

## **Espinélios $MgO.Al_2O_3$ aditivados com $Y_2O_3$ : síntese, sinterização e caracterização**

### **(Spinel of $MgO.Al_2O_3$ additived with $Y_2O_3$ : synthesis, sintering and characterization)**

S. Ribeiro<sup>1</sup>, P.H.L. N. A. Santos<sup>1</sup>, G. C. Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo - USP  
Polo Urbo Industrial, Gleba AI 6, Bairro Mondezir, Lorena SP

<sup>2</sup>Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG/UNESP  
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas, Guaratinguetá - SP, 12.516-410  
sebastiao@demar.eel.usp.br

#### **Resumo**

*As cerâmicas de espinélios  $MgO.Al_2O_3$  têm vasto campo de aplicação devido à combinação de suas propriedades físicas, térmicas, mecânicas e químicas. Há vários métodos para obter os espinélios: reação no estado sólido entre os precursores  $Al_2O_3$  e  $MgO$ , sol-gel, Pechinni, coprecipitação, além de outros. Neste trabalho foram utilizadas soluções e nitratos de magnésio, de alumínio e de ítrio, em quantidades suficientes para produzir espinélios  $MgO.Al_2O_3$ , com 4% de  $Y_2O_3$ , e solução de hidróxido de amônio. Os coprecipitados foram filtrados e envelhecidos por 3, 6, 12 e 72 horas. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX e MEV. A sinterização foi avaliada pela densidade das amostras, fases cristalinas e microestrutura. Os resultados mostraram pequenas diferenças entre as amostras obtidas com envelhecimentos diferentes. Os rendimentos das sínteses foram maiores que 97% e a densidade dos sinterizados entre 97 e 99,8%. Esses resultados validam a síntese e a sinterização desses espinélios.*

*Palavras chave: espinélios, síntese, precipitação, sinterização, caracterização*

#### **Abstract**

*The  $MgO.Al_2O_3$  spinel ceramics have wide range of applications due to the combination of its physical, thermal, mechanical and chemical properties. There are several methods to obtain spinels: solid-state reaction using  $Al_2O_3$  and  $MgO$  precursors, sol-gel, Pechinni, co-precipitation, and others. In this work magnesium nitrate, aluminum nitrate and yttrium nitrate solutions were used in enough quantities to produce  $MgO.Al_2O_3$  spinel, with 4%  $Y_2O_3$ , and ammonium hydroxide solution. The co-precipitates were filtered and aged for 3, 6, 12 and 72 hours. The obtained powders were characterized by XRD and SEM. The sintering was evaluated by density of the samples, crystalline phases and microstructure. The results showed small differences between samples obtained with different aging. Yields of the syntheses above 97% and density of sintered between 97 and 99.8%. These results validate the synthesis and sintering of these spinels.*

*Keywords: spinels, synthesis, precipitation, sintering, characterization*

## INTRODUÇÃO

Os espinélios óxidos fazem parte de uma importante classe de materiais cerâmicos e apresentam estrutura do tipo  $AB_2O_4$ . Nessa classe, o representante principal é o  $MgAl_2O_4$ , que deu origem ao nome. O  $MgAl_2O_4$  é um material sintético, com estrutura cúbica e com excelentes propriedades químicas, térmicas, mecânicas e ópticas. Devido a essas propriedades, o  $MgAl_2O_4$  tem muitas aplicações científicas e tecnológicas há várias décadas, e com pleno desenvolvimento atual de novos  $MgAl_2O_4$  [1-15]. Algumas propriedades do  $MgAl_2O_4$  são: elevado ponto de fusão, 2135°C; elevada dureza, 16 GPa; baixa massa específica, 3,58 g.cm<sup>3</sup>; elevada resistência mecânica em temperatura ambiente e em temperaturas altas, 135-216 MPa e 120-205 MPa a 1300°C; elevada resistência ao ataque químico, alta resistividade elétrica; baixo coeficiente de expansão térmica ( $5,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  entre 25-200°C;  $7,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  entre 25-500°C e  $7,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  entre 30 e 1000°C) [1, 8].

Por possuírem tais propriedades, os espinélios podem ter as seguintes aplicações: cúpula para mísseis, armas transparentes, lentes, janelas litográficas, filtros para líquidos e gases quentes, várias aplicações industriais (indústrias de açúcar, papel, químicas, automotiva, etc.), suporte para catalisador e catalisadores (por exemplo, produção de biodiesel, decomposição do peróxido de hidrogênio), ressoadores dielétricos, indutores, levitação magnética, equipamentos eletrônicos, chips indutores multicamadas, absorvedores de ondas magnéticas, supressores de interferência eletromagnética, radares, atenuadores de microondas, haste de antenas, equipamentos de microondas, filmes magnéticos, ímãs, sensores magnéticos, imagem por ressonância magnética, liberação de droga, bulbos magnéticos, magnetos de alta frequência, armazenagem de dados, absorvedores de microondas, medicina, climatologia, agricultura, proteção ambiental, segurança (detecção de gases explosivos) controle de fermentação na indústria de alimentos, diagnóstico e monitoramento de pacientes [1, 15-17].

As interações do sistema  $MgO-Al_2O_3$  com a temperatura e a formação de fases, além de maiores informações, podem ser obtidas na literatura [18].

O  $MgAl_2O_4$  apresenta uma estrutura cúbica de face centrada de íons oxigênio. Sua célula unitária contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions nos interstícios octaédricos e 8 cátions nos interstícios tetraédricos. Em um espinélio normal, o  $Mg^{2+}$  ocupa um oitavo dos sítios tetraédricos, e o  $Al^{3+}$ , metade dos sítios octaédricos. Devido aos sítios não ocupados, essa estrutura possui um alto potencial em acomodar um grande número de cátions bivalentes ( $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , etc) e trivalentes ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , etc), de tamanhos aproximadamente iguais, o que torna o espinélio apto a receber íons sem sofrer alterações em sua estrutura, mas

com garantia de mudanças nas propriedades [15-17]. Além dos íons comuns citados, os elementos terras raras, podem incorporar-se aos espinélios, em quantidades e posições de acordo com seus tamanhos e números de oxidação [19]. O número de oxidação mais comum dos elementos terras raras é  $3^+$  [17].

Como visto anteriormente, os íons  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$  podem ser substituídos por outros íons de tamanhos e cargas elétricas similares, além da ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos poder ser variado, podendo ter muitos espinélios.

Skomorovskaya [19] publicou um artigo que mostra a influência dos óxidos de terras raras,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  e  $CeO_2$ , em algumas propriedades de espinélios. Segundo o autor, as amostras aditivadas com terras raras apresentaram microestrutura mais fina e com menor quantidade de poros que a amostra de referência, ou seja, sem adição.

Tripathi [12] estudou o efeito da adição de 2 e 4% de  $Dy_2O_3$  na síntese e densificação de um espinélio, para isso sinterizou amostras em forno elétrico convencional a 1550-1650°C, por duas horas. A amostra dopada com 4% de  $Dy_2O_3$  apresentou microestrutura mais homogênea, com poucos poros e elevada densificação, comparada com a amostra sem o aditivo. Os autores concluíram que a adição de  $Dy_2O_3$  melhorou significativamente a cerâmica final sem prejuízo da espinelização.

A sinterização via microondas é considerada uma das mais importantes técnicas avançadas para produção de materiais de alta tecnologia [20].

Amostras de misturas de  $Y_2O_3$ -MgO foram sinterizadas de 800 a 1500°C em fornos de microondas e convencional, e os resultados mostraram que as curvas densidade relativa versus temperatura tem o mesmo formato “S”, porém, para todas as temperaturas testadas, as amostras sinterizadas via microondas apresentaram densidades superiores às sinterizadas convencionalmente. Também foi mostrado que a taxa máxima de densificação, para a amostra sinterizada por microondas, aconteceu para temperatura inferior à da convencional [21].

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização das sínteses dos espinélios foram usados os reagentes relacionados a seguir, todos de pureza analítica:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $Y(NO_3)_3$ ;  $NH_4OH$  35%; e dietilenoglicol (DEG). Os sais foram pesados em balança com precisão de 4 casas decimais.

Inicialmente foram preparadas soluções dos nitratos, nas composições estequiométricas, para produção do  $MgAl_2O_4$ . Para obtenção do  $MgAl_2O_4 \cdot Y_2O_3$  foi adicionado à solução resultante da mistura dos nitratos de alumínio e magnésio, uma quantidade de nitrato de ítrio

suficiente para que o espinélio final ficasse com 4%, em massa, de  $Y_2O_3$ . As soluções contendo os nitratos foram agitadas por 20 minutos. Em cada caso, a solução de nitrato resultante foi adicionada, a fluxo constante, na solução concentrada (35%) de hidróxido de amônio, para coprecipitação dos hidróxidos dos metais.

A Figura 1 ilustra o esquema utilizado para realização da coprecipitação dos íons metálicos envolvidos nas sínteses. Para todas as sínteses foi adotada agitação de 400 rpm, usando agitador com controle de velocidade. O pH da solução após a coprecipitação foi de 11.



Figura 1 – Esquema utilizado para a coprecipitação dos íons metálicos.

Após coprecipitação, a suspensão foi filtrada a vácuo e o precipitado lavado com água desmineralizada até pH 8. Essa etapa foi repetida para todas as sínteses realizadas nesse trabalho. Após obtenção do precipitado, em cada síntese, duas alternativas foram adotadas: na primeira, o precipitado foi seco diretamente; na segunda o precipitado foi dispersado e envelhecido em DEG. O objetivo do envelhecimento foi verificar possíveis alterações nas propriedades finais dos espinélios produzidos. Precipitados foram envelhecidos por 3, 6, 18 e 72 horas. Após envelhecimento os precipitados foram filtrados a vácuo para retirada do excesso de DEG.

Os precipitados foram secos a  $150^\circ C$ , por 2 horas em estufa convencional e em forno microondas, ao ar. Os precipitados secos foram calcinados a  $800^\circ C$ , ao ar, por 2 horas, em fornos resistivo e microondas. Antes da calcinação dos precipitados, uma amostra foi submetida à análise termogravimétrica para verificar o comportamento ao aquecimento e, a partir do observado foi escolhida a temperatura de  $800^\circ C$  para todas as calcinações.

Os pós obtidos foram prensados uniaxialmente a 200 MPa, na forma de pastilhas medindo 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura, e sinterizados nas temperaturas de  $1500^\circ C$ ,  $1550^\circ C$  e  $1580^\circ C$ , em forno microondas, e  $1600^\circ C$ , em forno resistivo, por 2 horas.

Os pós foram caracterizados por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As pastilhas sinterizadas foram avaliadas pela densidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o aspecto dos precipitados filtrados (a) e secos (b, c), com aspecto e textura completamente diferentes de precipitados obtidos via precipitação direta. Após secagem, o material é constituído por uma massa aglomerada, mas extremamente friável. Esse comportamento deve-se as condições de precipitação, pois a elevada concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  não permitiu a formação de  $\text{AlOOH}$  que produz um precipitado gelatinoso de difícil secagem e, quando seco, forma aglomerados extremamente duros [24].

O tipo de secagem, na estufa e microondas, não influenciou no tempo de secagem dos precipitados. O tempo de secagem necessário foi muito pequeno em relação ao frequentemente observado para precipitados, principalmente para sistemas gelatinosos. Além dos precipitados mostrarem alta filtrabilidade, os rendimentos das sínteses foram extraordinários, chegando a atingir valores de 99,5%, ainda sendo considerados 0,5% de perda durante o manuseio dos precipitados, pois pode-se dizer que a coprecipitação em si foi quantitativa em todas as sínteses.

Observando a Figura 2 (b) nota-se que na secagem em microondas já tem um início de queima do DEG. Nos precipitados sem dispersão em DEG nenhuma diferença foi notada quando da secagem em estufa ou microondas.

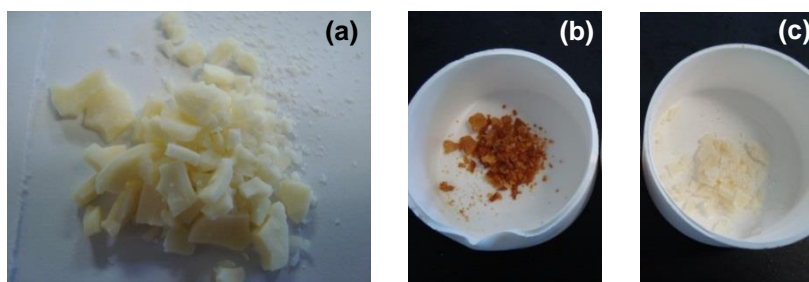


Figura 2 – Precipitado proveniente da dispersão em DEG (a), mesmo precipitado de (a) seco em microondas (b) e estufa convencional (c), a  $150^\circ\text{C}$ .

A Figura 3 mostra o comportamento dos precipitados sem dispersão (a, b) e com dispersão e envelhecimento em DEG (c, d). A Tabela 1 mostra as perdas de massa e temperaturas em que ocorreu maior fluxo de calor, sendo esses resultados extraídos da Figura 3. Percebe-se uma pequena diferença de perda de massa entre as temperaturas de  $600$ ,  $800$  e  $1000^\circ\text{C}$ , para os quatro casos. Também, nota-se que entre as amostras simplesmente precipitadas (a) e (b), a diferença entre elas não é tão relevante, entretanto a perda de massa da amostra seca em microondas (b) perdeu menos massa, levando a crer que essa técnica de secagem é mais efetiva, para uma mesma temperatura.

Nota-se uma expressiva diferença no comportamento térmico das amostras, pois somente as obtidas por precipitação produziram picos endotérmicos (a) e (b), o que é natural, enquanto as dispersadas e envelhecidas em DEG apresentaram picos exotérmicos (c) e (d). Esses picos são referentes a combustão do DEG que estava na superfície das partículas.

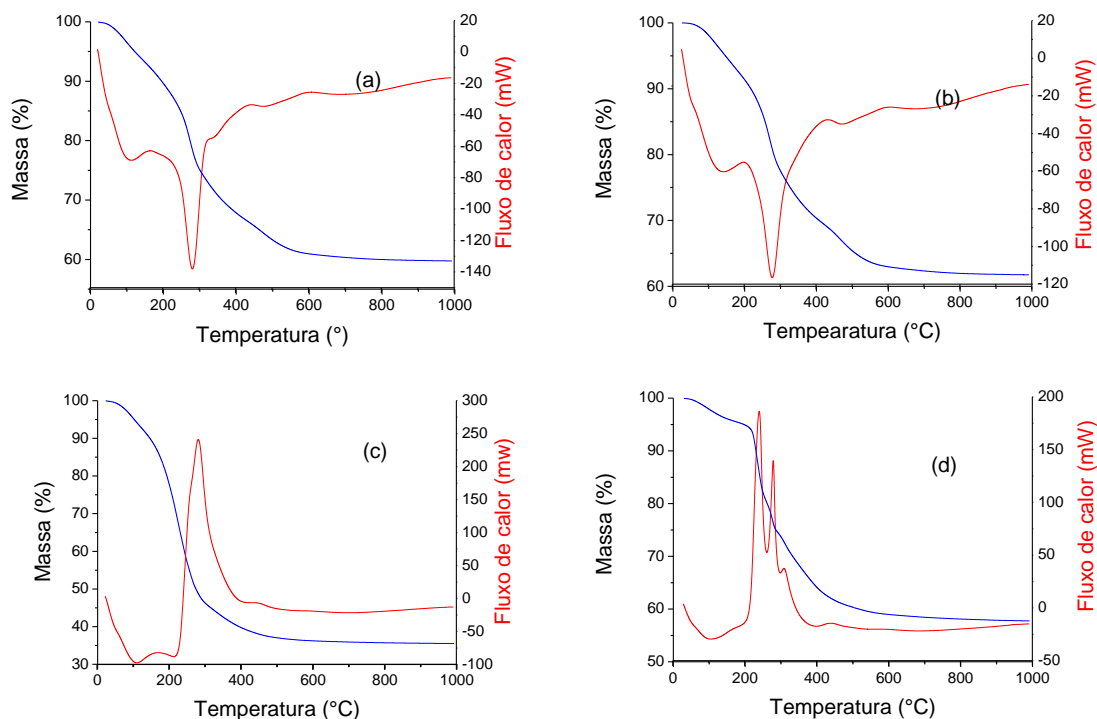


Figura 3 – Termogramas dos precipitados sem (a, b) e com dispersão (c, d): (a) secagem em estufa; (b) secagem em micro-ondas; (c) envelhecido por 6 horas; (d) envelhecido por 18 horas. Temperatura de secagem de 150°C.

Tabela 1 – Resultados de perda de massa extraídos das curvas da Figura 4.

Amostra	Perda de massa (%)			Temp. de máximo fluxo de calor (°C)
	600	800	1000	
(a)	39,06	40,00	40,24	286
(b)	37,03	38,03	38,25	281
(c)	63,77	64,29	64,48	283
(d)	41,03	41,90	42,24	240/280

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios X dos espinélios calcinados a 600°C e 800°C. Todos os picos foram indexados como sendo de espinélios MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se que o material calcinado a 600°C apresenta um difratograma com picos mais abertos

ou mais largos em relação ao calcinado a 800°C, que apresenta cristalinidade mais efetiva. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados utilizando a equação de Scherrer e encontrados os valores de 2,4 nm e 3,9 nm para os espinélios calcinados a 600 e 800°C, respectivamente. Isso prova a maior largura dos picos da Figura 4 (a) em relação a 4 (b).

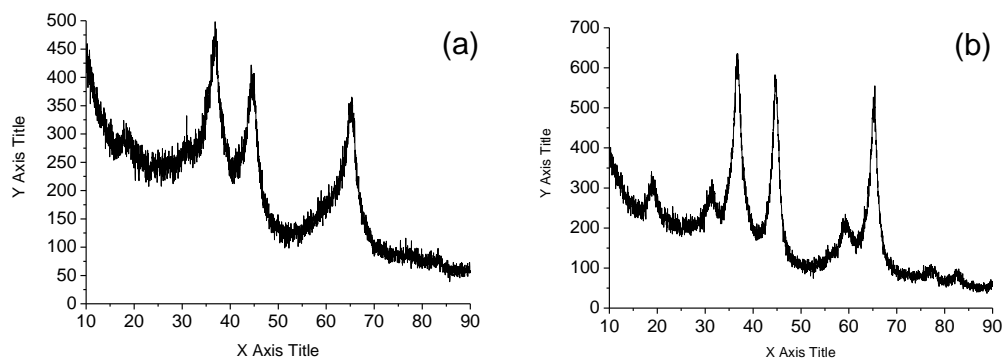


Figura 4 - Difratoograma de raios X do MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seco a 150°C e calcinado em forno resistivo a 600°C (a) e 800°C (b) por 2 horas.

Na Figura 5 observa-se que os difratogramas de raios X apresentam os picos de reflexões exatamente nas mesmas posições, sem nenhum deslocamento, mostrando que não há interferência na construção dos cristais do espinélio quando calcinados utilizando radiações de microondas.

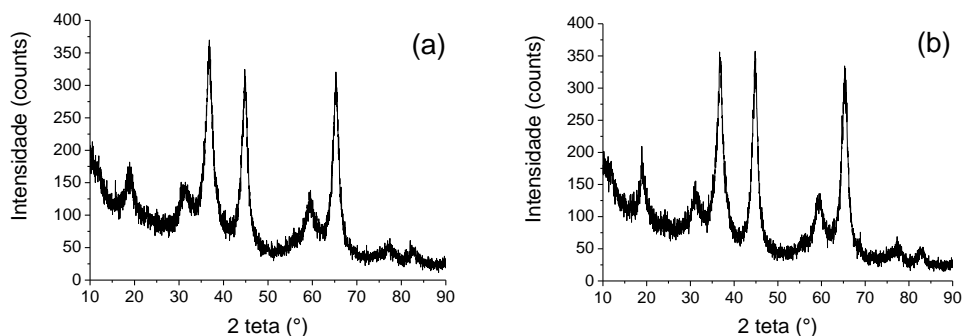


Figura 5 - Difratoograma de raios X do MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seco a 150°C e calcinado em forno resistivo (a) e em forno microondas (b) a 800°C por 2 horas.

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios X para amostras sintetizadas como as anteriores, mas com adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sem e com dispersão em DEG, para diferentes tempos. Comparando os três casos entre si observa-se que o envelhecimento em DEG não alterou as posições dos picos, não interferindo na estrutura cristalina dos espinélios. Comparando o difratogramas da Figura 5 (a), com a Figura 6 (a), nota-se também que os picos de difração

encontram-se na mesma posição, sem deslocamento, o que indica que os 4% de  $Y_2O_3$  adicionado na composição do espinélio, não distorceu a estrutura cristalina, mantendo-a como se fosse somente  $MgO.Al_2O_3$ .

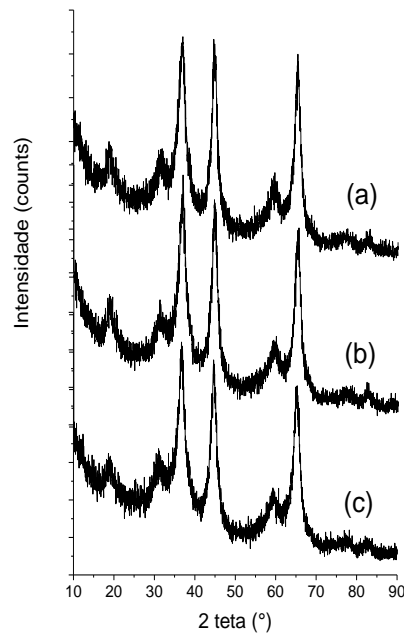


Figura 6 - Difratoograma de raios X do  $MgO.Al_2O_3.4\% Y_2O_3$ : (a) sem envelhecimento em DEG, (b) envelhecido por 3 horas, (c) envelhecido por 6 horas, calcinados em forno resistivo a  $800^\circ C$  por 2 horas.

A Figura 7 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de duas amostras de espinélios calcinados a  $600^\circ C$  e  $800^\circ C$ , em que é possível observar, aparentemente, que não houve mudanças significativas. Também, pode-se notar que em ambos os casos o material é constituído por aglomerados relativamente grandes, mas que esses aglomerados são fracos e que não interferem na prensagem para posterior sinterização.

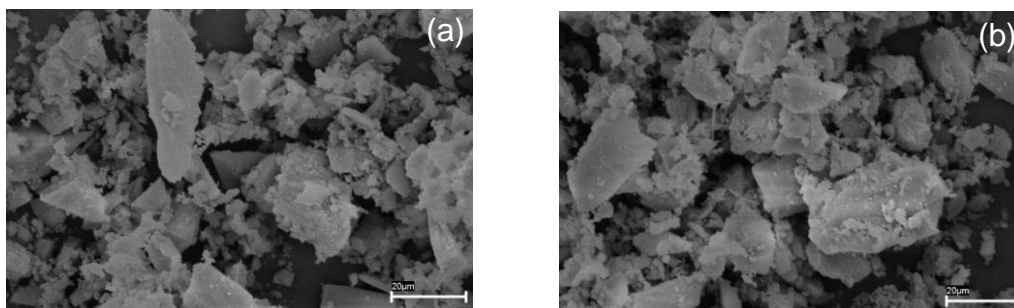


Figura 7 – Espinélio sem envelhecimento calcinados a  $600^\circ C$  (a) e  $800^\circ C$  (b).

A Figura 8 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras envelhecidas por 18 e 72 horas. Percebe-se que a microestrutura do material envelhecido é constituída por aglomerados mais finos, quando comparados com os aglomerados do material



sem envelhecimento (comparar com as micrografias da Figura 7). Também, vê-se claramente que quanto maior o tempo de envelhecimento, menores são os aglomerados produzidos (comparar Figura 8 (a) e (b)).

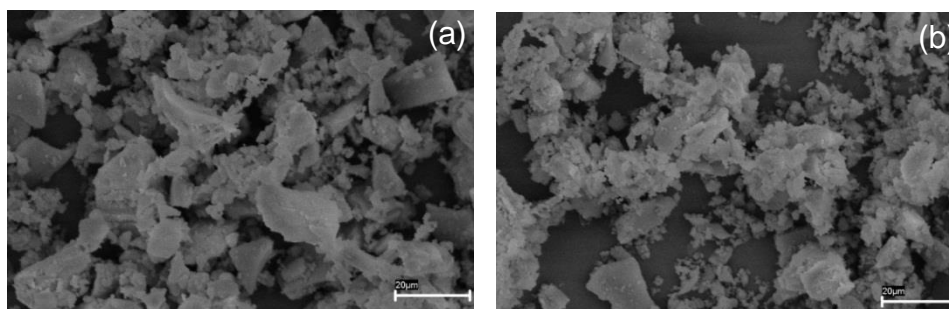


Figura 8 - Espinélio dispersado em DEG e envelhecido, 18 horas (a) e 72 horas (b), calcinados a 800°C.

Visando testar o comportamento dos espinélios produzidos, quanto à sinterização foram realizados testes utilizando fornos convencional e microondas. O parâmetro de avaliação dos materiais sinterizados foi a densificação. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas indicadas na Tabela II, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, por duas horas. Os resultados de densificação estão ilustrados na Tabela II e que podem ser considerados muito bons, utilizando tanto forno resistivo quanto microondas.

Tabela I – Resultados de densidade de amostras de espinélios sinterizadas em fornos resistivo e de microondas.

<b>Tipo de forno</b>	<b>Microondas</b>			<b>Resistivo</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	1500	1550	1580	1600
<b>Densidade (%)</b>	94,27 ± 0,25	97,95 ± 0,29	98,29 ± 0,31	99,25 ± 0,15

Na Figura 9 estão apresentadas as amostras antes e após sinterização em forno resistivo (a) e em forno de micro-ondas (b), podendo observar as retrações após sinterização.



Figura 9 – Amostras de espinélios utilizadas nos testes de sinterização via forno convencional (a) e microondas (b).

## CONCLUSÕES

A técnica de coprecipitação inversa produziu pós de espinélios com excelentes propriedades para produção de materiais sinterizados.

A dispersão e o envelhecimento dos precipitados influencia na estrutura dos pós finais.

A adição de  $Y_2O_3$  não influenciou na estrutura cristalina dos espinélios, não provocando deformação na rede cristalina, sendo formadas soluções sólidas perfeitas, pois não foi observado por difração de raios X o  $Y_2O_3$  nos pós obtidos.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de produtividade, Processo: 310237/2016-5.

## REFERÊNCIAS

- [1] I. Ganesh, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 63.
- [2] L. Durães, T. Matias, A. M. Segadães, J. Campos, A. Portugal, *J. Eu. Ceram. Soc.* 32 (2012) 361.
- [3] N. V. Minh, I-S. Yang, *Vibrational Spectroscopy* 35 (2004) 93.
- [4] M. F. Zawrah, H. Hamaad, S. Meky, *Ceram. Int.* 33 (2007) 969.
- [5] G. Kafili, A. Alhaji, *Adv. Power Tech. Adv. Power Techn.* 30 (2019) 1108.
- [6] N. Obradovic, W. G. Fahrenholtz, S. Filipovic, D. Kosanovic, A. Dapcevic, A. Dordevic, I. Balac, V. B. Pavlovic, *Cer. Int.* 45 (2019) 12015.
- [7] H. Shahbazi, H. Shokrollahi, A. Alhaji, *J. Alloys and Comp.* 712 (2017) 732 2017.
- [8] J. Liu, J-h. Liu, X-J. Lü, Y-y. Lü, Y-q. Lai, *Trans. Non. Met. Soc. China*, 26 (2016) 144.
- [9] L-Z. Pei, W-Y. Yin, J-F. Wang, J. Chen, C-G Fan, Q-F. Zhang, *Mat. Res* 13 (2010) 339.
- [10] E. N. Alvar, M. REzaei, H. N. Alvar, *Powder Techn.* 198 (2010) 275.
- [11] O. Padmaraj, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3178.
- [12] H. S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2541.
- [13] M. Suarez, V. Rocha, A. Fernandez, J. L. Menendez, R. Torrecilas, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4065.
- [14] J-G. Li, T. Ikegami, J-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 139.
- [15] R. S. Yadav, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Wasserbauer, M. Hajdúchová, V. Enev, I. Kuřitka, Z. Kožáková, *J. Magn. Mater.* 399 (2016) 109.
- [16] L. Li, L. Peng, X. Zhong, R. Wang, X. Tu, *J. Mag. Mater.* 419 (2016) 407.
- [17] P. Ganguly, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 1310.
- [18] W. D. Callister Jr. *Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução*. 7ª Edição, LTC Editora Ltda, Rio de Janeiro (2008) p.XXXX.
- [19] L. A. Skomorovskaya, *Glass and Ceramics.* 50 (1993) 165.
- [20] M. P. Reddy, R. A. Shakoob, A. M. A. Mohamed, *Mater. Chem. Phys.* 177 (2016) 346.
- [21] H. Sun, Y. Zhang, H. Gong, T. Li, Q. Li, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10211.
- [22] J-G. Li, Ikegami, T., Lee, J-H. Mori, T., Yajima, Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, (2001) 139.