Síntese e sinterização do aluminato de magnésio após lixiviação seletiva

Rayanne Araujo Andrade[1], Gilberto Jose Pereira[2]
[1,2] Departamento de engenharia de materiais, Centro universitário FEI
rayanneaa@hotmail.com e gilbertop@fei.edu.br

Resumo: O presente trabalho consiste em avaliar a superfície das partículas adicionando aditivo de sinterização e removendo-as do sistema propositadamente. Os pós contendo diferentes concentrações de óxido de cálcio foram sintetizados via co-precipitação, calcinados e lixiviados quimicamente. A caracterização do material abordou a área de superfície, difração de raios X e dilatometria. Os resultados apresentaram que não houve formação de segunda fase. Em relação a dilatometria não se obteve variação, entretanto as amostras lixiviadas apresentaram maior translucidez.

1. Introdução

Os materiais cerâmicos constituídos por nanopartículas apresentam grande potencial em relação a evolução de suas propriedades físicas, mecânicas e ópticas. Por isso, o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) ganhou grande espaço no meio científico, na sua forma nano, apresenta propriedades representativas quando se tratada, principalmente, de resistência mecânica e transparência [1].

Uma característica comum aos nanopós é a fração de superfície, significativamente maior, em relação ao volume de material. Assim, o excesso de energia na interface modifica as nanopartículas, desta forma, compreender e controlar este sistema de interfaces torna-se importante na nanociência. Adicionar aditivos de sinterização, apresentou resultados significativos em relação a alta energia das nanopartículas [2].

Tanto a difusividade do magnésio, quanto o efeito estabilizador do aditivo pode ser avaliado se for possível a comparação do sistema com estas variáveis removidas propositadamente. A lixiviação química ácida é eficiente na solubilização de MgO e CaO [3], e por isso foi utilizada no estudo dos pós nanométricos no presente estudo.

2. Metodologia

O Aluminato de magnésio foi produzido via co-precipitação e dopado com 0,2%, 0,5%, 1% e 2% mol de CaO. Após passar por um processo de secagem á 80°C por 48 horas e classificado com auxílio de um pistilo e almofariz por uma peneira com abertura de 100 mesh, as amostras foram calcinadas a 10°C/min a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C por 5 horas. Os pós foram lixiviados com ácido nítrico sob agitação magnética por 1 hora, e secos a 75°C por 12 horas. A caracterização do pó foi realizada por difração de raios X (DRX) - Shimadzu XRD7000, área específica de superfície (BET) da Micromeritics GeminiVII e dilatometria da SETSYS Evolution 1600 Setaram Instrumentation, sinterizados até 1500°C. sob atmosfera de ar sintético.

2. Resultados e discussão

As amostras foram submetidas a difração de raios-X, apresentadas nas Figuras 1 e 2. A Figura 1 apresenta apenas as amostras dopadas com óxido de cálcio, enquanto a figura 2 apresenta o mesmo, entretanto após a lixiviação, ambas calcinadas a 700°C. Nenhuma das amostras apresentaram formação de segunda fase, em nenhuma das condições estudadas. Foi interessante observar que nas amostras lixiviadas o plano cristalino (422) ficou evidenciado em relação às amostras de partida. Provavelmente a lixiviação removeu parte do aditivo segregado neste plano preferencial, mas sem alteração significativa nos demais planos.

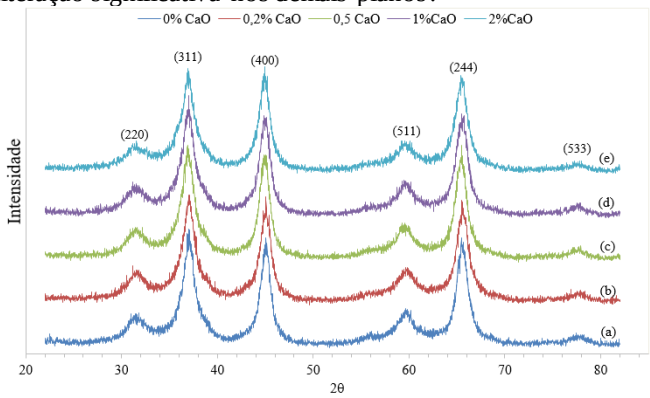

Figura 1: DRX das concentrações de CaO: (a) 0% (b) 0,2% (c) 0,5 (d) 1% (e) 2% calcinados a 700°C

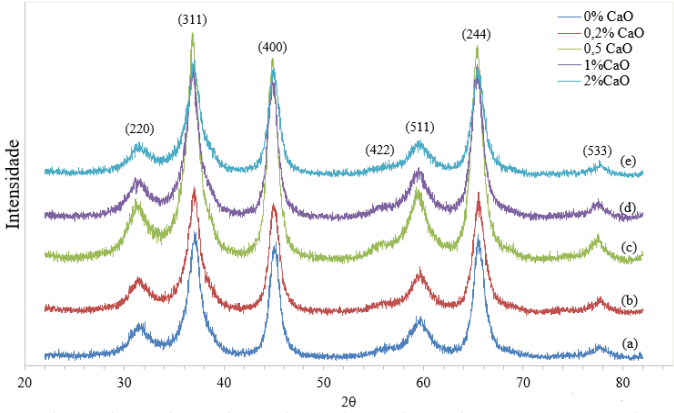

Figura 2: DRX das amostras **lixiviadas** nas concentrações de CaO: (a) 0% (b) 0,2% (c) 0,5 (d) 1% (e) 2% calcinados a 700°C

A partir das análises de DRX, foi possível calcular o tamanho de cristalito, segundo a equação de Scherrer (1), onde admitiu-se 0,94 para a constante geométrica K. β representa a largura à meia-altura da intensidade

máxima do plano (hkl), λ é o comprimento da radiação Cu-Kα (0,154nm), e θ o ângulo de difração [4].

$$D_{hkl} = \frac{\lambda . K}{\beta . \cos(\theta)} \quad (1)$$

Desta forma, a Figura 3 apresenta o tamanho de cristalito em função da temperatura, comparando as concentrações mínimas e máximas, onde se observa o efeito da introdução do aditivo que reduziu o crescimento dos cristalitos, possivelmente como consequência de o aditivo reduzir a energia total do sistema por redução da energia de superfície como efeito da segregação superficial[3].

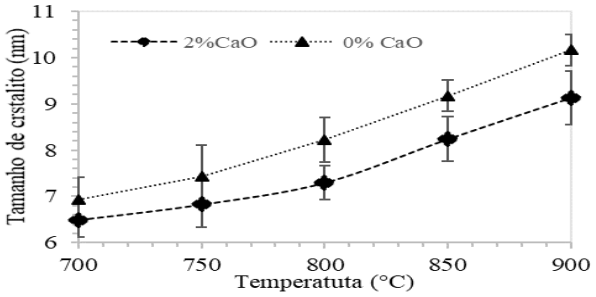

Figura 3: Tamanho de cristalito 2%CaO em função da temperatura de calcinação. Os tamanhos variaram entre 6 e 10 nm

As Figuras 4 e 5 apresentam a área específica de superfície, tanto para as amostras lixiviadas quanto para as amostras de partidas na temperatura de 700°C e 900°C de calcinação, respectivamente. Veja, que há uma redução na discrepância entre os valores de área das amostras lixiviadas comparadas com as amostras de partida. Pois, com o aumento da temperatura de calcinação, existe o aumento do tamanho de partícula, o que causa essa redução na variação, levando a um estado de equilíbrio.

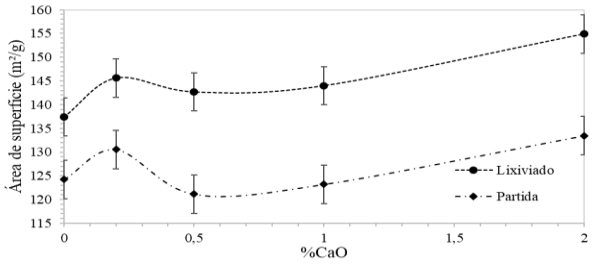

Figura 4: Área de superfície dos pós lixiviados calcinados a 700°C

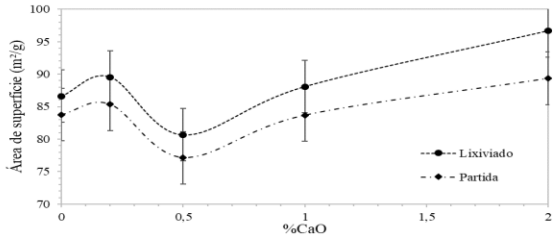

Figura 5: Área de superfície dos pós lixiviados calcinados a 900°C

Atingir o estado de equilíbrio é termodinamicamente favorável, o que também explica o fato das dilatometrias das amostras não apresentarem variações significativas. Independente da variável, seja a concentração de cálcio ou a lixiviação, todos os resultados resultaram na ordem de 20% de retração, apresentada na Figura 6.

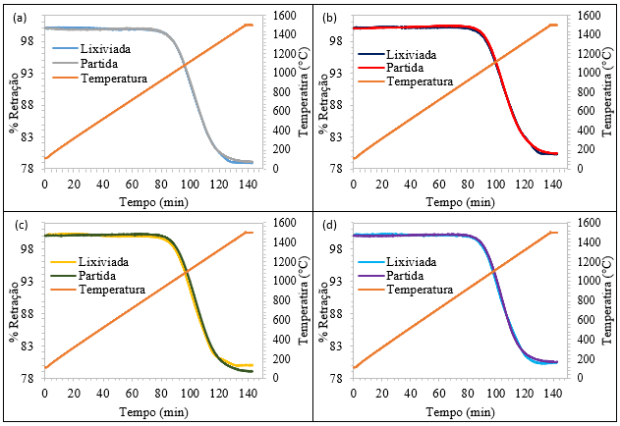

Figura 6: Dilatometria dos pós lixiviados e de partida das amostras (a) 0% CaO a 700°C (b) 0% CaO a 900°C (c) 1%CaO a 800°C (d) 2%CaO a 900°C

Entretanto, após a sinterização das amostras lixiviadas foi possível notar que estas ficaram mais translucidas em relação as amostras de partida, como mostra a figura 7. Então pode-se concluir que provavelmente houve uma mudança microestrutural nas amostras lixiviadas que não foram detectadas na retração linear analisadas por dilatometria. Esta redução de porosidade pode ser visualizada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura.

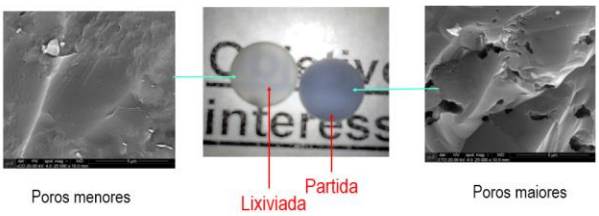

Figura 7: Amostras de MAS dopadas com 2% de Ca lixiviado e partida. Ambas pastilhas foram sinterizadas a 1500°C em dilatômetro.

4. Conclusões

A concentração 2%CaO reduziu o tamanho de cristalito. Não houve variações significativas na dilatometria independe da variável, seja concentração de cálcio, temperatura ou lixiviação. Entretanto as amostras lixiviadas apresentaram maior translucidez, justificada eventualmente por uma mudança na microestrutura, como consequência da lixiviação química.

5. Referências

[1] I. Ganesh. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications International Materials reviews, 58 (2), 63-112, 2013.

[2] T. Kim et. al., Effect of on the sintering of $MgAl_2O_4$, **Journal of Alloys and Compounds**, **587** (2014) 594-599

[3] GOUVÊA, D., Rosario, D. C., & Caliman, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO2 nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal Amercan**

[4] P. A. M. Vitor el at. Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_20_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. Ceramic, 62 (2016) 230-236

Agradecimentos

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