg^{2+} (cátion bivalente) e, dos 32 sítios octaédricos, 16 são ocupados por Al^{3+} (cátion trivalente). No entanto, pode ocorrer a troca de íons Al^{3+} octaédricos por íons tetraédricos Mg^{2+} - o que resulta em um grau de inversão da sub-rede do cátion, que é maior no caso de espinélios sintéticos em relação aos naturais (Murphy, et al., 2009).

Figura 1 - Célula unitária do espinélio. Pode-se observar íons Mg^{2+} tetraedricamente coordenados (amarelo) e íons Al^{3+} octaédricamente coordenados (verde)

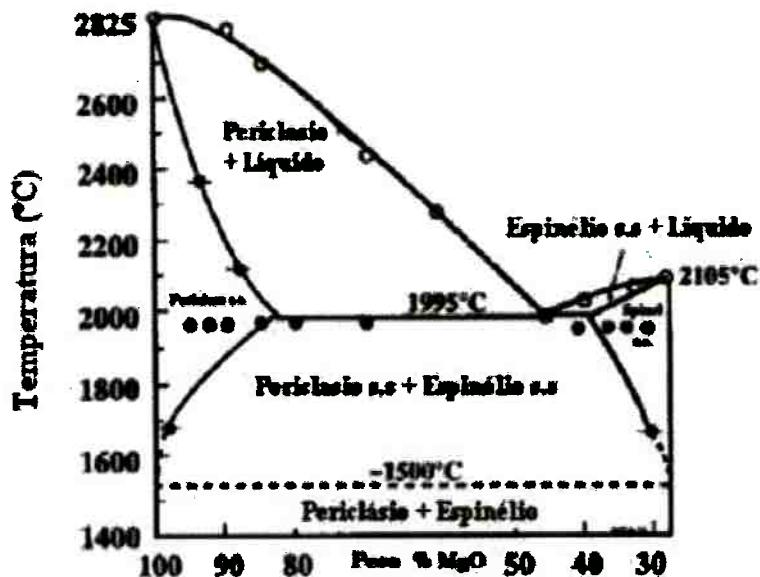


Fonte: MURPHY et al., 2009

Sem birrefringência, as cerâmicas com estrutura cristalina cúbica não possuem perda por espalhamento e são ótimas candidatas para atuarem como materiais transparentes (Krell, Hutzler, & Klimke, 2009).

O diagrama de fases da Figura 2 mostra que a composição do espinélio está na faixa 70% de Al_2O_3 e 30% de MgO . O ponto de fusão do $MgAl_2O_4$ é 2135 °C, conforme citado na literatura (Zhang & Lee, 2004) (Tavangarian & Emadi, 2010).

Figura 2 - Diagrama de Fases do $MgAl_2O_4$



Fonte: ALPER, 1995/ Phase Diagrams in Advanced Ceramics

O interesse por este material surgiu na década de 1970 (White, Lee, & Crawford Jr., 1977), como uma opção de material de construção para usinas termonucleares ou outros ambientes que ficassem expostos à radiação de maneira contínua. Devido à sua estrutura, não sofre amorfização pela incidência da radiação, o que poderia causar trincas e fissuras, comprometendo a estrutura e/ou vazamentos de radiação.

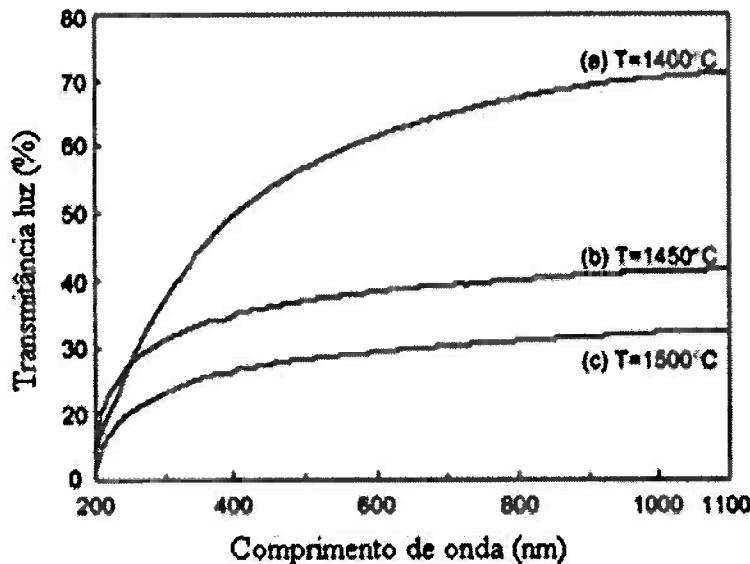
3.2. MgAl_2O_4 e transparência

O aluminato de magnésio, em sua forma policristalina, tende a ser transparente. O uso da pressão isostática a quente melhora suas propriedades físicas e ópticas. Comparado ao oxinitreto de alumínio (AlON), o espinélio MgAl_2O_4 pode ser produzido em temperaturas mais baixas e tem demonstrado ter propriedades ópticas superiores na região do infravermelho (Patel, Gilde, Dehmer, & McCauley, 2000).

A transmitância no MgAl_2O_4 sinterizado reduz com o aumento de microtrincas nos contornos de grãos devido ao espalhamento que elas provocam. A formação de microtrincas nos contornos de grão é atribuída à uma má distribuição de tamanho de partículas (dependente das condições de sinterização) na microestrutura do espinélio sinterizado (Dericioglu & Kagawa, 2003).

Amostras sinterizadas por prensagem a quente, nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500 °C foram analisadas (Figura 3) e a amostra sinterizada a 1400 °C foi a que obteve melhor transparência óptica.

Figura 3 - Espectro de transmitância de luz, na região UV - visível, do MgAl₂O₄ sinterizado



Fonte: DERICIOGLU e KAGAWA, 2002

Fatores que também afetam a transmitância de luz de amostras cerâmicas policristalinas são a porosidade, a presença de fases secundárias e o acabamento superficial do material (Dericioglu & Kagawa, 2003). A espessura do material e o tamanho médio dos grãos influenciam na transmitância (Krell, Hutzler, & Klimke, 2009); materiais com maior espessura e grãos menores costumam reduzir a transmitância.

Dois mecanismos determinam a qualidade óptica em materiais com estrutura cristalina cúbica: espalhamento devido à porosidade residual e absorção pelos centros de cores. A absorção pelos centros de cores ocorre normalmente durante o processo de fabricação do material, em que a matriz de grafite presente na prensa a quente, ou os elementos aquecedores de grafite presente na prensa isostática a quente, extraem o oxigênio do material cerâmico e introduzem vacâncias na rede cristalina.

A falta de transparência de amostras sinterizadas por pressão isostática a quente pode ser atribuída à deficiência do ânion oxigênio na rede cristalina. Uma maneira de corrigir esta deficiência é através de um tratamento térmico em ar na temperatura de 1250°C. Esta temperatura é suficiente para restaurar a estequiometria do material (inserção de ânions de oxigênio na rede), mas é

insuficiente para estimular o crescimento dos grãos (Rhodes, Wang, Brecher, & Baldoni, 2011).

No vocabulário de ciência e tecnologia, os materiais são considerados transparentes somente se fornecerem imagens limpas e claras a uma longa distância entre o objeto analisado e a janela transparente. Estas imagens, claras e limpas, precisam propagar a luz de maneira que a intensidade do feixe se mantenha em linha e não seja desviado (Krell, Hutzler, & Klimke, 2009).

É importante ressaltar que existem normas para transparência e distorção óptica em vidros. Dentre elas, podemos citar as seguintes normas (NBR) da ABNT: 9491:1986; 15000:2005; 9503:1986 e 9504:1986, que tratam de vidros de segurança, blindagens transparentes e opacas, transmitância e distorção óptica, respectivamente.

3.3. Método de Pechini

Diversas sínteses vêm sendo reportadas na produção de pós nanométricos. Dentre elas, se encontra a síntese pelo método Pechini. A síntese pelo método Pechini tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química, elevada pureza e sintetizadas em baixas temperaturas. Porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados (Farou, 2011). Em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente.

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursors Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um polialcool.

A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em um bêquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60 °C a 70 °C. Em seguida,

adiciona-se um ácido (cítrico, por exemplo), para que se forme um citrato metálico, e um poliálcool (como o etilenoglicol), atentando para as proporções molares corretas. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85 °C e 110 °C (Pechini, 1967). A solução resultante deve ser seca em estufa e depois calcinada, para total remoção da água e de materiais orgânicos. Na produção de nanopartículas, a espuma resultante da calcinação, conhecida como "puff", formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂ é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas.

As amostras resultantes podem ser submetidas às mais diversas análises para confirmação da estrutura cristalina e da superfície nanométrica, tais como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O método desenvolvido por Pechini é hoje uma das mais viáveis e bem-sucedidas técnicas utilizadas na preparação de materiais em escala nanométrica.

3.4. Sinterização

O processo de sinterização consiste em aquecer as partículas de pó, em temperaturas inferiores ao ponto de fusão, de pelo menos um dos constituintes majoritários, com o objetivo de promover a união entre as partículas (German, 1998). No processo de sinterização, as áreas de contato formadas durante a compactação apresentam redução da área superficial e do raio de curvatura, podendo ocorrer uma perda do contorno original da partícula. A movimentação dos átomos propicia a união das partículas, por meio da formação de um pescoço de sinterização, que eleva a resistência do sinterizado.

A principal força motriz da sinterização é a redução de energia total do sistema, associada às áreas de superfícies livres e das interfaces. As tensões, decorrentes das superfícies e interfaces tendem a diminuir pela redução da área. Nos pós, existe um excesso de energia atribuído a elevada área de superfície. Durante a sinterização, a área de superfície é diminuída pelo aumento da área de contato. Para assegurar a continuidade da sinterização, é necessário que os átomos tenham mobilidade suficiente para atingir novas posições. A mobilidade atômica depende da temperatura (Moon, 1979). A energia para ocorrer a sinterização é

proveniente da energia de superfície. Em pós irregulares e finos, a energia total é maior do que em pós esféricos de maior granulometria.

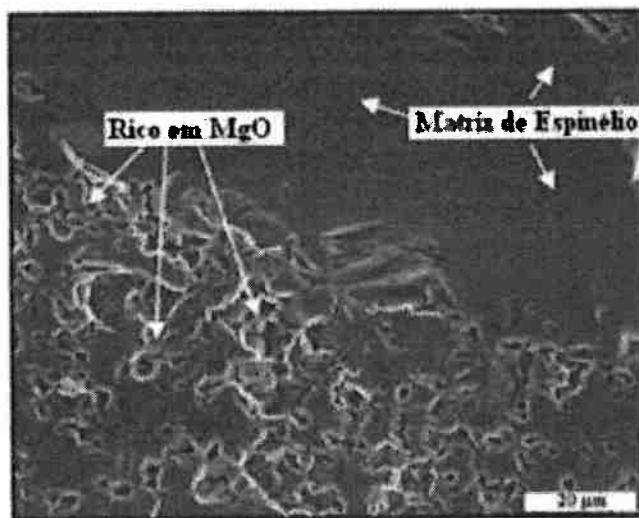
As fases de sinterização envolvem a adesão, e os estágios inicial, intermediário e final. Na adesão, ocorre apenas a formação de contato entre as partículas, sem densificação. No estágio inicial há o crescimento do pescoço, uma perda de área superficial (em torno de 50%), uma pequena densificação. No estágio intermediário, há uma perda quase total de área superficial, uma densificação significativa, aumento do tamanho de grãos e presença de “canais contínuos de poros”. No estágio final, ocorre fechamento dos poros, o crescimento de grão costuma ser maior e o ganho de densificação é pequeno (German, 1998).

3.5. Influência do aditivo LiF

Estudos analisaram o uso do LiF como aditivo de sinterização do $MgAl_2O_4$ e concluíram que, sem a presença do aditivo, o espinélio tende a ser translúcido, cinza e com alto espalhamento. Mostraram também que a distribuição do LiF no pó precursor é de grande importância e que o LiF evapora durante a sinterização. É importante que ele seja totalmente removido do espinélio antes de sua consolidação completa pois, se não, se manifestará em regiões esbranquiçadas (Villalobos, Sanghera, & Aggarwal, 2005).

A presença do LiF é responsável pela redução da temperatura de sinterização em 200 °C. A micrografia (MEV) mostra que o LiF reage preferencialmente com o Al_2O_3 – a fase espinélica e áreas ricas em MgO foram confirmadas por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia), como mostra a Figura 4. A área não densificada, com poros e pequenos cristais levam ao espalhamento óptico (Villalobos, Sanghera, & Aggarwal, 2005).

Figura 4 - Fase rica em MgO, parcialmente sinterizada e com cristais pequenos, em matriz espinélica

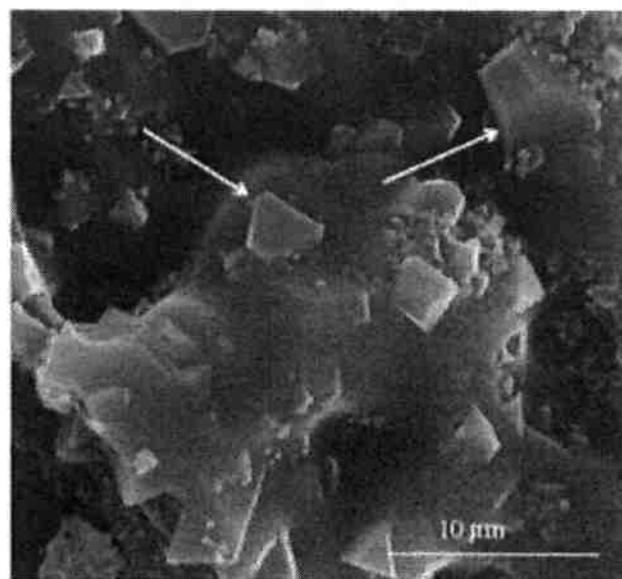


Fonte: VILLALOBOS et al., 2005

Na sinterização feita com aplicação de pressão e temperatura há formação do MgF_2 e $LiAl_2O_4$ como produtos de reação após sinterização em temperaturas acima de 1500 °C. Foi identificada a formação de uma fase líquida (consistindo de MgF_2 e LiF) transitória nas temperaturas intermediárias, que foi consumida nas temperaturas mais altas durante a formação do espinélio (Rozenburg, Reimanis, Kleebe, & Cook, 2007).

O LiF também interage na interface dos contornos de grãos em altas temperaturas (Rozenburg, Reimanis, Kleebe, & Cook, 2007). Quando próximo ao seu ponto de fusão, o LiF começa a reagir com o espinélio. Através dessa reação, ou o composto $LiAlO_2$ ou o composto $LiAl_4FO_6$ se forma junto com o MgF_2 . Na temperatura um pouco abaixo do ponto de fusão do LiF , o MgF_2 combina com o LiF , para formar um líquido eutético de fluoreto. Nessa temperatura, o $LiAlO_2$ se torna $Li_2Al_4O_7$ que possui vacâncias intrínsecas de oxigênio, aumentando a difusão. A formação do $Li_2Al_4O_7$ nos contornos de grãos do espinélio é considerada a promover a sinterização ou o crescimento dos grãos. A micrografia mostra cristais de espinélio crescendo na matriz rica em fluoreto no estado líquido – confirmado por análises de EDS e mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Micrografia (MEV) de amostra de espinélio com 40% de LiF, com tratamento de têmpera a 1000 °C em ar. A micrografia mostra os grãos de espinélio (indicados pelas setas) crescendo a partir da fase rica em fluoreto



Fonte: ROZENBURG et al., 2007

Baseado em análises térmica, estrutural, microestrutural estipula-se a sequência de reações (consistente com cálculos termodinâmicos) que mostra a formação de uma fase líquida transiente entre a LiF e o MgAl₂O₄:

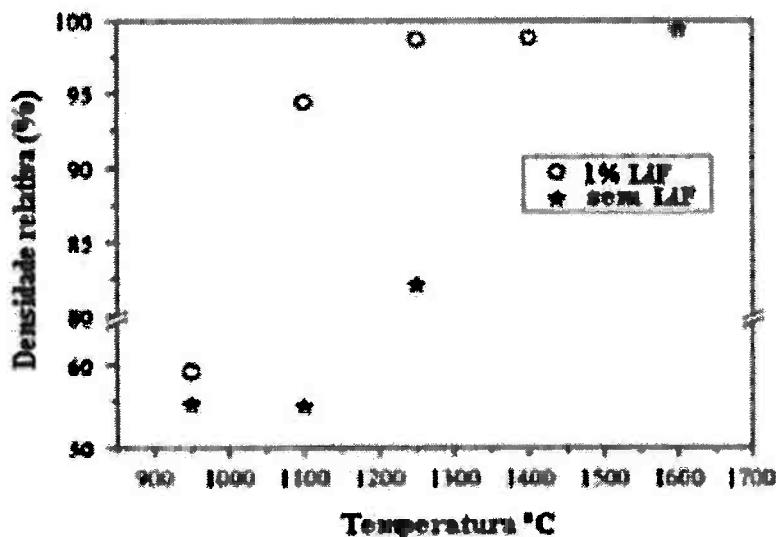


A fase rica em fluoreto (1) aumenta o transporte de massa, aumentando a difusão atômica para a formação do espinélio. A re-precipitação do espinélio (3) acontece a 1050 °C (Rozenburg, Reimanis, Kleebe, & Cook, 2007).

Meir *et al.* (2009) sinterizaram aluminato de magnésio transparente através da técnica SPS (Spark Plasma Sintering). Os pesquisadores utilizaram 1% (em peso) de Fluoreto de Lítio (LiF) como aditivo de sinterização. A síntese do espinélio ocorreu entre 900 e 1100°C e o LiF foi capaz de molhar o espinélio e melhorar sua densificação a 1600°C. O LiF também desempenhou papel importante na eliminação do carbono residual, além de conferir 78% de transparência ao espinélio. O LiF

fundido molhou o aluminato de magnésio a temperaturas elevadas, antes de sua evaporação, o que contribuiu para a densificação do espinélio (Figura 6).

Figura 6 - Densidade relativa de amostras tratadas pela técnica SPS, aquecidas na faixa de temperatura 800-1700°C, sob 64 MPa de pressão



Fonte: MEIR et al., 2009

A presença de LiF altera a força motriz do crescimento de grão no espinélio. Durante a sinterização, altera a química ou estrutura dos contornos de grãos, de maneira a reduzir a energia neste local. O efeito do LiF é modificado na presença de impurezas - quando é utilizado um material precursor de ultra alta pureza (quantidade de impurezas < 5 ppm), o LiF aumenta o crescimento do grão, caso contrário, o LiF suprime o crescimento do grão. Logo, os valores relativos de energias de superfície e de contornos de grão, e como elas são influenciadas pela presença do LiF, são extremamente sensíveis à pureza do material precursor (Reimanis, Kleebe, Cook, & Digiovanni, 2004).

Observa-se também que a média de tamanhos de grãos nas amostras contendo adições de LiF em suas composições é significativamente maior que naquelas que não recebem adições de LiF. A transmitância é perto de 75% nas amostras que contém LiF e em torno de 50% nas amostras sem adição de LiF. A presença de 1%, em peso, de LiF afeta dramaticamente a morfologia do espinélio, ou seja, leva à formação de grãos maiores e bem definidos, elimina as fases

residuais dos contornos de grãos e concede ao material altos níveis de transmissão de luz (Frage, Cohen, Meir, Kalabukhov, & Dariel, 2007).

4. Materiais e Métodos

4.1. Síntese de MgAl₂O₄

Quantidades estequiométricas de nitrato de magnésio [Mg(NO₃)₂.6H₂O, 98%] e nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O, 98%] foram misturados à temperatura ambiente em água destilada até completa dissolução em dois bêqueres diferentes, para assim serem produzidas duas resinas diferentes. Quantidades apropriadas de ácido cítrico [CA, C₆H₈O₇, 99%] e etilenoglicol [EG, C₂H₄(OH)₂, 99.8%] foram misturadas aos dois bêqueres, à temperatura ambiente.

Interações similares entre os íons metálicos e o CA também eram esperadas. A proporção foi de 60% em massa de ácido acético para 40% em massa de etilenoglicol para as duas resinas, e uma proporção molar de 1:2 para os íons Mg²⁺/Al³⁺, assegurando excesso de CA e EG. EG e CA que não reagem são necessários para beneficiar uma polimerização ramificada e uma distribuição diluída de íons na resina final. A reação de poliesterificação é iniciada por um lento aquecimento e mexendo até 120 °C. Durante essa reação, não há precipitação enquanto a viscosidade da solução aumenta e gás NO_x é produzido pela decomposição dos nitratos. A mistura foi mantida a 120 °C até não ser visto nenhum gás se desprendendo.

Após a produção das resinas de Alumínio e Magnésio, uma mistura estequiométrica das duas resinas foi aquecida à taxa de 1 °C/min em um forno com atmosfera oxidante até 450 °C, temperatura na qual a mistura é mantida por 5 horas. Dessa forma, elimina-se grande parte da matéria orgânica presente. O pó marrom resultante foi moído com auxílio de um almofariz e pilão e, posteriormente, calcinado até 900 °C por 15 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob atmosfera oxidante, resultando no pó puro de aluminato de magnésio.

4.2. Preparação das Amostras

Neste trabalho, foi utilizado pó de aluminato de magnésio aditivado com 5% de LiF em mol. Esta concentração foi escolhida com base em um estudo prévio, por ser a que apresentou maior densificação quando comparada à outras quantidades.

As amostras foram preparadas por prensagem uniaxial do pó através do uso de um equipamento Carver Inc, modelo 3393, adquirindo formato cilíndrico. Foi utilizada uma pressão de 1000 kg/cm² e solução de éter dietílico com ácido esteárico na matriz, visando garantir uma prensagem efetiva. As pastilhas apresentaram diâmetro médio de 1,1 cm e espessura média de 0,2 cm.

Amostras preparadas anteriormente foram prensadas isostaticamente após a prensagem uniaxial, porém se desfizeram com a aplicação de pressão. Acredita-se que isso ocorreu devido à pequena espessura das pastilhas e à retenção de umidade, prejudicando a aglomeração do pó. Dessa maneira, optou-se por utilizar as amostras prensadas apenas uniaxialmente nas condições descritas acima.

4.3. Sinterização em Forno Tubular

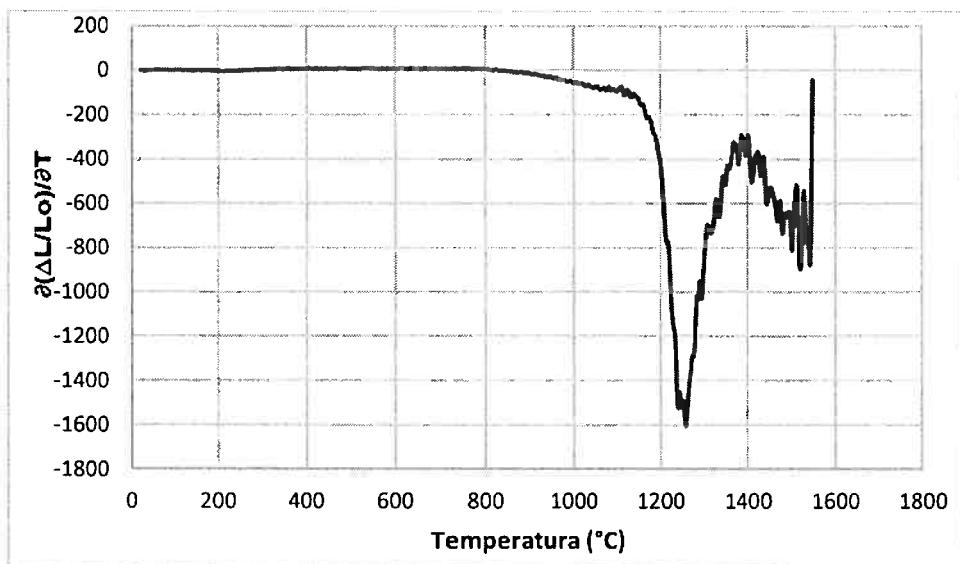
A sinterização das amostras foi realizada em forno tubular horizontal ao ar natural, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Cada amostra permaneceu na temperatura de 1200 °C por diferentes intervalos de tempo, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Tempos de sinterização das amostras em forno tubular a 1200 °C

Amostra	Tempo (min)
1	15
2	30
3	60
4	240
5	480

Essa temperatura de sinterização foi determinada com base num estudo de dilatometria previamente realizado. A análise de variação dimensional em função da temperatura mostrou que a retração máxima ocorre em torno de 1250 °C para amostras contendo 5% de LiF, conforme a Figura 7. Porém, a temperatura de 1200°C foi escolhida visando não obter completa densificação, permitindo movimentações e interações atômicas.

Figura 7 - Valores da derivada da retração percentual em função da temperatura para 5% de LiF



Após a sinterização, foi realizada a medição das dimensões das pastilhas para cálculo da densificação. Em seguida, foram moídas com auxílio de almofariz e pistilo.

4.4. Difração de Raios X (DRX)

O método de difração de raios X permite identificar as posições atômicas e a composição química das amostras investigadas, além das tensões na sua rede cristalina e as fases cristalinas nela presentes.

Baseado na lei de Bragg, o procedimento consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra e a posterior detecção do feixe de raios que dela emergem. O feixe sofre difração ao interagir com a estrutura atômica do material e as várias direções em que os raios X emergem do material proporcionam a identificação de informações sobre a estrutura atômica, possibilitando uma caracterização completa.

A análise foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com um difratômetro Philips – X'Pert PRO PW 3040/00 com passo de 0,02° por 50 segundos no intervalo de 5° a 90°.

4.5. Método BET (Brunauer-Emmett-Taller)

O método de adsorção de nitrogênio é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Com base nas isotermas de Brunauer, Emmett e Taller e Langmuir, o equipamento realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra.

As amostras foram previamente preparadas através de um tratamento térmico a vácuo para retirada de água e outras substâncias adsorvidas na superfície. O tratamento foi realizado a 300 °C sob pressão de $100 \mu\text{m}$ de Hg ($1,32 \times 10^{-4}$ atm) através do sistema Vac Pre 061 acoplado da Micromeritics.

A análise é realizada adicionando em etapas quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor sejam alcançadas no equilíbrio do sistema. Um sensor de pressão monitora as variações de pressão causadas pelo processo de adsorção. Com o término da formação das camadas de adsorção, a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio e aquecida, levando à dessorção das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

A partir do volume de nitrogênio obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada. O equipamento utilizado na análise foi o Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics.

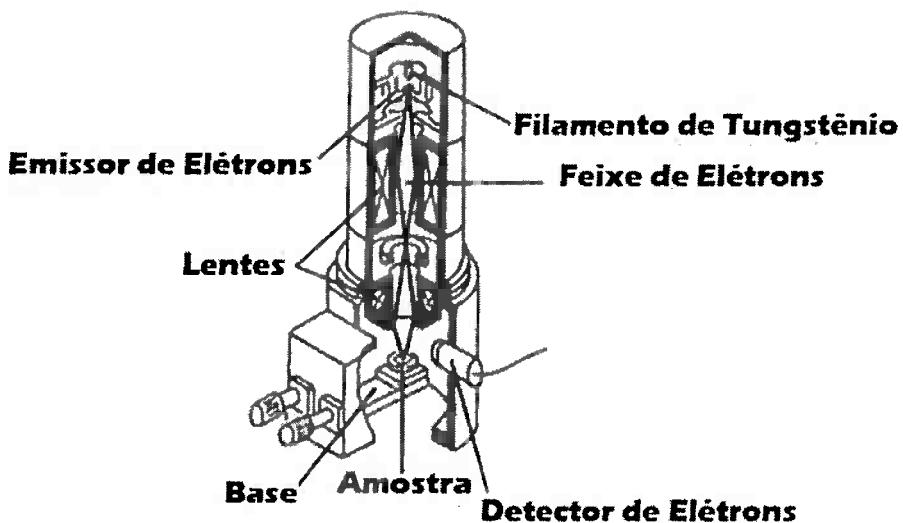
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos equipamentos mais versáteis na análise de características micro e nanoestruturais de amostras sólidas, sendo capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução.

O funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons de alta energia por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial. Após incidir na amostra, o feixe primário gera sinais provenientes dos elétrons secundários ou dos elétrons retroespelhados, que são captados por detectores. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva

ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (Figura 8).

Figura 8 - Mecanismo de funcionamento do MEV



Fonte: Laboratório do Departamento de Geologia – Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Diversos tipos de amostras podem ser analisados por MEV, porém, materiais isolantes tendem a acumular a carga elétrica do feixe primário e geram artefatos na imagem. Deste modo, as amostras foram previamente submetidas a um processo de metalização, que consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de ouro sobre a superfície, possibilitando a condução da corrente elétrica e melhorando o nível de emissão de elétrons secundários.

4.7. Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP)

A técnica de ICP consiste na quantificação de elementos em diversos tipos de amostras, baseado na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica consiste na propriedade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições. O plasma pode ter a temperatura variando entre 7000 K e 10000 K, possuindo energia suficiente para promover a excitação da maioria dos

elementos químicos existentes, o que possibilita a quantificação de uma ampla faixa de elementos.

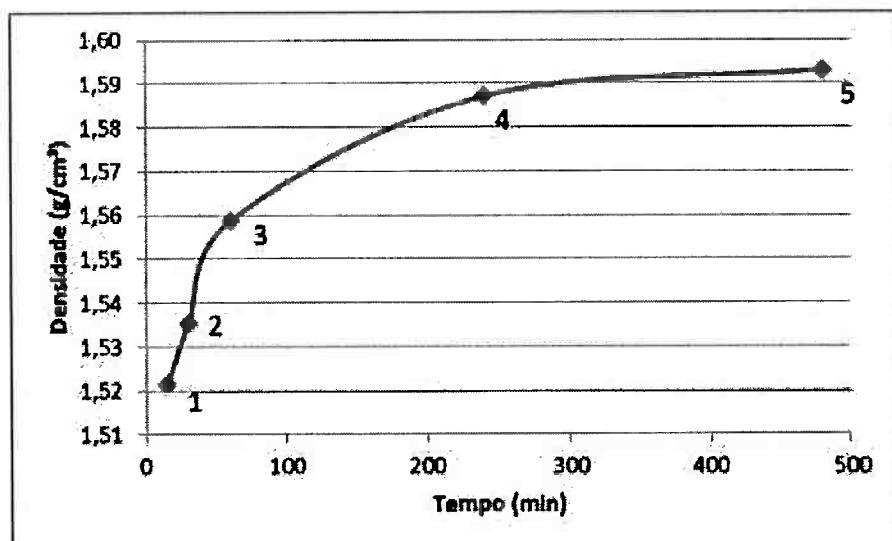
A ionização dos elementos a serem analisados é feita pelo plasma indutivo de argônio. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os teores foram determinados por análise quantitativa em amostra digerida com ácido clorídrico e dosados em espectrômetro de emissão atômica (ICP-OES).

5. Resultados Experimentais

5.1. Densificação

Após a prensagem das amostras, as dimensões de espessura, diâmetro e massa foram medidas com o auxílio de um paquímetro e um micrômetro, e a densidade geométrica média calculada foi de 1,36 g/cm². As medidas foram feitas para todas as pastilhas após sinterização, obtendo-se um aumento de densidade conforme a Figura 9.

Figura 9 - Densificação das amostras após sinterização



5.2. Área de Superfície Específica

A análise de superfície específica multipoint (BET) realizada para as 5 amostras resultou nos valores apresentados na Tabela 2.

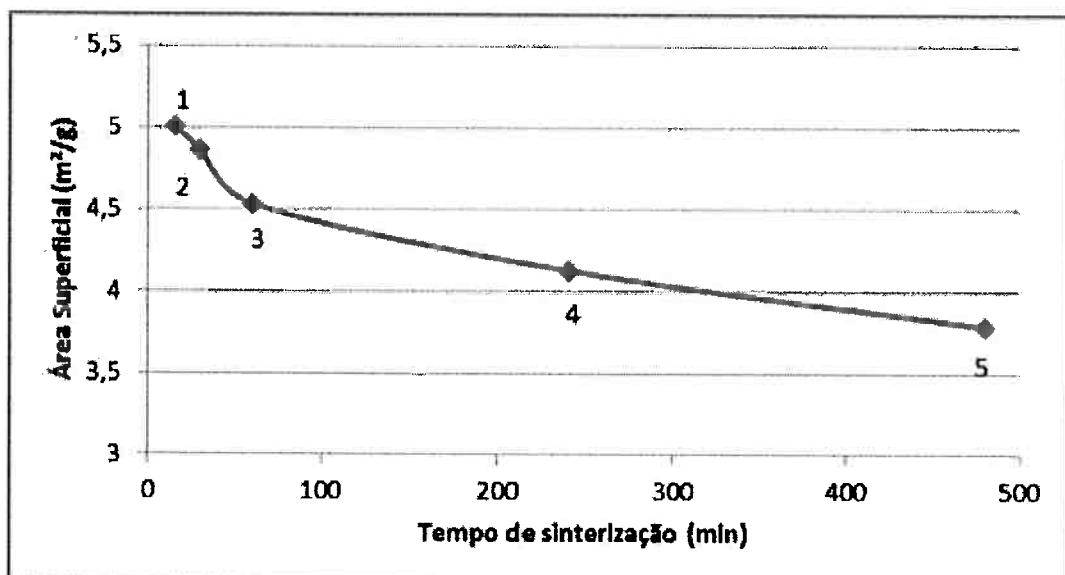
Tabela 2 - Medidas de área superficial das amostras pelo método BET

Amostra	Tempo de sinterização (min)	Área superficial (m^2/g)
1	15	5,01
2	30	4,86
3	60	4,53
4	240	4,13
5	480	3,79

Observa-se uma redução da área superficial conforme o aumento do tempo de sinterização, visualmente ilustrada na Figura 10. Essa relação pode ser explicada devido ao aumento dos tamanhos de partícula quando o material é sinterizado, reduzindo a área de contato material- N_2 .

Comparando os resultados obtidos com a área superficial de $51,12 \text{ m}^2/\text{g}$ medida para o pó não sinterizado, nota-se que variações mais bruscas ocorrem para intervalos de tempo de sinterização menores.

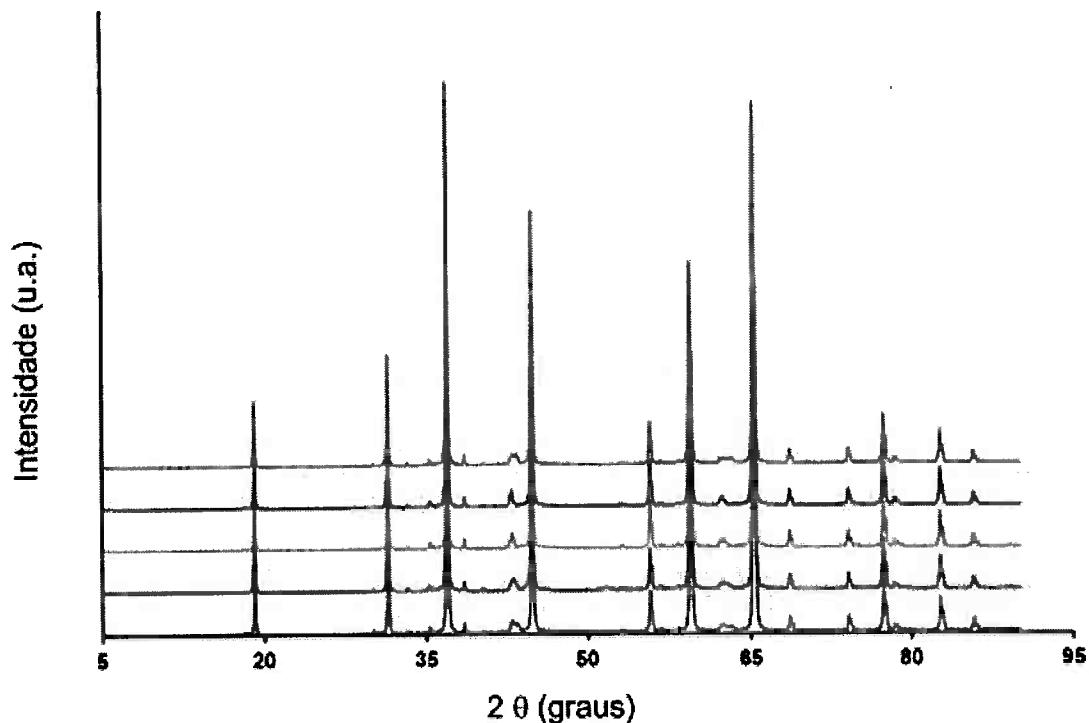
Figura 10 - Variação da área superficial com o tempo de sinterização



5.3. Análises DRX

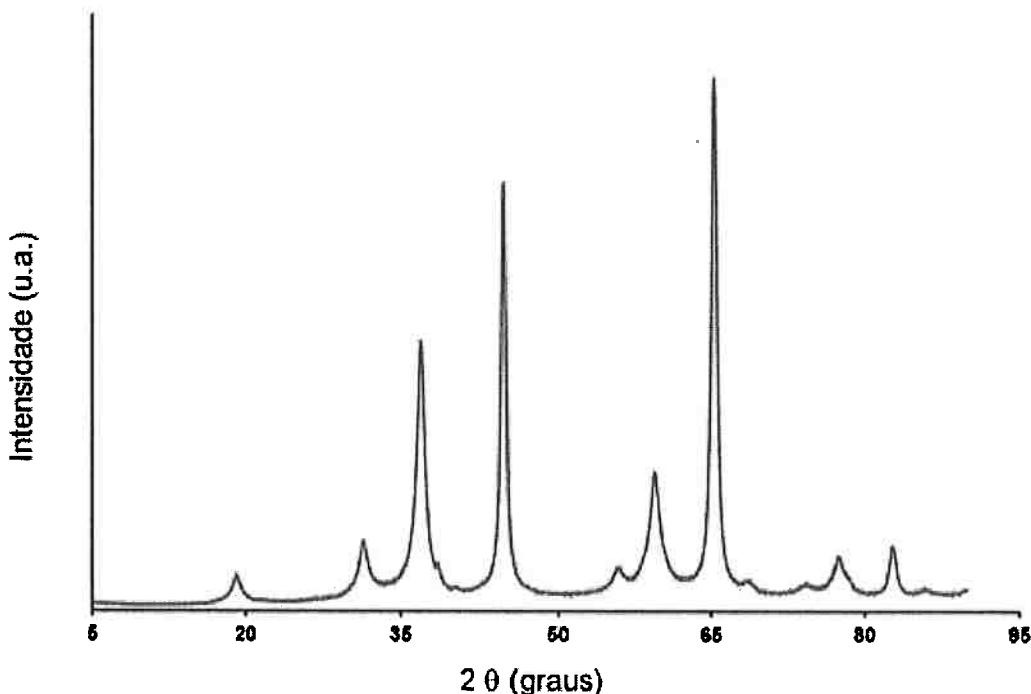
Os difratogramas apresentados na Figura 11 não destacaram diferenças significativas entre as composições para as diferentes amostras.

Figura 11 - Difratometria de raios X para as amostras sinterizadas



Porém, comparando os difratogramas das amostras sinterizadas com o difratograma do pó não-sinterizado (Figura 12), observa-se um estreitamento dos picos. Esse resultado condiz com o esperado, pois, sendo a largura de pico inversamente proporcional ao tamanho do cristalito, conclui-se que realmente houve crescimento de grão nas amostras sinterizadas.

Figura 12 - Difratometria de raios X para MgAl₂O₄ 5%LiF não sinterizado



5.3.1. Análise Estrutural

Realizou-se uma análise de refinamento pelo método de Rietveld, na tentativa de determinar os tamanhos de cristalito presentes nas amostras, contudo, o software *Materials Studio 4.3* utilizado não conseguiu realizar a análise. Foi possível apenas determinar os parâmetros de rede das amostras, conforme Tabela 3. Os tamanhos de cristalito serão tratados mais adiante, uma vez que foram determinados por MEV.

Tabela 3 - Parâmetros de rede das amostras sinterizadas

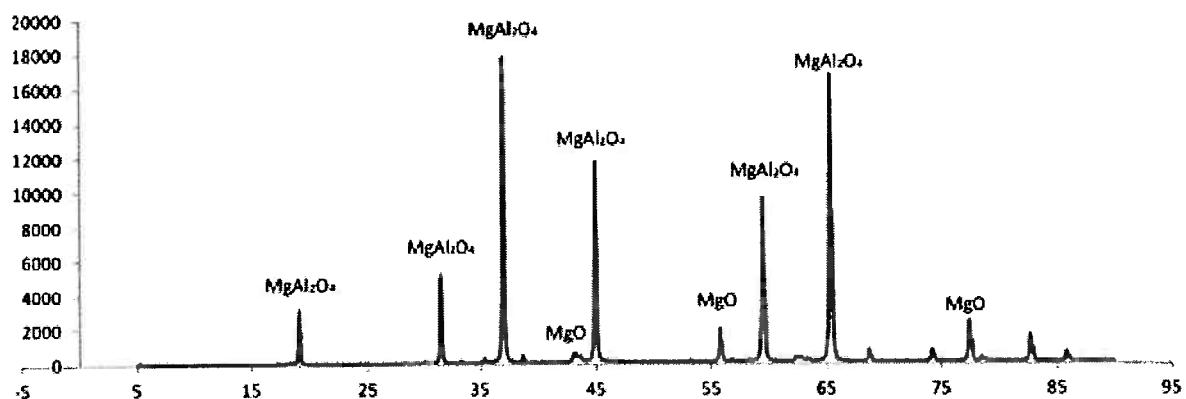
Amostra	Tempo de Sinterização (min)	Valor (Å)
1	15	$8,08428 \pm 0,00543$
2	30	$8,08805 \pm 0,00491$
3	60	$8,08794 \pm 0,00584$
4	240	$8,07731 \pm 0,00480$
5	480	$8,08537 \pm 0,00571$

Acredita-se que as variações nos valores dos parâmetros de rede ocorrem devido a interações e movimentações atômicas durante o processo de sinterização, principalmente no que concerne os átomos de lítio provenientes do aditivo.

5.3.2. Identificação de Fase Cristalina

Os resultados de DRX foram analisados com ajuda do software *Xpert Highscore Plus* e os picos do difratograma foram identificados. Observa-se que os maiores picos correspondem ao MgAl_2O_4 , porém há presença de MgO , conforme Figura 13.

Figura 13 - Identificação dos picos do difratograma para a amostra sinterizada por 60 minutos



5.4. Determinação do Tamanho de Partícula – MEV

Como não foi possível calcular os tamanhos de partícula para as amostras sinterizadas através do software *Materials Studio 4.3*, imagens captadas através de MEV com aumento de 160.000 vezes ajudaram a identificar os cristalitos para todas as amostras, de acordo com as Figuras 14 a 18.

Figura 14 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 15 minutos. Aumento de 160.000x

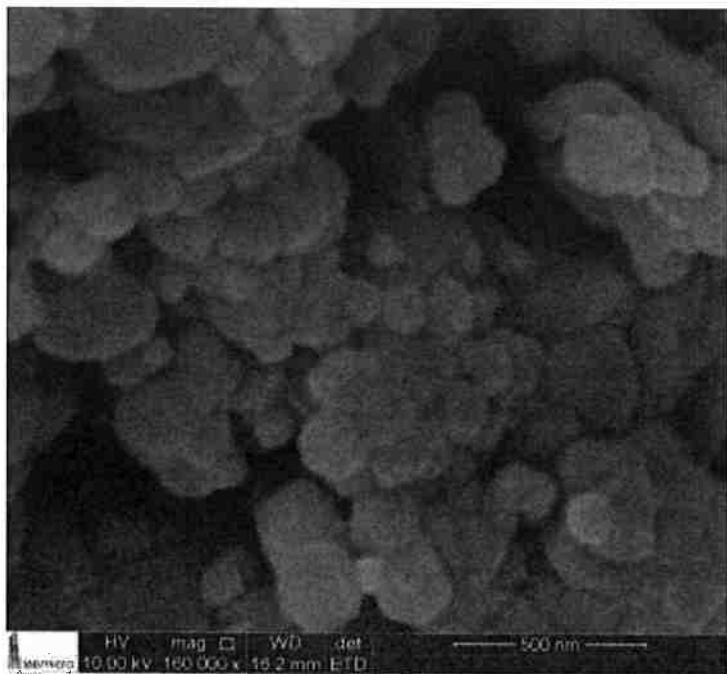


Figura 15 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 30 minutos. Aumento de 160.000x

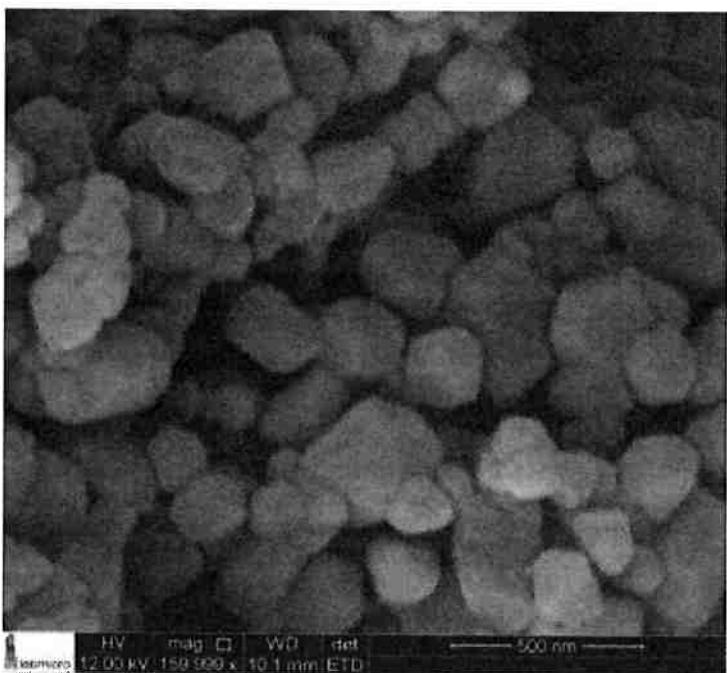


Figura 16 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 60 minutos. Aumento de 160.000x

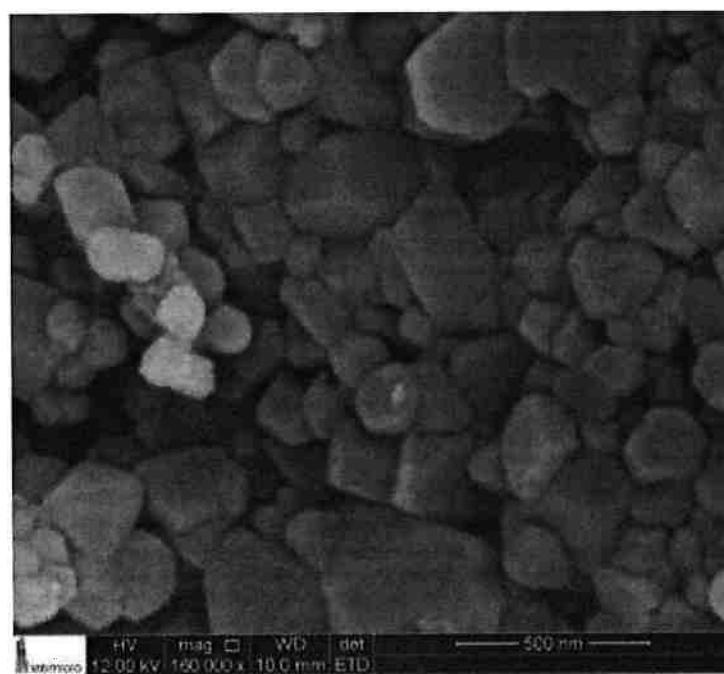


Figura 17 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 240 minutos. Aumento de 160.000x

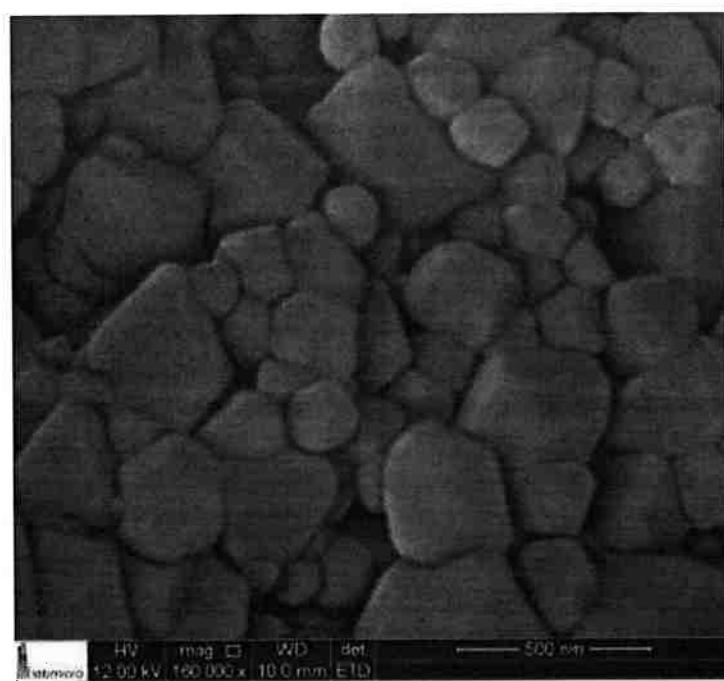
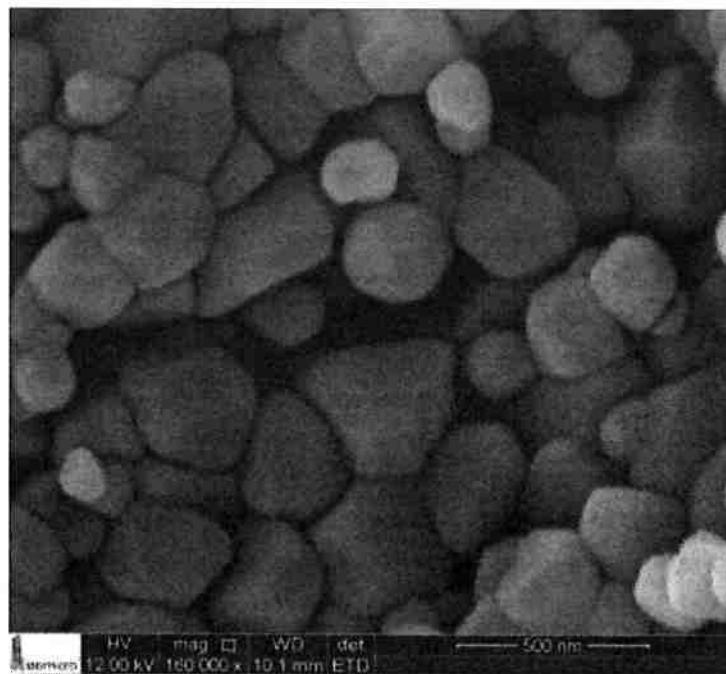


Figura 18 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 480 minutos. Aumento de 160.000x

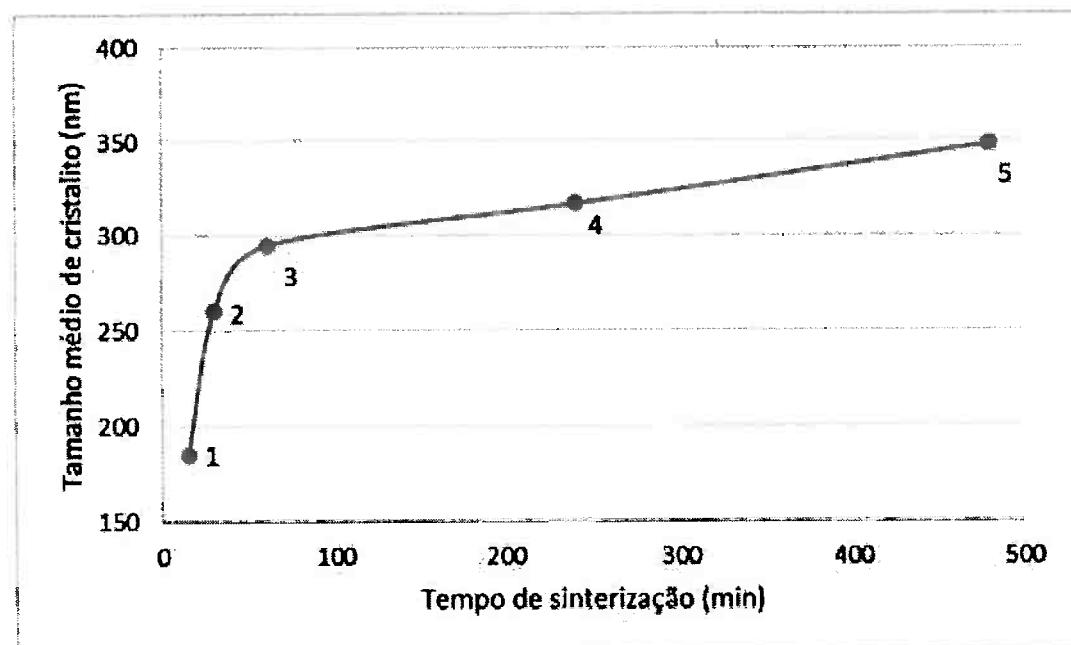


Visualmente, nota-se um aumento significativo no tamanho de grão conforme o aumento do tempo de sinterização. Observa-se também uma maior uniformidade entre as partículas para tempos de sinterização maiores. A Tabela 4 e a Figura 19 consolidam os tamanhos médios de partícula medidos no próprio equipamento de MEV para todas as amostras.

Tabela 4 - Tamanho médio de partícula para as amostras sinterizadas

Amostra	Tempo de sinterização (min)	Tamanho médio de cristalito (nm)
1	15	184,97
2	30	260,57
3	60	294,66
4	240	316,75
5	480	348,23

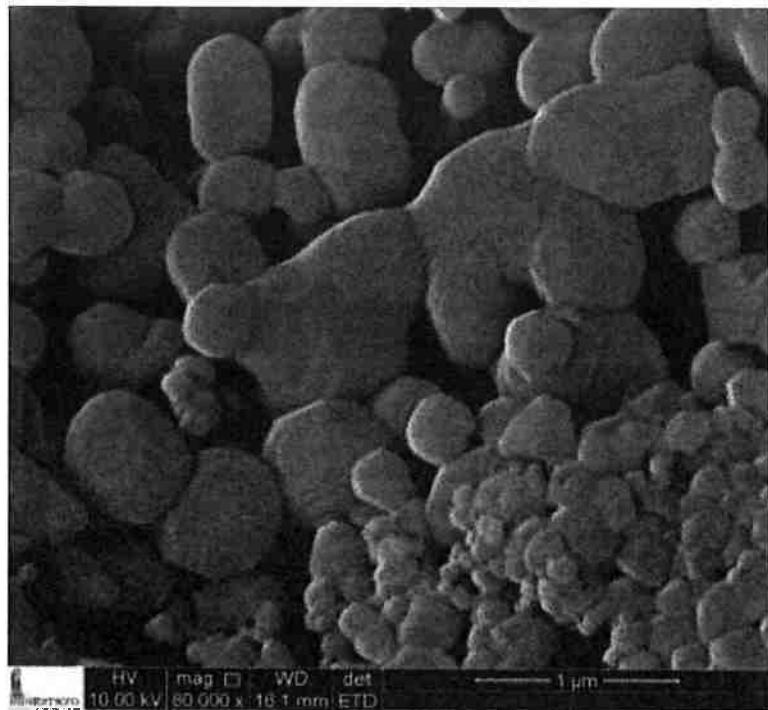
Figura 19 - Variação do tamanho médio de partícula para as amostras sinterizadas



O tamanho de partícula medido para o material não-sinterizado foi de 7,8 nm. Observa-se novamente uma variação mais acentuada para tempos menores de sinterização.

Para o tempo de sinterização de 480 minutos, foram encontradas partículas que apresentaram grande adesão e crescimento, como mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Imagem obtida por MEV para amostra sinterizada por 480 minutos. Aumento de 80.000x



5.5. Determinação dos Elementos - ICP

Visando avaliar a segregação do LiF na superfície do material, realizou-se uma lavagem das amostras em água destilada. Para cada tempo de sinterização foi preparada uma amostra.

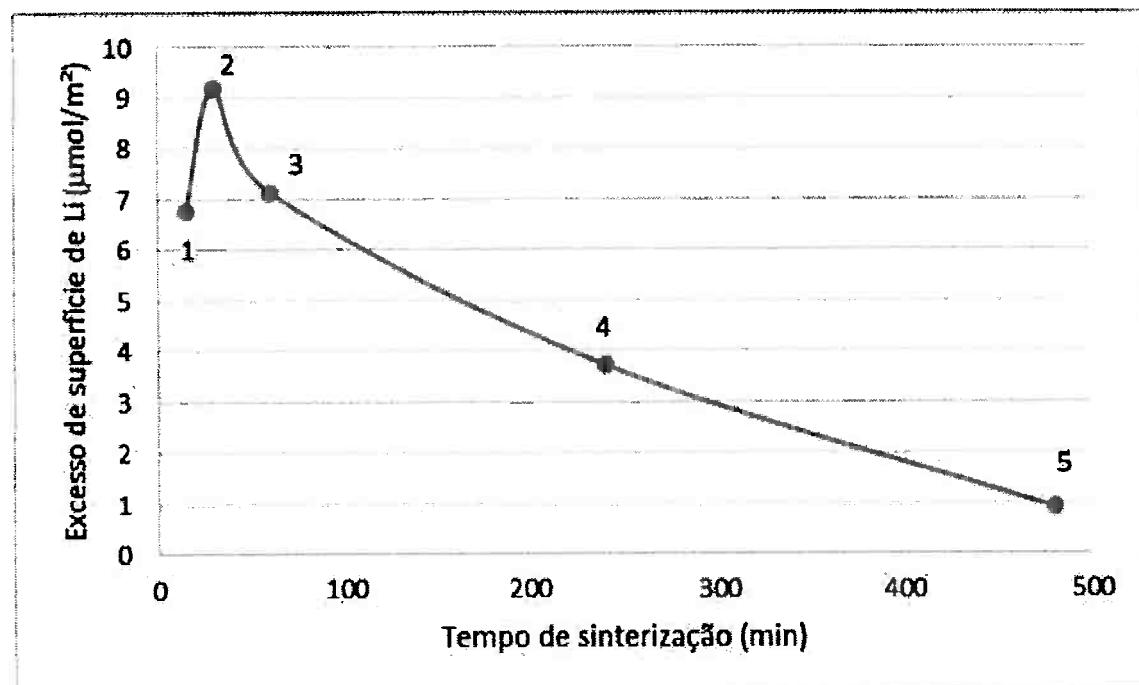
100 mg de pó em 2g de água destilada permaneceram durante 1 hora no ultrassom. Depois, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 13000 rpm. O líquido sobrenadante foi retirado e adicionado a 10 g de água destilada. A solução resultante foi submetida à análise ICP, cujos resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teores de Al, Mg e Li obtidos por ICP para as amostras sinterizadas

Amostra	Tempo de sinterização (min)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Li (mg/L)
1	15	< 0,5	1,20	1,20
2	30	< 0,5	1,14	1,14
3	60	< 0,5	0,55	0,55
4	240	< 0,5	0,12	0,12
5	480	< 0,5	1,61	1,61

A partir dos resultados obtidos por ICP e as áreas específicas resultantes do BET, calculou-se o excesso de lítio para todas as amostras, de acordo com a Figura 21.

Figura 21 - Excesso de Li calculado para as amostras sinterizadas



Comparando com o valor de excesso obtido para o pó não sinterizado, de $0,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, observa-se que ocorre aumento do teor de lítio para os tempos menores. Porém, para tempos de sinterização mais longos, nota-se redução do excesso de superfície, que pode ser explicada pela evaporação do aditivo, ou pela segregação de lítio nos contornos de grão.

6. Conclusões

Considerando as análises realizadas, observa-se que, conforme o esperado, ocorre aumento dos tamanhos de grão e densificação das amostras após sinterização.

Os resultados da análise de superfície específica – BET, permitem concluir que quanto maior o tempo de sinterização, menor o valor da superfície específica. Conclui-se que ocorre diminuição da área relativa à contornos de grão e/ou poros e

defeitos. A segregação de LiF na superfície das partículas impede a formação de carbonatos, favorecendo a eliminação de porosidades.

A análise de DRX aponta estreitamento dos picos em relação ao material não sinterizado, indicando um real crescimento dos grãos após sinterização. A detecção de MgO no DRX pode ter ocorrido devido a problemas na estequiometria durante o processo de fabricação do pó cerâmico.

A determinação dos elementos pelo método ICP permite notar menores concentrações de excesso de superfície de lítio para tempos maiores de sinterização. Acredita-se que essa variação ocorre devido à segregação do elemento nos contornos de grão, deixando de ser perceptível na análise do líquido sobrenadante.

De maneira geral, quando comparado com o material não-sinterizado, alterações significativas relacionadas ao tamanho de cristalito e área superficial ocorrem já nos tempos menores de sinterização. Nota-se também uma tendência à estabilização do tamanho de grão e área superficial com o aumento do tempo de sinterização. Acredita-se que essa estabilidade ocorra devido à presença do aditivo LiF, que segregá nos contornos de grão e gera um fluxo de massa e consequente densificação do material ao substituir os íons Al^{3+} e Mg^{2+} por Li^+ .

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos, seria interessante explorar certos pontos em trabalhos futuros, tais como:

- Realizar o processo de sinterização utilizando amostras prensadas isostaticamente;
- Estudar a cinética da sinterização para tempos menores que 15 minutos;
- Avaliar mais a fundo o comportamento dos átomos lítio durante o processo de sinterização;
- Utilizar de outras técnicas de sinterização como SPS.

8. Referências

Chockajorn, T., Murdoch, H. A., & Schuh, C. A. (2012). Design of Stable Nanocrystalline Alloys. *Science* 337, 951-954.

Dericioglu, A. F., & Kagawa, Y. (2003). Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄. *Journal of the European Ceramic Society*, 951-959.

Dung, T. W., Ping, L. R., & Azad, A. M. (2001). Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. *Materials Research Bulletin*, 1417-1430.

Farou, M. H. (abril de 2011). *Método Pechini para preparação de nanopartículas*. Guarapuava/PR: UNICENTRO.

Frage, N., Cohen, S., Meir, S., Kalabukhov, S., & Dariel, M. P. (2007). Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel. *Journal of Materials Science*, 3273-3275.

German, R. M. (1998). *Powder Metallurgy of Iron and Steel*, . New York: John Wiley & Sons Inc.

Gilde, G., Patel, P., & Patterson, P. (2005). Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 2747-2751.

Krell, A., Hutzler, T., & Klimke, J. (2009). Advanced spinel and sub – μ m Al₂O₃ for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 275-281.

Maciel, A. P., Paro, F., Leite, E. R., & Longo, E. (2003). Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x. *Universidade Federal de São Carlos*.

Meir, S., Kalabukhov, S., Froumin, N., Dariel, M. P., & Frage, N. (2009). Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 358-364.

Moon, J. R. (1979). Sintering of metal powders. *Powder Metall. Inter.*, 147-152.

Murphy, S. T., Uberuaga, B. P., Ball, J. B., Cleave, A. R., Sickafus, K. E., & Smith, R. (2009). Cation diffusion in magnesium aluminate spinel. *Solid State Ionics*, 1-8.

Patel, P. J., Gilde, G. A., Dehmer, P. G., & McCauley, J. W. (2000). Transparent armor. *AMPTIAC Newsletter*.

Pechini, M. P. (1967). *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor*. EUA.

Reimanis, I. E., Kleebe, H. J., Cook, R. L., & Digiovanni, A. (2004). Transparent spinel fabricated from novel powders: synthesis, microstructure and optical properties. *Society of Photo – Optical Instrumentation Engineers*.

Rhodes, H. W., Wang, Y., Brecher, C., & Baldoni, G. J. (2011). Loss and recovery of transparency in pressure consolidated Lu₃Al₅O₁₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2038-2042.

Rocco, M. C., Williams, R. S., & Alivisatos, P. (1999). Nanotechnology Research Directions. *WGN Workshop Report*.

Rozenburg, K., Reimanis, I. E., Kleebe, H. J., & Cook, R. L. (2007). Chemical interaction between LiF and MgAl₂O₄ spinel during sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 2038-2042.

Saito, F., & Kim, W. (2000). Effect of grinding on synthesis of MgAl₂O₄ spinel from a powder mixture of Mg(OH)₂ and Al(OH)₃. *Powder Technology*, 109-113.

Tavangarian, F., & Emadi, R. (2010). Synthesis and characterization of pure nanocrystalline magnesium aluminate spinel powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 600-604.

Tokita, M. (1993). Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology. *Journal of the Society of Powder Technology - Japan*, 790-804.

Tokita, M. (2000). Mechanism of spark plasma sintering. *Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1-13.

Tokita, M. (2000). Mechanism of spark plasma sintering. *Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1-13.

Villalobos, G. R., Sanghera, J. S., & Aggarwal, I. D. (2005). Transparent ceramics: magnesium aluminate spinel. *Materials Science and Technology, NRL Review*.

White, G. S., Lee, K. H., & Crawford Jr., J. H. (1977). Effects of γ -irradiation upon the optical behavior of spinel. *Physica Status Solidi*, K137-K141.

Zhang, S., & Lee, W. E. (2004). Refractories Handbook.