

AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO MA NANOESTRUTURADO OBTIDO VIA COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

P. A. M. Vitor, S. R. Bragança, C. P. Bergmann
Av. Osvaldo Aranha, 99/705C, Porto Alegre/RS pedroaugusto89@hotmail.com
LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo

Corpos de prova foram conformados a partir de pós de espinélio MA ($MgAl_2O_4$) obtidos via síntese de combustão em solução, a partir do trio precursor químico nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose, e então sinterizados em diferentes temperaturas entre 1350 e 1650°C. Avaliou-se as propriedades físicas (densidade e porosidade aparente, absorção de água e retração linear), mecânicas (resistência à flexão 4 pontos) e microestruturais (por MEV) em função da temperatura de sinterização. A densificação aumentou para maiores temperaturas de sinterização, obtendo-se na temperatura de 1650°C os maiores valores da tensão máxima de flexão e do módulo de elasticidade: 51,33(±6,83)MPa e 26,16(±5,06)GPa, respectivamente. O estudo da microestrutura mostrou a natureza da ligação (agregação) entre partículas, presença de porosidade e crescimento de grão, considerados os fatores principais que explicam as propriedades alcançadas. As análises confirmaram a pureza e a dimensão nanométrica do espinélio obtido via SCS.

Palavras-chave: espinélio $MgAl_2O_4$ (MA), materiais nanoestruturados, sinterização

INTRODUÇÃO:

A pesquisa e desenvolvimento por materiais cerâmicos com propriedades como alto ponto de fusão, inércia química e alta resistência ao desgaste, têm aumentado cada vez mais nos últimos anos, tornando-se muito importante para aplicações em Engenharia.

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100nm são chamadas de cerâmicas nanoestruturadas. Devido à redução no tamanho de grão do corpo sinterizado, as cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação às cerâmicas convencionais. Em alguns casos, os materiais cerâmicos nanocristalinos são usados como material-base para o desenvolvimento de diversos componentes. Outras vezes, são aplicados como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas, objetivando-se melhorar a tenacidade à fratura e a sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas nanocristalinas, devido à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados além da dificuldade de compactação e de controle do crescimento de grão durante o processo de sinterização [1].

Fundamentalmente, uma estrutura cristalina é formada a partir da minimização da energia livre existente entre os átomos que compõem o material. Desta forma, um cristal perfeito é aquele que minimiza o seu estado de energia livre. A orientação dos cristalitos não só determina a morfologia das regiões de contorno de grãos como também espaçamentos interatômicos [2-3].

Trabalhos recentes investigaram o comportamento de sinterizados de espinélio MA ($MgAl_2O_4$) frente às variações de processo e dos reagentes envolvidos. Angappan *et al.* [4], usando os óxidos metálicos de magnésio e alumínio através de síntese no estado sólido, avaliaram propriedades como densidade, porosidade, dureza, condutividade elétrica tamanho de cristalito em função da variação da temperatura de sinterização das amostras, a fim de aplicá-lo como possível ânodo apropriado para as indústrias metalúrgicas em substituição aos ânodos de carbono convencional.

No presente estudo, realizou-se a investigação da compactação de corpos de prova a partir de pós nanoestruturados de espinélio MA obtidos via síntese por combustão em solução. Estudou-se a sinterização em diferentes temperaturas a fim de associar as características do sinterizado às diferentes densificações obtidas em cada patamar de queima. Posteriormente, foram realizadas caracterizações física (densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e retração linear), mecânica (resistência à flexão por 4 pontos) e morfológica (microestrutura) dos corpos cerâmicos, analisando a influência da densificação e da porosidade sobre o módulo de elasticidade e

sobre a resistência à flexão das amostras. É nesse contexto que se insere este trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como material de partida, foram utilizados pós nanoestruturados de espinélio MA obtidos via síntese por combustão em solução (SCS), a partir do trio precursor químico nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose, e por conseguinte tratamento térmico à 900°C para a purificação e cristalização do espinélio MA. Detalhes da preparação do pós podem ser encontrados em trabalho anterior [5].

Compactação e sinterização dos pós de espinélio MA

Os pós de espinélio MA obtidos passaram por um processo de secagem por 1 hora em estufa a 100°C a fim de eliminar a umidade adsorvida. Em seguida, foram desaglomerados em grau e pistilo passando por peneira ABNT 325# e misturados a uma solução de álcool polivinílico (0,1PVA) numa formulação de 3% em peso da solução. A água atua como plastificante e o PVA como ligante.

Em seguida foram conformados em uma matriz retangular de 6X35mm² utilizando uma prensa hidráulica com aplicação de carga uniaxial de 1,8kN, com pré-carga de 0,8kN.

Os corpos de prova conformados foram divididos em lotes e queimados em um forno Inti/Maitec MEV - 1700/V. Foram analisadas 7 condições de queima, nas temperaturas máximas de 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 e 1650°C, em patamares de 1 hora.

Caracterização física, mecânica e morfológica dos corpos cerâmicos

A densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão de Arquimedes, conforme descrita na norma ASTM C373 [6]. A retração linear foi obtida a partir das dimensões das amostras compactadas e sinterizadas, mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital.

Ensaio de flexão foram realizados para determinação da tensão máxima de flexão e do módulo de elasticidade, para os lotes entre 1500-1650°C. A resistência à flexão das amostras de espinélio MA sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a quatro pontos, conforme especificado na norma ASTM C1161 [7].

A microestrutura das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura - MEV JEOL (modelo JSM-6060). As amostras foram embutidas em resina poliéster e levadas a processos de brunidura e polimento. A microestrutura foi revelada submetendo as amostras ao ataque químico dos contornos dos grãos com ácido fosfórico p.a. na temperatura de aproximadamente 185°C por 10 minutos, realizado em uma capela, segundo procedimento definido por Elssner *et al* [8].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características Físicas

A Tabela 1 apresenta os valores médios da densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C. Observa-se, considerando-se uma densidade a verde de 1,73 g/cm³, que os corpos cerâmicos de espinélio MA apresentaram um grau de densificação da ordem de 27,2% na queima a 1500°C, 34,1% a 1550°C, 42,2% a 1600°C e cerca de 51% na temperatura de 1650°C.

Tabela 1 – Densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.

Temperatura de queima				
	1500°C	1550°C	1600°C	1650°C
DA (g/cm ³)	2,20	2,32	2,46	2,61
AA (%)	16,42	14,45	12,36	10,07
PA (%)	36,14	33,61	30,38	26,23

A Figura 1 apresenta a variação dos valores de densidade e de porosidade aparente obtidos em função da temperatura de queima (1350-1650°C) dos corpos cerâmicos de espinélio MA. Conforme esperado, a densificação aumenta e a fração volumétrica da porosidade diminui com o aumento da temperatura final de queima, intensificando-se a partir da temperatura de 1500°C. A menor fração da porosidade foi obtida para a temperatura de 1650°C, representando uma média de 26,3% do volume inicial.

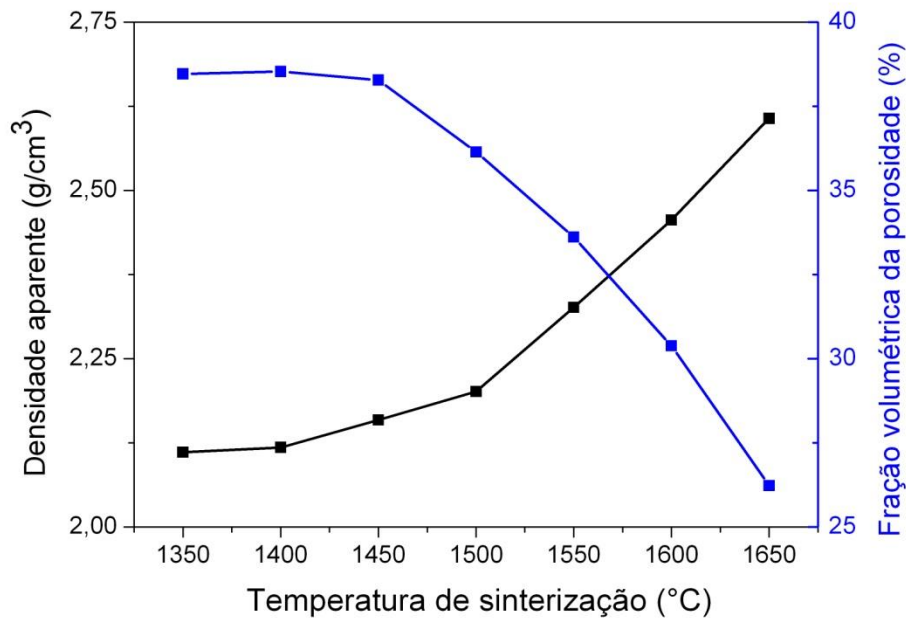


Figura 1 - Densidade aparente e fator volumétrico da porosidade aparente dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima (1350-1650).

A Figura 2 apresenta os valores de absorção de água e de retração linear das amostras em função da temperatura final de queima dos corpos cerâmicos de espinélio MA no intervalo 1350-1650°C. É possível notar que a absorção de água diminui conforme aumenta a temperatura final de queima. Isso pode ser explicado pelo aumento da densificação dos corpos cerâmicos. Observa-se, também, um aumento acentuado na retração linear das amostras a partir da temperatura de 1500°C. O maior valor encontrado foi de 10,06% de retração linear no comprimento dos corpos cerâmicos de espinélio MA para uma temperatura de queima de 1650°C.

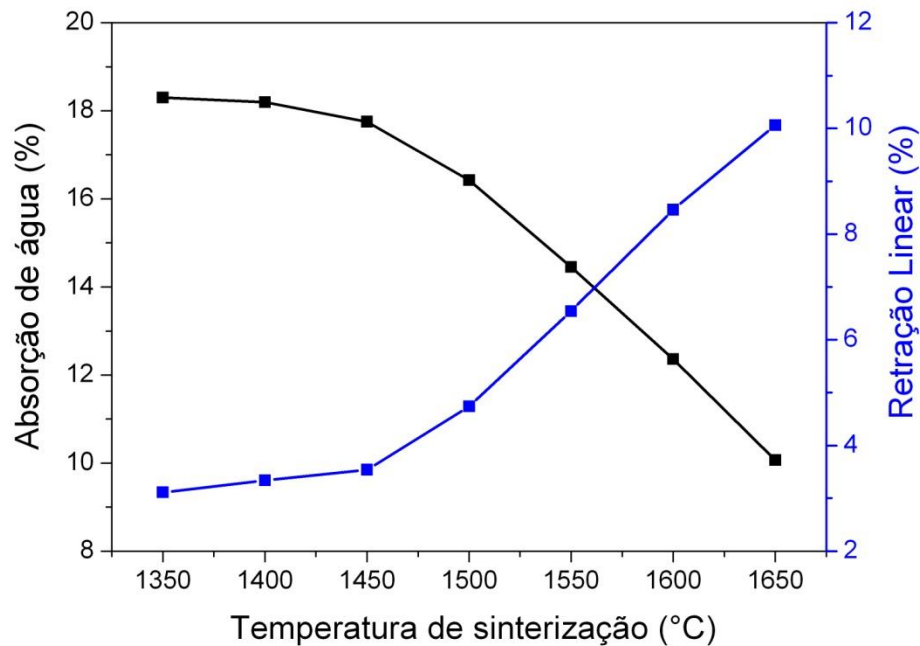


Figura 2 – Variação da absorção de água e da retração linear dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima (1350-1650).

Características Microestruturais

A Figura 3 apresenta as imagens da superfície dos corpos cerâmicos de espinélio MA obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente, para temperaturas de queima de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C. Pode se constatar características do processo de sinterização, como o coalescimento de partículas, para todas as temperaturas analisadas. Também é evidente, mesmo para a temperatura de 1650°C, uma fração significativa de poros entre os agregados sintetizados, o que está de acordo com as caracterizações de densidade e porosidade aparente. Verifica-se um maior grau de densificação a partir da temperatura de 1600°C. Também é notório o crescimento dos grãos conforme o aumento da temperatura de queima.

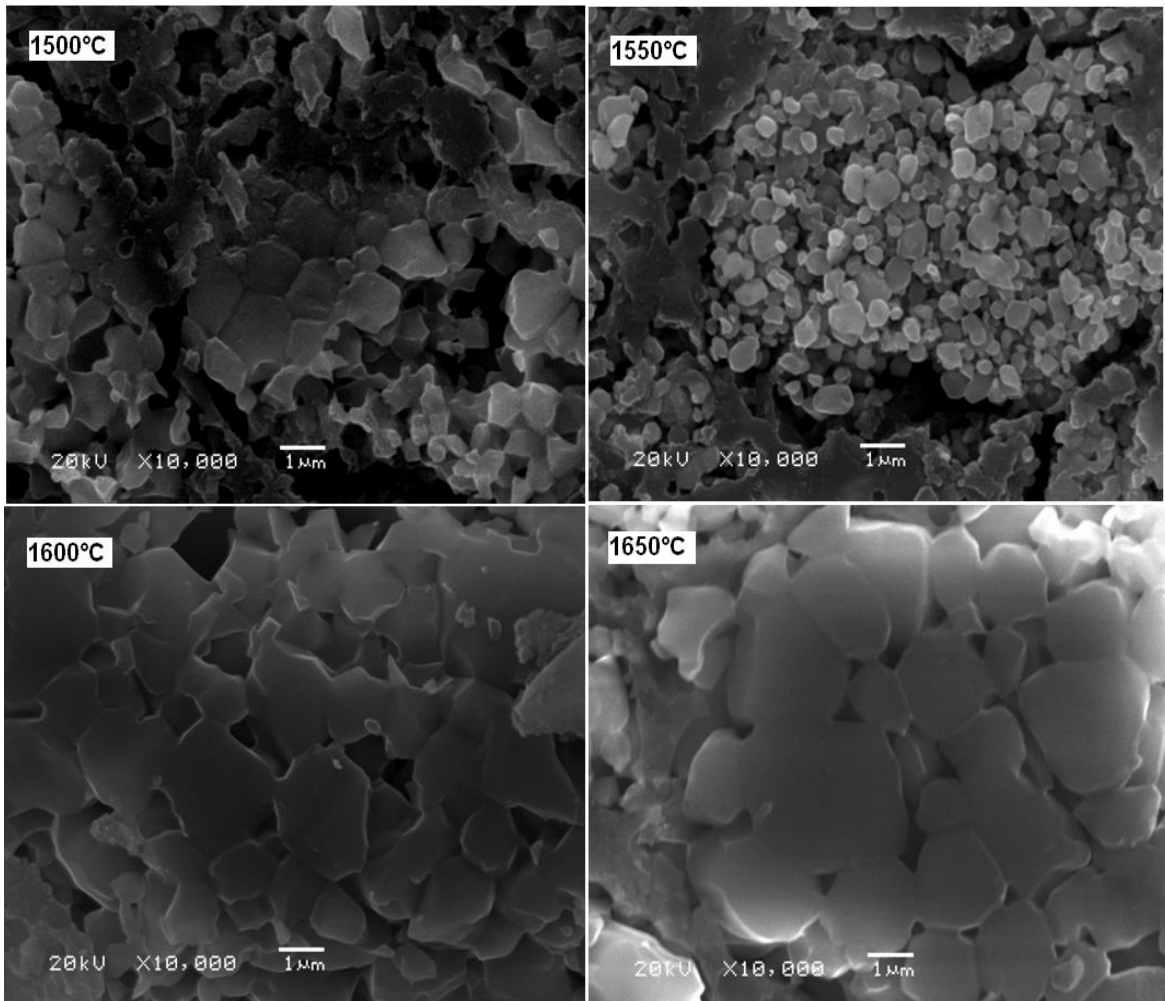


Figura 3 – Imagens por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado às temperaturas de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C.

É possível, por exemplo, identificar etapas avançadas de sinterização, na qual se intensifica o fechamento de poros, principalmente nas temperaturas de 1500°C e 1650°C (Figura 3). Pode-se concluir também, a partir das características físicas e das imagens analisadas que o processo de densificação dos corpos cerâmicos de espinélio MA, nas condições de temperatura e tempo os quais foram submetidos, e sobre as condições de processamento adotadas, apresentou elevada porosidade, além de coalescimento incompleto dos grãos, mesmo para a temperatura mais elevada de queima (1650°C).

A Figura 4 apresenta a análise por DRX dos corpos cerâmicos sinterizados a diferentes temperaturas (1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C). Os difratogramas confirmaram a predominância da fase cristalina MA para todos patamares de queima.

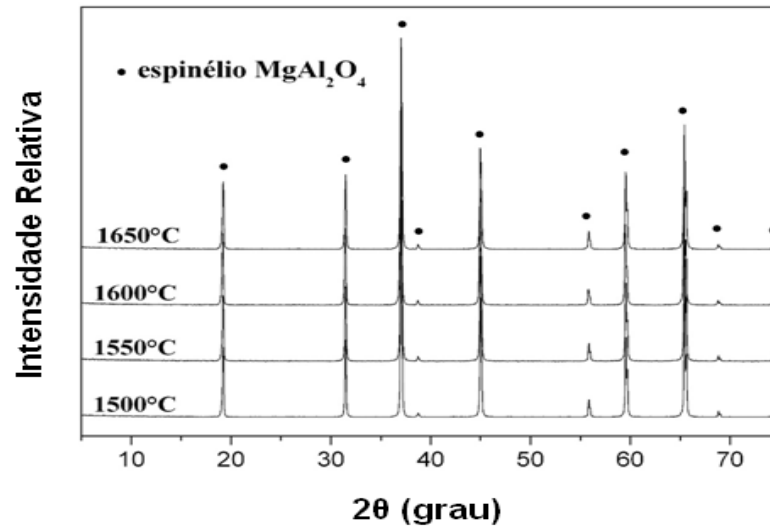


Figura 4 – Difratomogramas de raios X dos corpos cerâmicos de espinélio MA, queimados a temperaturas de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C.

Resistência Mecânica e Módulo de Elasticidade

A Figura 5 apresenta os valores médios da tensão máxima de flexão dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima no intervalo 1500-1650°C. Também são apresentados os valores de tensão mínima e máxima obtidos para cada corpo cerâmico. Todos os corpos cerâmicos sofreram ruptura, com deformações plásticas menores que 0,28 %. A resistência à flexão foi estimada de acordo com os valores de tensão no momento da fratura (tensão máxima de flexão). A partir do mesmo valor, calculou-se o módulo de elasticidade do corpo cerâmico. Observa-se, que a resistência à flexão aumenta de acordo com o aumento da temperatura de sinterização.

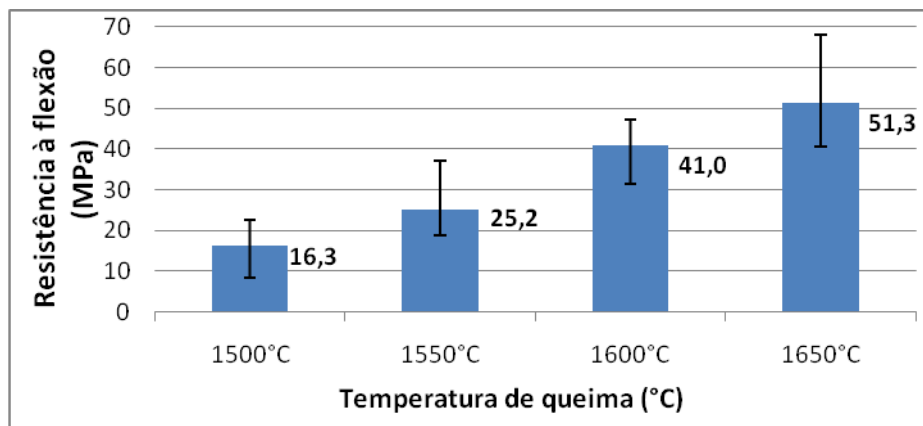


Figura 5 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) da resistência à flexão das amostras de espinélio MA sinterizadas nas temperaturas de 1500, 1550, 1600 e 1650°C.

A Figura 6 apresenta os valores de módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima. Assim como a tensão máxima, o módulo de elasticidade aumenta conforme o aumento da temperatura de queima. Os maiores valores foram obtidos para os lotes de 1650°C, em uma média de 26,13GPa.

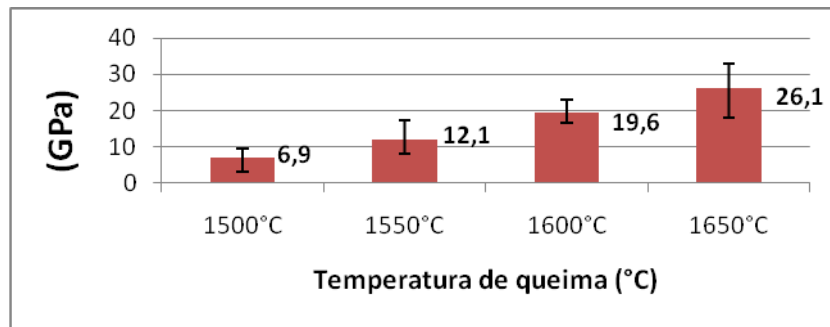


Figura 6 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) do módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima, obtidos no ensaio de flexão à 4 pontos.

A influência da fração volumétrica da porosidade sobre a resistência à flexão e sobre o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA sinterizados está mostrada na Figura 7. As frações volumétricas da porosidade apresentadas são relativas às temperaturas de queima estudadas (1650, 1600, 1550 e 1500°C), respectivamente, como apresentadas na Figura 1.

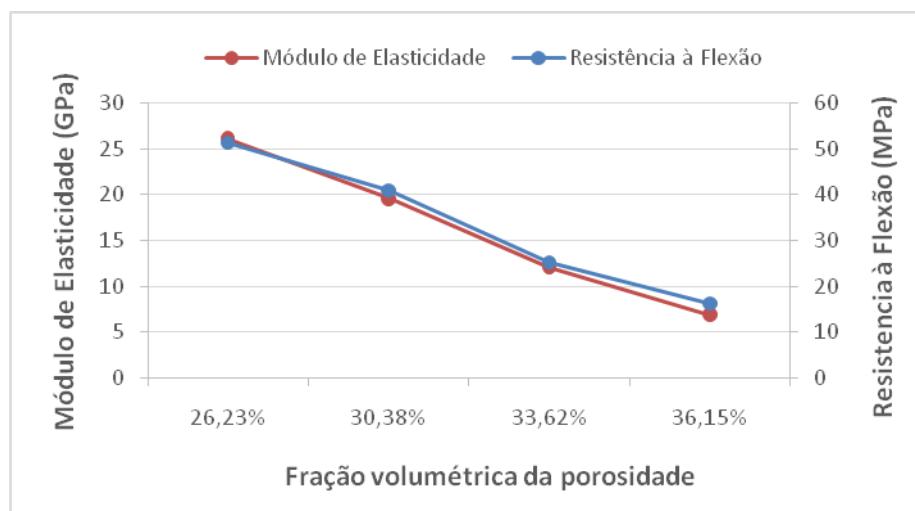


Figura 7 – Influência da porosidade sobre a resistência à flexão e sobre o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA

Como era de se esperar, a porosidade tem efeito deletério sobre as propriedades analisadas. Os poros reduzem a área da seção transversal através da qual a carga é aplicada e também atuam como concentradores de tensões [9,10]. A Figura 7 indica que o módulo de elasticidade e a resistência à flexão diminuem significativa e similarmente com o aumento da fração volumétrica dos poros. Por exemplo, um aumento em 10% de porosidade reduz a um quarto os valores de ambas as propriedades.

CONCLUSÕES

Os corpos cerâmicos produzidos com o pó de espinélio MA apresentaram densidade aparente crescente em função do aumento da temperatura de queima. O maior valor de densidade obtido foi de $2,61\text{g/cm}^3$, na temperatura de 1650°C , representando uma densificação de $\sim 51\%$. A fração de porosidade aparente, assim como para a absorção de água, diminui com o aumento da sinterização, apresentando uma queda acentuada a partir da temperatura de 1500°C . As menores frações de absorção de água e da porosidade foram obtidas para a temperatura de 1650°C , representando uma média de 10% e 26,3% do volume do *bulk*, respectivamente. A retração linear máxima foi de 10,06% em 1650°C .

A resistência à flexão e o módulo de elasticidade dos corpos prensados mostraram um aumento de acordo com o incremento da temperatura de queima. Os maiores valores de tensão máxima de flexão foram obtidos a 1650°C , em uma média de 51,3MPa, sendo o maior valor registrado de 67,9MPa nesta mesma temperatura. Do mesmo modo, os maiores valores do módulo de elasticidade foram obtidos na maior temperatura de queima (1650°C), em uma média de 26,1GPa, sendo o maior valor registrado de 32,9GPa nesta mesma temperatura.

A influência da porosidade demonstra que o módulo de elasticidade e a resistência à flexão diminuem significativamente com o aumento da fração volumétrica dos poros.

O estudo da microestrutura confirmou a presença de porosidade ao nível dos valores experimentais, a partir da fração significativa de vazios (poros) e coalescimentos incompletos dos grãos presentes na microestrutura. Foi

observado que o empacotamento das partículas, bem como as dimensões dos grãos, aumenta conforme se aumenta a temperatura de queima.

REFERÊNCIAS

- [1] PALMEIRA A. A., **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3** , Tese de Doutorado, USP/EEL (2012).
- [2] ZHU X., BIRINGER R., HERR U., GLEITER H., **Phys. Rev. B.**, 35 (1987) 9085-9089.
- [3] SILVA S. V. S. A., **Obtenção e caracterização de material compósito nanoestruturado no sistema cBN-TiB₂-Al**, Dissertação de Mestrado, CCT/UENF (2011).
- [4] ANGAPPAN S., BERCHMANS L. J., AUGUSTIN C.O., Sintering behaviour of $MgAl_2O_4$ – a prospective anode material, **Materials Letters** 58 (2004) 2283–2289.
- [5] VITOR P. A. M., **Síntese de pós nanoestruturados de espinélio $MgAl_2O_4$ por combustão em solução, sua caracterização microestrutural, sinterização e avaliação de ação antioxidante para o carbono**, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2016).
- [6] ASTM C373, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, **ASTM International** (2006).
- [7] ASTM C1161, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, **ASTM International** (2013).
- [8] ELSSNER G., HOVEN H., KIESSLER G., WELLNER P., **Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation**, Elsevier, ed. 1, New York (1999) 33-54.
- [9] CALLISTER W. D., **Materials Science and Engineering, an Introduction**, Jr. - John Wiley & Sons, New York (1991).
- [10] GLEITER H., **Progress in Materials. Science**, 33(1989) 223- 315.

SINTERING EVALUATION OF SPINEL MA NANOSTRUCTURED OBTAINED VIA SYNTHESIS OF COMBUSTION IN SOLUTION

Specimens were shaped from powders of spinel MA (MgAl₂O₄) obtained via synthesis combustion in solution (SCS) from the trio chemical precursor aluminum nitrate, magnesium nitrate and sucrose in water, and then sintered at different temperatures between 1350 and 1650 ° C. Were evaluated the physical properties (density, porosity, water absorption and linear shrinkage), mechanical (flexural 4 points), and the microstructures (SEM) as a function of sintering temperature. The densification increased with growing the value of the sintering temperature, wherein the temperature to 1650 ° C had the highest flexural strenght and higher elastic modulus: 51.33 (± 6.83) and 26.16 MPa (± 5.06) GPa respectively. The study confirmed the microstructure of the densification of the particles, confirming the purity and nature of nanometric powders obtained via the SCS.

Keywords: spinel MgAl₂O₄ (MA), nanostructured materials; sintering.