

# SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Ca<sup>2+</sup> VIA CO- PRECIPITAÇÃO

## Synthesis and sintering of calcium-doped magnesium aluminate spinel using co-precipitation method

R. A. Andrade<sup>1</sup>; G. J. Pereira<sup>1</sup>

Departamento de Engenharia de Materiais  
<sup>1</sup> Centro Universitário FEI  
FEI – Campus São Bernardo do Campo  
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972  
São Bernardo do Campo, SP, Brasil, CEP 05580-900  
rayanneaa@hotmail.com; gilbertop@fei.edu.br

### Resumo

*Cerâmicas à base de aluminato de magnésio são comercialmente interessantes por conta da possibilidade de combinar alta resistência mecânica com transparência. Do ponto de vista científico, a sinterização próxima das condições convencionais (ausência de pressão) é um desafio. No presente trabalho, pós de aluminato de magnésio foram sintetizadas a partir da técnica de co-precipitação, e utilizou cátions de cálcio como aditivo de sinterização nas concentrações 0,2%, 0,5%, 1% e 2% em mol. As amostras foram calcinadas a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C por 5 horas. A caracterização foi realizada por difração de raios X, área de superfície e dilatometria. Os resultados apresentaram tendência de redução do tamanho de cristalito com a presença do aditivo, o que pode ser associada os valores de energia de superfície por efeito da segregação. A sinterização dos pós apresentou uma retração linear na ordem de 20%, independente da concentração de aditivo.*

*Palavras chave: Aluminato de magnésio, sinterização, aditivo.*

### Abstract

*Ceramics based on magnesium aluminate are commercially interesting because of the possibility of mechanical combination with transparency. From the scientific point of view, sintering close to conventional conditions is a challenge. In the present work, the magnesium aluminate powders were synthesized using the co-precipitation technique, and calcium cations were used as the sintering additive in the 0.2%, 0.5%, 1% and 2% concentrations in mol. The specimens were calcined at 700°C, 750°C, 800°C, 850°C and 900°C for 5 hours. The characterization was performed by X-ray diffraction, surface area and dilatometry. The results have a tendency to reduce the crystal size with the presence of an additive, which can be associated with surface energy by segregation. The sintering of the powders presents a linear retraction of 20%, independent of the additive concentration.*

*Keywords: magnesium aluminate, sinterization, additive.*

## INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos constituídos de partículas nanométricas apresentam ótimo potencial para a otimização de processos, que conduzem ao aperfeiçoamento de características físicas, mecânicas e ópticas. Estas melhorias estão associadas, por exemplo, a obtenção de materiais com alto índice de densificação, pois a utilização de cerâmicas nanoestruturadas promove estruturas cristalinas com baixa taxa de porosidade, podendo, assim, proporcionar propriedades de transparência no material [1]

O aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), material cuja a estrutura cristalina é denominada espinélio, vem ganhando espaço no meio científico e tecnológico, principalmente pelas principais características deste material que se destacam: possibilidade de transparência ao espectro visível, ponto de fusão  $2135^\circ C$ , dureza teórica de 15 GPa, alta resistência mecânica (180 MPa), alta resistência ao choque térmico, transmitância em comprimentos de onda de 0,25 e 5  $\mu m$ , baixo coeficiente de expansão térmica, alta inercia química [2]. Entretanto atingir as propriedades ótimas, principalmente quando se trata da transparência é um desafio para a ciência.

As características de superfície desempenham um papel importante nos materiais cerâmicos, desde a elaboração de uma suspensão aquosa, até a aplicação em sensores de gás. Quando associada as nanopartículas, a alta energia de superfície pode favorecer a obtenção de cerâmicas com extrema condição de densificação. Por isso, a utilização de aditivos de sinterização mostrou-se como uma alternativa para aprimorar as características do espinélio [3]. Diversos aditivos são utilizados, como,  $V_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ , NaCl e  $MgCl_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ , LiF,  $ZnF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO,  $Cr_2O_3$ , AlF e  $AlCl_3$  [4].

Ganesh et al [2] adicionaram óxido de cálcio como aditivo de sinterização na estrutura do alumino de magnésio. Os autores alegaram que o cálcio se estabeleceu no contorno do grão, dificultando o seu crescimento e contribuindo para um melhor empacotamento dos grãos sinterizados. Observou-se a formação de fase líquida do óxido, deste modo contribuindo a densificação do espinélio.

As técnicas para sinterização dos pós vêm sendo exploradas progressivamente, com o intuito de otimizar a densificação das cerâmicas. As técnicas utilizando pressão historicamente apresentam melhores resultados. Quase todos os estudos aplicam a técnica de pressão isostática a quente (HIP – Hot Isostatic Pressing) e sinterização por SPS (Spark Plasma Sintering), pois estes processos são satisfatórios principalmente quando se trata de obtenção da transparência do aluminato de magnésio. Todavia, estas técnicas exigem alto nível de complexidade e alto

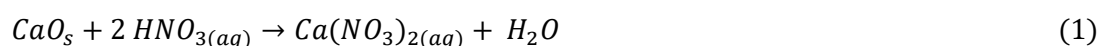
custo, o que não é viável principalmente quando se trata de fabricação em larga escala. Por isso, somar os nanomateriais com os aditivos de sinterização, mostra-se uma combinação favorável para maximizar as propriedades do espinélio sem a utilização de técnicas de difícil controle [5].

Assim, o presente trabalho promove a obtenção do aluminato de magnésio em escala nanométrica, via co-precipitação e utilizando o óxido de cálcio como aditivo de sinterização com o objetivo de otimizar as suas propriedades, fazendo o uso de um ciclo de sinterização convencional.

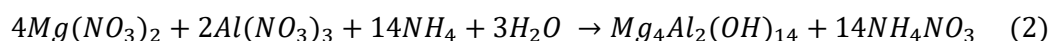
## MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese via co-precipitação foi realizado utilizando como precursores, o nitrato de magnésio hidratado ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e o nitrato de alumínio hidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), na razão molar 1:2, e o óxido de cálcio como aditivo de sinterização. Para o preparo da solução, os precursores foram dissolvidos em água destilada, na concentração de 1 mol/L. O óxido de cálcio foi adicionado nas proporções 0,2%, 0,5%, 1% e 2% em mol.

Para utilizar o óxido de cálcio na solução de nitratos, foi necessário dissolvê-lo, por isso adicionou-se uma quantidade mínima suficiente de ácido nítrico 65% ( $HNO_3$ ) para diluir o óxido de cálcio, em um béquer. Desta forma obtemos o nitrato de cálcio, como mostra a equação (1).



A mistura da solução dos nitratos foi efetuada em um funil de separação de 1L. A solução foi gotejada em um béquer contendo uma mistura de Hidróxido de amônio 28~30% ( $NH_4OH$ ) e água destilada, com concentração de 1mol/L, a temperatura ambiente e sob agitação magnética. Um gel espesso se formou, constituindo o hidróxido de espinélio e nitrato de amônio, segundo a equação (2) [1]. Lembrando que para este tipo de síntese, é necessário o controle constante do pH, logo após a precipitação houve a medida do mesmo, que se manteve nos valores entre 10 e 11.



Posteriormente a precipitação o gel foi filtrado em um funil de porcelana com um auxílio de uma bomba de sucção e um kitassato de 2 L, o gel foi lavado com aproximadamente 3 litros de água destilada. Novamente, aferiu-se o pH que constou valores próximos de 6, que indica a eliminação do hidróxido de amônio. O gel foi seco na estufa na temperatura de 80°C por 48 horas. Subsequente a secagem, o material foi desaglomerado com a utilização de um almofariz e pistilo, e a classificação granulométrica foi realizada por uma peneira com abertura de 100 mesh. Em seguida o pó foi calcinado nas temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C. a 10°C/min até a temperatura final de calcinação com 5 horas de patamar.

Os pós foram caracterizados por difração de raios-x no equipamento utilizado foi XRD-7000 da Shimadzu, com a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ). As medidas foram executadas com passo de 0,02° por segundo, no intervalo de  $22^{\circ} < 2\theta < 82^{\circ}$ . Os pós foram preparados para a análise de área se superfície no de gaseificador a vácuo VacPrep 061 da Micromeritics (EUA), a 400°C durante 4 horas no sem a presença do vácuo. Posteriormente, foram colocadas a vácuo por 12 horas a 400°C, atingindo a pressão de aproximadamente 80 mTorr. A análise de superfície foi realizada pelo método matemático BET, utilizando o nitrogênio como gás adsorbato. Para realizar o ensaio de dilatométrica os pós foram prensados em um molde cilíndrico a 32 MPa, por uma prensa manual. Os corpos de prova a verdes tinham dimensões de aproximadamente 2,30 mm de espessura e 8,20 mm de diâmetro. Para o estudo, o aparelho utilizado foi SETSYS Evolution 1600 da Setaram Instrumentation (FRA). O dilatometro foi programado para realizar 3 zonas: zona de aquecimento, 30°C em 20°C/min até 120°C com patamar 5 de minutos (zona 1), zona de sinterização 120°C em 10°C/min até 1500°C com patamar de 5 minutos (zona 2), e zona de resfriamento 1500°C até 500°C em 50°C/min e de 500°C até 200°C (zona 3). Em seguida, o equipamento resfriou automaticamente até 70°C, temperatura qual era retirado o corpo de prova. A atmosfera de controle para realizar o ensaio foram os gases: sintético, argônio e o protective gás.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1 e 2 apresentam as difrações de raios X do MAS dopado com as concentrações de CaO previstas nas temperaturas de calcinação 700°C e 900°C, respectivamente. Os planos cristalinos indicados referem-se ao  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Figura 1: DRX das concentrações de CaO: (a) 0% (b) 0,2% (c) 0,5 (d) 1% (e) 2% calcinados a 700°C

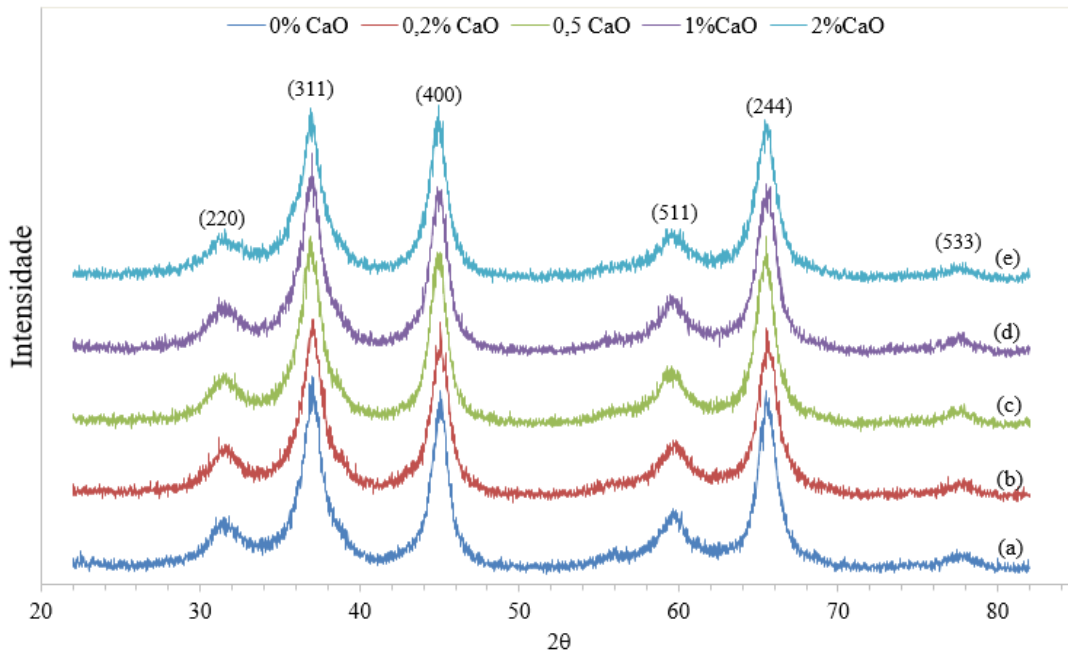
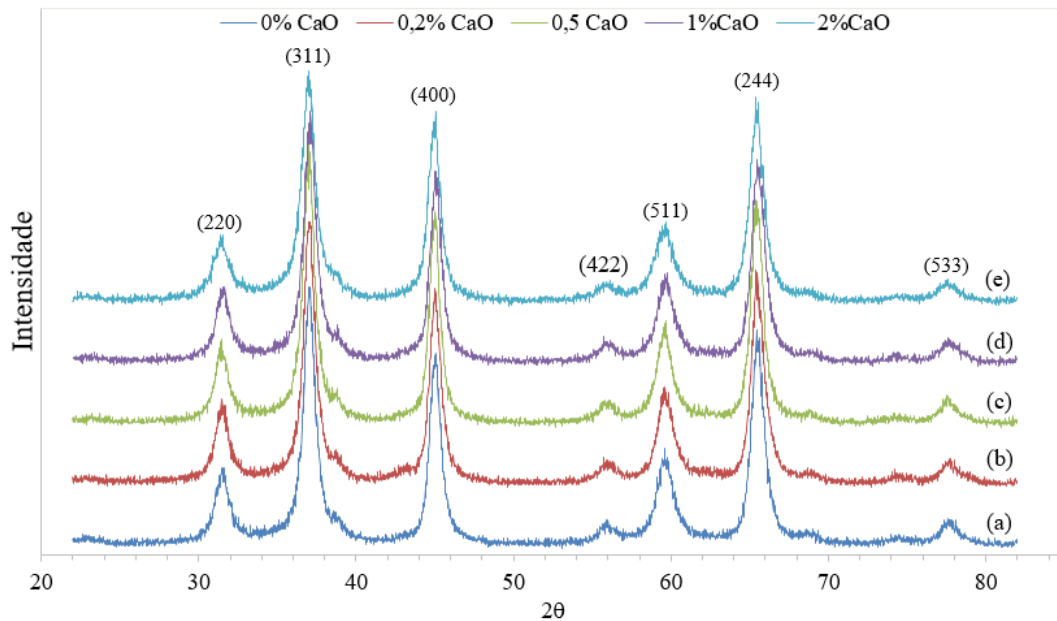


Figura 2: DRX das concentrações de CaO: (a) 0% (b) 0,2% (c) 0,5 (d) 1% (e) 2% calcinados a 900°C



Analisando os difratogramas apresentados, não houve a existência de picos relacionados ao óxido de cálcio, ou segunda fase referente ao óxido de alumínio ou ao óxido de magnésio. A curva na temperatura de 700°C mostram picos menos acentuados e mais largos, visto que estas são as temperaturas mais baixas de calcinação, isso mostra que ocorreu a formação do

MAS, entretanto não por completa. Porém em temperaturas mais altas, como a de 900°C, veja que a quantidade de planos apresentados é maior, apresenta-se o plano (422), isso porque a cristalização ocorre de modo mais completo, já que a elevada temperatura proporciona energia para formação do espinélio. Como as difrações não apresentam grandes variações em relação a concentração de cálcio, e apenas o maior evidenciamento dos picos justificado pelo aumento de temperatura, as demais difrações representativas das calcinações intermediárias não foram apresentadas.

A partir dos dados de difração de raios -X pode-se calcular o tamanho de cristalito segundo a equação de Scherrer, equação (3):

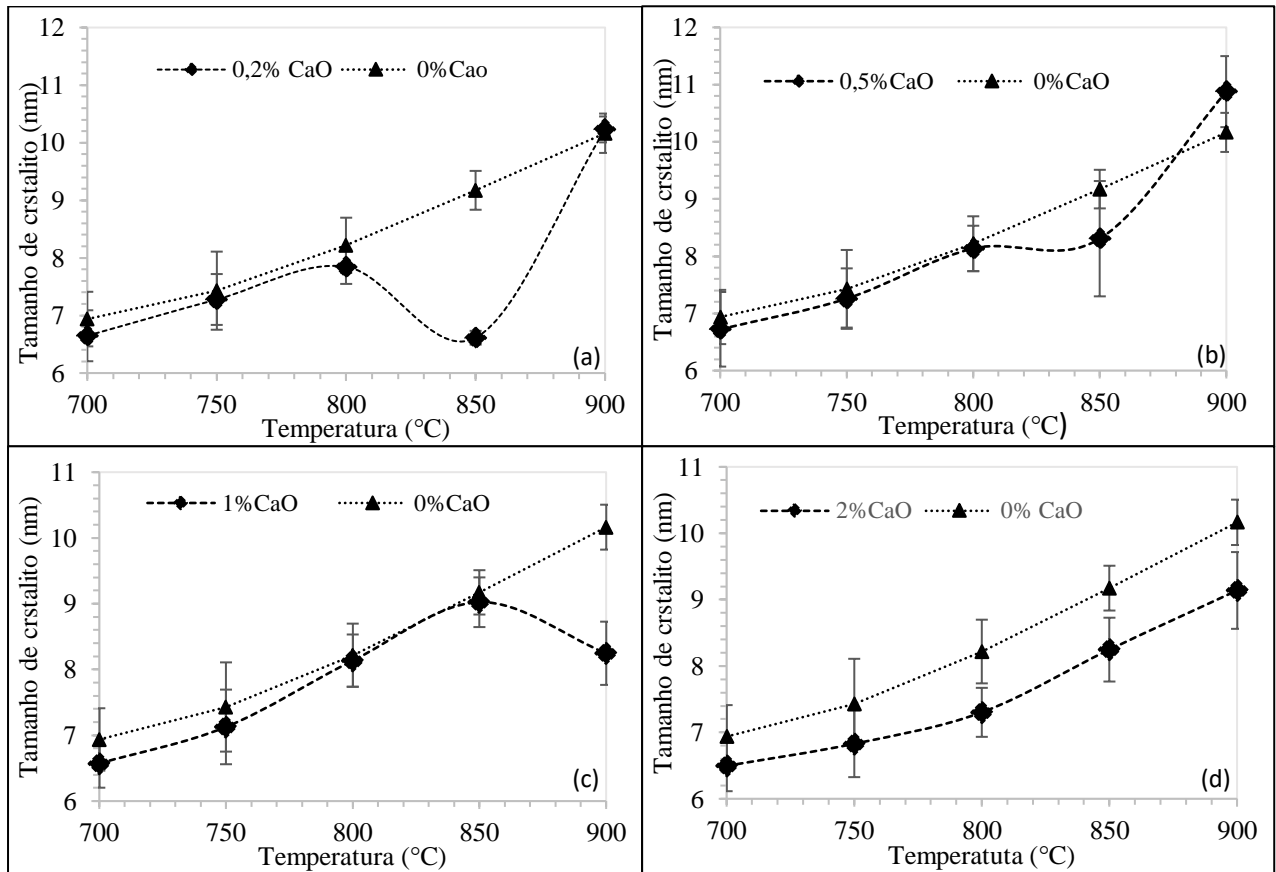
$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\theta$  é o ângulo de difração, B é o alargamento da linha medida á meia altura de sua intensidade máxima, e a constante K que é definida pela geometria da partícula, para este trabalho, foi admitido o fator de forma 0,94, que corresponde à geometria esférica.

A figura 3 apresenta os valores obtidos, em cada gráfico apresenta uma concentração de óxido de cálcio em função da temperatura, juntamente com a curva do tamanho de cristalito com o MAS puro, para melhor visualização e comparação do efeito do aditivo.

Como mostra a Figura 3, o tamanho de cristalito sofreu uma leve queda em relação ao tamanho de cristalito puro, porém os valores caem dentro do erro podendo ser apenas uma variação em relação ao cálculo de Scherrer, a única composição que mostra de fato uma variação expressiva ao erro é o MAS dopado com 2%CaO (Figura 3d). Este fenomeno é o esperado para a adição do aditivo, pois este segrega na interface da partícula reduzindo sua energia superficial e assim, controlando o crescimento da partícula durante a calcinação.

Figura 3: Tamanho de cristalito (a) 0,2% CaO (b) 0,5% CaO (c) 1% CaO (d) 2% CaO em função da temperatura de calcinação



As Figuras 4 e 5 apresentam a relação do tamanho de partícula com o tamanho de cristalito. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos valores obtidos pelo ensaio de análise de área de superfície específica, segundo a equação (4):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \times \rho_{teórica}} \quad (4)$$

Onde o tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), é inversamente proporcional ao valor da área em específica ( $S_{BET}$ ), e a densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ).

Sabendo que uma partícula, é na verdade um conjunto de cristalitos - nos resultados apresentados obtivemos aproximadamente dois cristalitos por partícula - observar o comportamento destes e presumir que sejam similares é factível. Pois é realmente o que ocorre para estes resultados. Ao confrontar o tamanho de partícula com o tamanho de cristalito é legível

o comportamento similar das duas curvas. Observa-se que com a diminuição da temperatura ambos crescem com um comportamento linear, embora o tamanho de partícula expresse um desenvolvimento mais pronunciado. Assim, espera-se que a superfície livre seja eliminada em uma taxa maior, o que é coerente com o processo de densificação, onde a interface sólido-gás é substituída por interfaces sólido-sólido.

Figura 4: Tamanho de partícula e cristalito em função da concentração de CaO para as amostras calcinadas a 700°C

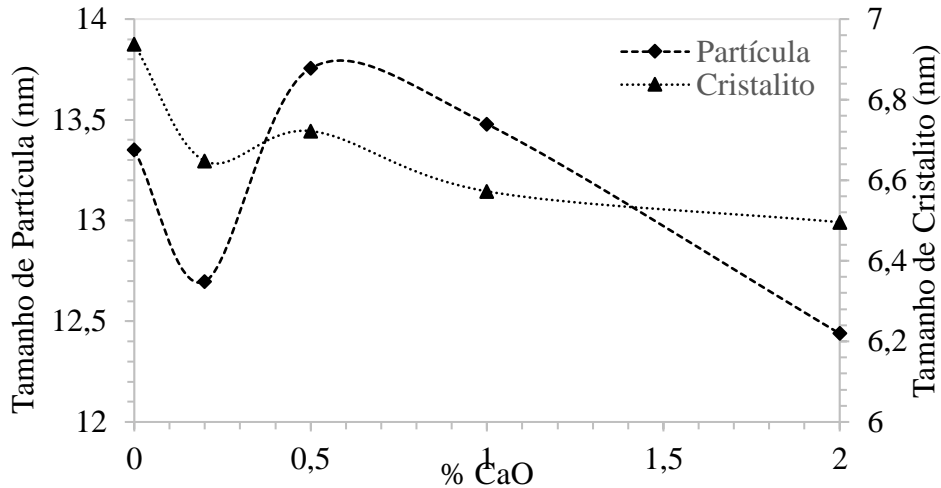
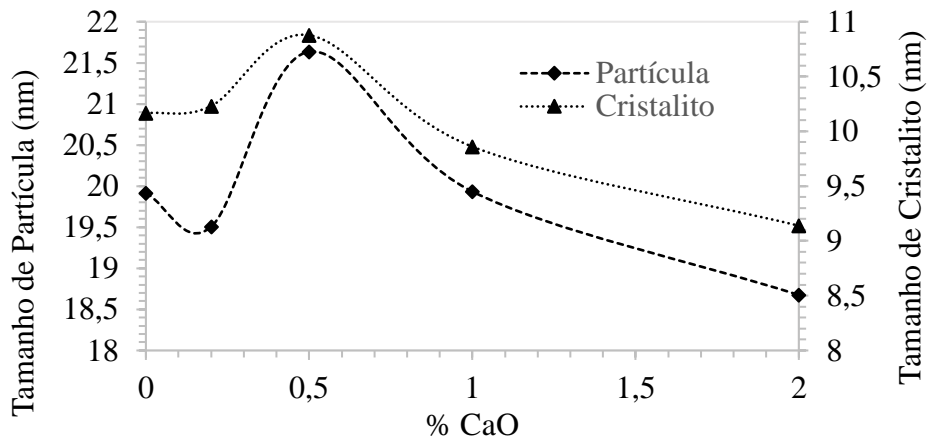


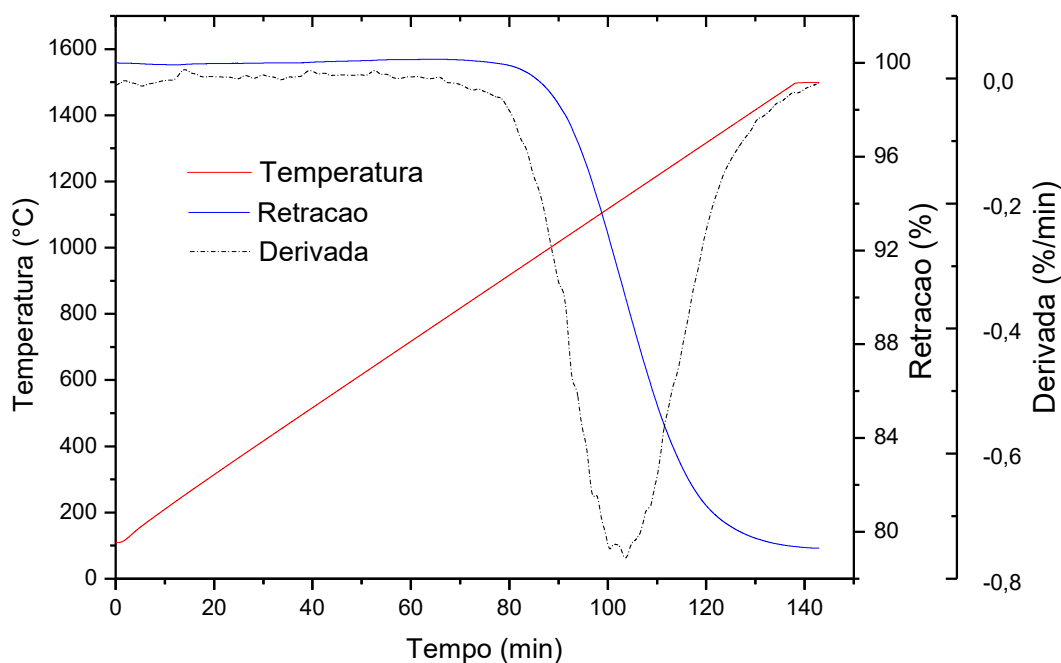
Figura 5: Tamanho de partícula e cristalito em função da concentração de CaO para as amostras calcinadas a 900°C



A figura 6 apresenta o ensaio de retração na amostra pura calcinada a 800°C, perfil de das curvas retração foi o mesmo para todas as amostras mesmo as dopadas, todos os ensaios apresentaram valores na ordem de 20% de retração.



Figura 6: Dilatometria da amostra pura calcinada a 800°C



A fase  $MgAl_2O_4$  obtida neste trabalho foi realizada via co-precipitação formada a partir de uma reação estequiometria, sendo assim, deve-se obter apenas a fase epinélio o que não acontece, em temperaturas de sinterização, forma-se uma segunda de alumina, o que pode influenciar nos resultados apresentados pelo aditivo.

Investigando a relação estequiométrica reduzindo a quantidade de alumina, o equilíbrio não existiu e formando  $MgO$ , ou seja, em temperaturas de sinterização a presença da fase epinélio via co-precipitação ainda não é 100% pura, onde a presença das demais fases pode estar afetando o efeito do aditivo.

O efeito da similaridade entre as curvas tem uma das causas as nanopartículas, durante a sinterização as partículas passam do estágio de nano para micropartículas, com a elevada temperatura e tempo de sinterização, a energia fornecida é suficiente para que todo o sistema entre em equilíbrio, ou seja, para todas as amostras obtemos os mesmos resultados, pois todas chegaram em seu equilíbrio final, por mais que a concentração de aditivo seja diferente, não são suficientemente relevantes para sair do equilíbrio termodinâmico.

A sinterização rápida, usualmente trata pelo termo em inglês “*Fast-firing*” pode ser uma alternativa para promover maiores resultados em relação as propriedades do MAS após a sinterização. Tal possibilidade se deve ao fato de que o aluminato de magnésio apresenta elevada resistência ao choque térmico. A sinterização rápida normalmente envolve a inserção

rápida de um corpo de prova pré-aquecido em um forno em alta temperatura por períodos muito mais curtos que a sinterização convencional. Este método permite que a densificação ocorra no estágio inicial da sinterização, assim evitando o equilíbrio termodinâmico que apresentou as amostras sinterizadas.

A densificação neste método é atribuída a rápida passagem por uma atmosfera de calor que irá ativar os mecanismos de densificantes e o coalescimento de grão domina, assim resultando em produtos denso e curtos tempos de queima. Então, durante a sinterização rápida a energia é absorvida pela superfície do material, que é transformada em volume de amostra por condução de calor, pois a condução térmica leva uma quantidade finita de gradientes de temperatura de tempo até que dentro da amostra exista o equilíbrio térmico [6]

## CONCLUSÕES

O aluminato de magnésio apresentou melhor formação em temperaturas mais altas, onde mostrou maior quantidade de picos cristalinos. O tamanho de cristalino para a amostra com 2% CaO apresentou uma redução representativa, comprovando que o aditivo segrega no contorno do grão e controla seu crescimento. O resultado na dilatometria não mostrou grandes variações com a adição do óxido de cálcio, o que pode estar relacionado com o efeito do equilíbrio estequiométrico, formando fases secundárias, ou o equilíbrio térmico atingindo pelo sistema.

## AGRADECIMENTOS

À instituição Centro Universitário FEI por todo suporte técnico. À FAPESP pelo financiamento do projeto da iniciação científica 2018/06206-3.

## REFERÊNCIAS

- [1] GANESH I. A review on magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications *International Materials reviews*, 58 (2), 63-112, 2013.
- [2] GANESH, I. et al. Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. **The American Ceramic Society**. Índia, 88, pp 2752-2761, 2005.
- [3] KIM, T.; KIM, D.; Kang, S. Effect of additives on the sintering  $MgAl_2O_3$ . **Alloys and Compounds**. Vol. 587, p. 594-599, 2014.
- [4] LIMA, Álvaro Nierdesberg Correia. **Obtenção e caracterização do espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado através da síntese por combustão em solução**. 2007. 90f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

[5] GOJDOWSKI, C. et al. Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure  $MgAl_2O_4$  spinel: From opaque to transparent ceramics. **European Ceramic Society**. Vol. 97, p. 5347-5351, 2017.

[6] GARCIA, D.E. et al. Fast Sintering of Alumina. **European Ceramic Society**. Vol. 15; p. 935-938, 1995.