

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**SÍNTESE DO PÓ ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ VIA SAL FUNDIDO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS SINTERIZADAS**

TIAGO DE ABREU OLIVEIRA
00191683

ORIENTADOR:
SAULO ROCA BRAGANÇA

JUNHO 2019

“Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por ter me dado forças para chegar até aqui. Em especial, dedico este trabalho à minha mãe pelo apoio, paciência, dedicação, por ter me ensinado o valor do estudo desde a infância e, também, por ter sido a principal incentivadora de eu ingressar na UFRGS. Ao meu pai, às minhas irmãs e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida; aos meus amigos pelo incentivo e amizade. Também dedico este trabalho ao Panthro (*in memorian*) que sempre esteve comigo nas madrugadas, fazendo-me companhia, enquanto eu estudava para inúmeras provas. Obrigado pelos doze anos de amizade verdadeira”.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, pela amizade, pelo conhecimento transmitido, durante toda essa trajetória, pela compreensão, paciência, dedicação em me orientar na conclusão deste trabalho.

Em especial, ao M.Sc. Pedro Augusto Machado Vitor pela amizade, paciência e dedicação em me ajudar em toda parte experimental deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica do laboratório de cerâmicos (LACER) João Gustavo Mallmann, Dalvana Pereira Machado e Cassiano Rodrigues Américo pela amizade e ajuda prestada.

Por último, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por ter me proporcionado um ensino de excelência, mesmo diante de toda dificuldade enfrentada pelo ensino público brasileiro.

RESUMO

O espinélio aluminato de magnésio (MgAl_2O_4 - MA) é utilizado prioritariamente na indústria de refratários e cerâmicas avançadas. Atualmente, há várias técnicas de síntese, visto que não é encontrado como matéria-prima natural. A técnica de sais fundidos apresenta grande potencial para otimização e redução do custo energético na produção desse óxido.

Esse trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização do pó de espinélio MA, obtido através da síntese de sais fundidos, assim como, a caracterização de corpos de prova sinterizados. Para obtenção do pó de espinélio MA, os precursores Al_2O_3 , MgO e KCl , foram misturados de forma manual e levados ao forno para síntese a uma temperatura de 1300°C . Esse produto foi lavado com água deionizada e seco em estufa. As características físicas, tais como, fases presentes e granulometria foram avaliadas, respectivamente, pelas técnicas de difração de raios X e granulometria a laser. Para obtenção dos corpos de prova, o pó foi granulado com PVA 3% em massa, seguido de prensagem, em prensa hidráulica, e queima a 1600°C . Após sinterização, foram analisadas as propriedades químicas, físicas e mecânicas do espinélio MA, como composição química, densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, microestrutura (em MEV), dureza Vickers e tenacidade à fratura pelo método de Indentação (*Indentation Fracture*). Em relação à síntese do pó de espinélio MA, as análises mostraram que a técnica de sais fundidos é capaz de produzir o espinélio na temperatura de 1300°C utilizando o sal KCl , mas a reação não converte completamente os óxidos (Al_2O_3 e MgO) em MgAl_2O_4 , havendo sobra de Al_2O_3 . Em relação ao sinterizado, foi possível a sua obtenção a 1600°C , em que apresentou uma densidade aparente de $3,32 \text{ g/cm}^3$ (~93% do valor teórico), dureza de $1321,87 \text{ HV}$ (~84,14% do valor teórico) e tenacidade à fratura de $2,56 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (~ 121,9% do valor teórico).

Palavras-chaves: Espinélio, MgAl_2O_4 , refratários, sais fundidos, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Magnesium Aluminate spinel (MgAl_2O_4 – MA) is used primarily in the refractory industry and advance ceramics. Currently there are several techniques of synthesis, since it is not found as a natural raw material. The technique of molten salts presents great potential for optimization and reduction of the energy cost in the production of this oxide.

The objective of this work was to obtain and characterize the spinel powder MA, obtained through the synthesis of molten salts, as well as its characterization of sintered proof body. To obtain MA spinel powder, the precursors Al_2O_3 , MgO and KCl were mixed manually and baked for synthesis at a temperature of 1300 °C. The product was washed with deionized and dried in an oven. The physical characteristics, such as, present phases and granulometry were evaluated, respectively, by X-ray diffraction and laser diffraction techniques. To obtain the proof body, the powder was granulated with 3% PVA by mass, followed by pressing, in hydraulic press, and burning at 1600 °C. After sintering, the chemical, physical and mechanical properties of the MA spinel were analysed, such as chemical composition, apparent density, apparent porosity, water absorption, microstructure (from SEM), hardness Vickers and fracture toughness by the method Indentation Fracture. Regarding the synthesis of MA spinel powder, the analyzes showed that the molten salt technique is capable of producing the spinel at 1300 °C using the KCl salt, but the reaction does not completely convert Al_2O_3 to MgAl_2O_4 , with excess of Al_2O_3 . In relation to the sintering, it was possible to obtain it at 1600 °C, where it had an apparent density of 3,32 g/cm³ (~93% of the theoretical value), hardness of 1321,87 HV (~84.14% of the theoretical value) and fracture toughness of 2,56 MPa.m^{1/2} (~121.9% of the theoretical value).

Key words: Spinel, MgAl_2O_4 , refractory, molten salts, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	16
Figura 2 - Picos característicos do espinélio MA (SCHAIRE, FOSHAG, 1927).....	17
Figura 3 - Fluxograma SSF (adaptado de ZHANG, 2007).....	20
Figura 4 - MEV de uma Al_2O_3 como recebida (a), Pó final ZnAl_2O_4 produzido em KCl a 1100°C por 3 horas, seguido de lavagem (b); imagens do pó utilizando a microsonda (c), distribuição de elementos na partícula (d) (LI; ZHANG; LEE, 2007).....	21
Figura 5 - Micrografias de MEV de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), MA formado via LiCl a 1100°C por 3h de patamar (b) e MA formado via KCl a 1150°C por 3h de patamar (c). (JAYASEELAN et al., 2007).....	22
Figura 6 - DRX de amostras de espinélio produzidos em LiCl por 3 h em diferentes temperaturas (\square , espinélio; \bullet , alumina; \circ , MgO) (ZHANG <i>et al.</i> , 2006).....	23
Figura 7 - Resultados de dureza em relação ao tamanho de grão de um espinélio ($\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) translúcido com diferentes valores de n (número de mols de alumina).....	25
Figura 8 - Impressão do indentador Vickers.....	26
Figura 9 - Indentação Vickers em um grão pequeno (aprox. 50 μm de diâmetro) à esquerda e um grão grande (aprox. 300 μm de diâmetro) à direita (Adaptado de Sakai <i>et al.</i> , 1988).....	27
Figura 10 - K_{IC} x tamanho de grão, com a utilização de diferentes métodos de medida, de um espinélio MA, obtido comercialmente (Adaptado de Sakai <i>et al.</i> , 1988).....	27
Figura 11 - Distribuição granulométrica da Al_2O_3 , com D_p médio igual a 1,6 μm	28
Figura 12 - Distribuição granulométrica do MgO, com D_p médio igual a 6,82 μm	29
Figura 13 - DRX da Al_2O_3 utilizada, constatando a presença da fase alfa.....	29
Figura 14 - Fluxograma do processo da síntese e caracterização do pó de espinélio MA.....	31
Figura 15 - Fluxograma do processo de sinterização e caracterização do pó de espinélio MA.....	32

Figura 16 - Marca da indentação Vickers com a indicação do comprimento de trinca “c” (Adaptado de Enrique Rocha-Rangel, 2011).....	35
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MA com moagem manual (almofariz e pistilo).....	36
Figura 18 - Picos referentes as fases espinélio $MgAl_2O_4$, pontos pretos, e alumina, pontos azuis.....	36
Figura 19 - MEV da superfície do espinélio MA sinterizado. Marcações em vermelho indicam a ordem de grandeza do tamanho de grão, que fica na ordem de grandeza dos 10 μm	38
Figura 20 - MEV da superfície do espinélio MA sinterizado. Pode-se observar que houve uma sinterização superficial (coalescimentos dos grãos). É possível observar também a presença de poros.....	39
Figura 21 - MEV com uma visão panorâmica da superfície do espinélio MA sinterizado. Regiões em cinza escuro são grãos coalescidos.....	40
Figura 22 - MEV com uma visão panorâmica da superfície do espinélio MA sinterizado. Regiões em cinza escuro são grãos coalescidos. É possível também observar a presença de poros (pequenos pontos dentro dos grãos).....	40
Figura 23 - Micrografia obtida da microindentação Vickers da amostra 2 medida 1. Onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.....	45
Figura 24 - Micrografia obtida da microindentação Vickers da Amostra 3 medida 1. Onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.....	46
Figura 25 -Micrografia obtida da microindentação Vickers da amostra 3 medida 3. Onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.....	46
Figura 26 - Micrografia da microindentação Vickers da amostra 5 medida 3. Onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do espinélio MA (Adaptado do <i>Software Cambridge Engineering Selector (CES Edupack, 2013)</i>).....	16
Tabela 2 - Residual de componentes do sal remanescentes nos pós MA sintetizados em LiCl(A) e NaCl (B), respectivamente (m%) (ZHANG et al, 2006).....	20
Tabela 3 - Relação dos reagentes usados para a obtenção do espinélio MgAl ₂ O ₄ via sal fundido.....	30
Tabela 4 - Valores médios da DA, PA, AA e RLQ do espinélio MA sinterizado.....	37
Tabela 5 - Composição por FRX do pó sintetizado (espinélio MA).....	37
Tabela 6 - Valores dos comprimentos das indentações das amostras e suas respectivas durezas.....	41
Tabela 7 - Valores de dureza de todas amostras.....	42
Tabela 8 - Valores dos comprimentos das trincas das amostras e seus respectivos K _{IC}	43
Tabela 9 - Valores do K _{IC} de todas amostras.....	45

LISTA DE ABREVIações

SSF – Síntese via Sais Fundidos

MA – $MgAl_2O_4$

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

S/P – Razão de massa de sal por massa de precursores

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

DA - Densidade aparente

PA - Porosidade Aparente

RLQ - retração Linear de Queima

AA - Absorção de Água

EF - Eletrofusão

CMOS - Reação sólido-sólido

SCS - Síntese de Combustão em Solução

PVA - Polivinilacetato

HV - *Hardness Vickers*

HK - *Hardness Knoop*

IF - *Indentation Fracture*

IS - *Indentation Strength*

CNB - *Chevron Notch Beam*

SCF - *Surface Crack in Flexure*

SEPB - *Single Edge Precracked Beam*

SENB - *Single Edge Notched Beam*

SEVN - *Single Edge V-Notched Beam*

VIM - *Vickers Indentation Method*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 MATERIAIS REFRAATÓRIOS.....	15
3.2 ESPINÉLIO MgAl ₂ O ₄	15
3.2.1 Avaliação por DRX.....	17
3.2.2 Aplicações.....	17
3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO MgAl ₂ O ₄	18
3.3.1 Eletrofusão.....	18
3.3.2 CMOS - Reação sólido-sólido.....	18
3.3.3 Síntese por Combustão em solução	18
3.4 SÍNTESE VIA SAIS FUNDIDOS.....	19
3.4.1 Síntese a partir de metais alcalinos.....	20
3.4.2 Mecanismo de Reação.....	22
3.4.3 Temperatura.....	23
3.4.4 Tamanho de partículas, área superficial e formato.....	23
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	24
3.5.1 Dureza.....	24
3.5.2 Tenacidade à fratura (K _{1c}).....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS.....	28
4.2 MÉTODOS.....	30
4.2.1 Obtenção do pó de espinélio MgAl ₂ O ₄ via sal fundido.....	30
4.2.1.1 Caracterização do pó obtido.....	31
4.2.1.1.1 Granulometria.....	31
4.2.1.1.2 Fases presentes.....	31
4.2.2 Síntese do espinélio MA como sinterizado.....	31
4.2.2.1 Caracterização do espinélio MA sinterizado.....	32
4.2.2.1.1 Densidade aparente.....	32
4.2.2.1.2 Porosidade aparente.....	33
4.2.2.1.3 Absorção de água.....	33
4.2.2.1.4 Retração linear de queima.....	33
4.2.2.1.5 Composição química.....	33
4.2.2.1.6 Microestrutura.....	?
4.2.2.1.7 Dureza.....	34
4.2.2.1.8 Tenacidade à fratura.....	34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Granulometria do pó sintetizado.....	35
5.2 Fases presentes do pó sintetizado.....	36
5.3 Densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear de queima dos corpos de prova (Cps) do espinélio MA sinterizado.....	37
5.4 Composição química do espinélio MA sinterizado.....	37
5.5 Microestrutura do espinélio MA sinterizado.....	38
5.6 Dureza do espinélio MA sinterizado.....	41
5.7 Tenacidade à fratura do espinélio MA sinterizado.....	43
6. CONCLUSÃO	47
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa em refratários nos últimos anos resultou no desenvolvimento de materiais de melhor qualidade, propiciando uma considerável economia no consumo desse bem. Isso refletiu diretamente na diminuição nos custos de produção do aço, por exemplo. Embora, intrinsecamente, materiais de maior desenvolvimento tecnológico sejam de custo mais elevado, as vantagens em termos de qualidade de processo, diminuição de paradas de manutenção, economia de transporte, tempo de instalação, custo do produto final, entre outros, são inquestionáveis (Da Silva, 2016).

Recentemente, o espinélio aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$ - MA) recebeu grande atenção da academia e do setor industrial devido à sua melhor combinação de várias propriedades importantes, como alto ponto de fusão (2135 °C), alta dureza Vickers (16 GPa), densidade relativamente baixa (3,58 g/cm³), alta resistência mecânica à flexão tanto em temperatura ambiente (135–216 MPa) quanto em temperaturas elevadas (120–205 MPa a 1300 °C), alta resistência a ataques químicos, alta resistividade elétrica, relativamente baixo coeficiente de expansão térmica ($9,6 \cdot 10^{-6}$. 1/°C entre 30 e 1400 °C), alta resistência ao choque térmico, etc. Além disso, o espinélio MA não reage com SiO₂ até 1735 °C, com MgO ou CaO até 2000 °C, com Al₂O₃ até 1925 °C e, exceto metais alcalino-terrosos, pode estar em contato com todos os outros metais. O espinélio MA policristalino totalmente denso é opticamente transparente, bem como nas regiões do infravermelho de 3–5 μm, dado que o tamanho do grão é muito inferior ao comprimento de onda da luz incidente. Como permite maior espessura que a alumina sem perder suas propriedades ópticas de transparência, ele tem sido usado para aplicações de engenharia óptica, como sistemas de janelas blindadas, janelas de laser de alta energia e blindagem leve. Atualmente, o espinélio MA substitui as cerâmicas tradicionais de alumina, safira, AlON, ZnS e niobato de lantânio em aplicações que requerem transmissão de luz na faixa de comprimento de onda de 2-5,5 μm. Devido à sua natureza básica, o espinélio MA poroso, tanto na forma de *bulk* quanto na de um filme fino, mostrou potencial como sendo um sensor eletrônico de umidade (Ganesh, 2013).

Suas propriedades de baixa constante dielétrica ($\epsilon=8$) e tangente de baixa perda ($\tan \delta=4 \times 10^{-4}$), bem como a combinação próxima de sua estrutura de estrutura de íon de oxigênio com Si e com vários outros sistemas de óxidos importantes, tornaram o espinélio MA um material atrativo para dispositivos eletrônicos integrados (Ganesh, 2013).

Dado o seu elevado ponto de fusão e alta inércia química, o espinélio MA tem sido empregado para substituir refratários tradicionais à base de cromita em fornos rotativos de cimento e painéis de aço, já que estes refratários contêm cromo tóxico (Cr VI), que criam riscos ambientais e à saúde.

Filmes finos de espinélio MA exibem um grande potencial na utilização em revestimentos de barreira térmica (*TBCs*) para as lâminas e palhetas nos componentes das turbinas a gás. Além disso, o espinélio MA também tem sido empregado como um material alternativo para substituir o ânodo de carbono convencional em células eletrolíticas de alumínio. Sua baixa acidez e boa

estabilidade térmica fizeram do espinélio MA um excelente catalisador para oxidação de SO_2 a SO_3 e nas áreas do meio ambiente, no processamento de petróleo e na produção de produtos químicos finos (Ganesh, 2013).

Dentre as etapas para sua produção e utilização, a síntese do espinélio é muito discutida, devido às altas temperaturas empregadas no processo de reação em estado sólido das matérias-primas (alumina e magnésia). No entanto, várias técnicas de síntese são capazes de produzir o espinélio com vários graus de pureza em diversas distribuição de tamanho de partículas, em temperaturas inferiores ao processo convencional (Da Silva, 2016).

A técnica de produção via sais fundidos é utilizada essencialmente para produção de óxidos complexos e apresenta excelentes resultados para a produção do espinélio MA. Vários trabalhos mostraram as principais variáveis desse processo e as implicações nos produtos formados, entre elas: temperatura de reação, granulometria dos precursores, fases dos precursores (compostos à base de magnésia e alumina), tipo de sal (com destaque para os cloretos e sulfatos de baixa temperatura de fusão) e sua proporção na reação, mecanismos e cinética de reação (Zhang, 2007; Kimura, 2011).

O presente trabalho teve como objetivo de estudar, inicialmente, a técnica de síntese em sais fundidos (Molten Salt Synthesis), conforme a metodologia empregada por R. S. da Silva (Da Silva, 2016). Em uma segunda etapa, procurou-se avaliar a produção de corpos de prova por meio da conformação por prensagem e queima em forno laboratorial. Finaliza-se com a caracterização das propriedades mecânicas das peças sinterizadas, como a dureza Vickers e tenacidade à fratura (K_{Ic}); bem com a análise da microestrutura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal foi a obtenção e caracterização do pó de espinélio MA, obtido através da síntese de sais fundidos, e a caracterização das propriedades mecânicas e microestruturais das peças após conformação e sinterização.

2.2 Objetivos específicos

A fim de alcançar o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar o pó de espinélio a partir da síntese de sais fundidos, conforme a rota proposta pelo autor Da Silva (2016) em sua dissertação de mestrado;
- Avaliar as características físicas do pó de espinélio MA, como a granulometria e as fases presentes;
- Sinterizar o pó de espinélio MA com os parâmetros propostos pelo autor Deng *et al.* (2016);
- Avaliar as propriedades tecnológicas do espinélio MA sinterizado, tais como, a densidade aparente, a porosidade aparente, a absorção de água, a retração linear de queima, resistência mecânica e caracterização microestrutural;
- Avaliar as propriedades mecânicas do espinélio MA sinterizado, como a dureza Vickers e a tenacidade à fratura, pelo método da indentação (*Indentation Fracture*).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Refratários, por definição, são materiais resistentes ao calor e expostos a diferentes graus de tensões e deformações mecânicas e térmicas, corrosão/erosão de sólidos, líquidos e gases, difusão de gases e abrasão mecânica em várias temperaturas. Eles são basicamente utilizados (70%) na indústria base de metais (Zhang; Lee, 2004).

Os principais refratários representativos de óxidos são com os elementos Mg, Si, Al, Ca, Zr, Cr e suas combinações, enquanto os não óxidos são C, Si, B e N. Os formatos de aplicações de refratários podem ser vários: conformados, não-conformados e de formatos especiais (funcionais) (Eschner; Papp; Routschka, 2005).

Os principais sistemas de refratários são: sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cerca de 50% dos moldados e não moldados); básicos (MgO, MgCO_3 , CaO, C, MA) e especiais (Eschner; Papp; Routschka, 2005).

Em um mercado mundial competitivo e integrado, é necessário um profundo conhecimento de refratários, para sua correta aplicação, como forma de reduzir os custos associados, garantindo também maior vida útil dos mesmos em operação (Bragança, 2012).

3.2 ESPINÉLIO MgAl_2O_4 E SUAS PROPRIEDADES

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. Destacam-se industrialmente nessa classe os aluminatos (e.g MgAl_2O_4), as ferritas (e.g MgFe_2O_4) e as cromitas (e.g MgCr_2O_4). O espinélio aluminato de magnésio (MA) é um importante constituinte dos materiais refratários baseados em magnésia. Não há depósitos naturais de MgAl_2O_4 comercialmente exploráveis, que é normalmente obtido por reação de misturas de óxidos de magnésio e alumínio. A composição estequiométrica teórica do espinélio MA é 71,68% Al_2O_3 e 28,32% MgO em peso. Ele apresenta propriedades relevantes tais como alto ponto de fusão (2135°C), ver Figura 1, alta resistência ao ataque químico (corrosão em escórias), elevada resistência mecânica (à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas), alta resistência ao choque térmico e baixa expansão térmica. Em outros campos de aplicação, destaca-se ainda as boas propriedades catalíticas, baixa constante dielétrica e excelentes propriedades ópticas. (Lima, 2007; Zhang; Lee, 2004; Zhang *et al.*, 2006). A Tabela 1 mostra as propriedades do espinélio MA.

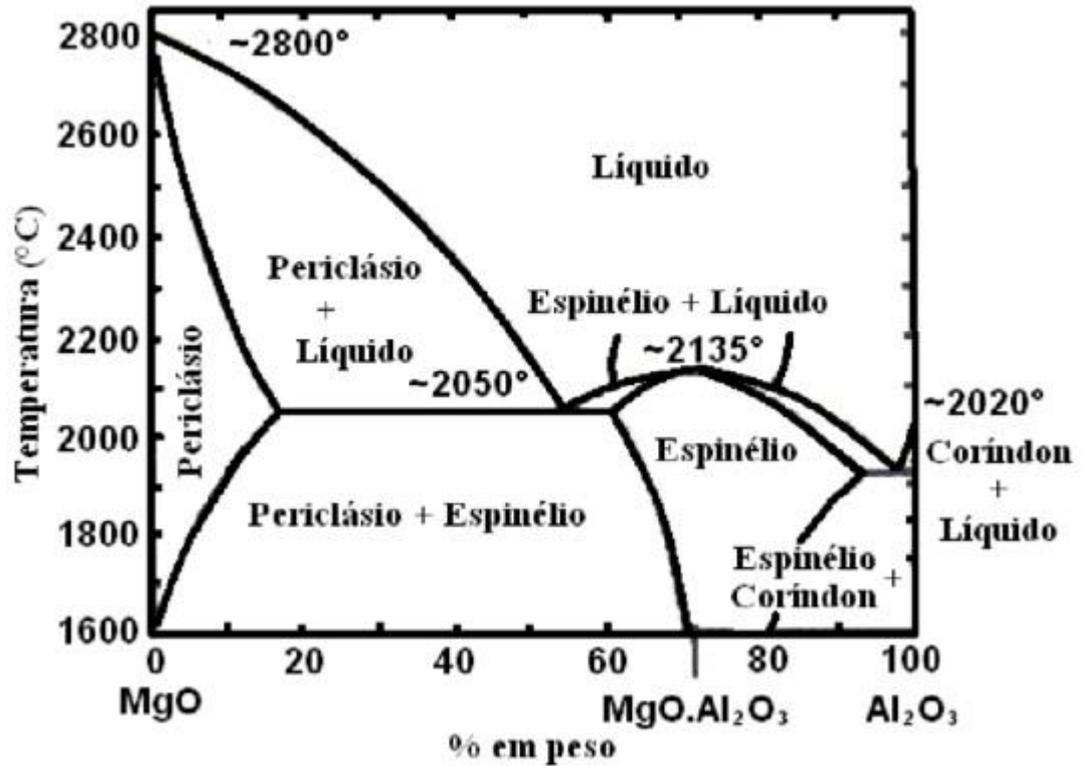


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Tabela 1 - Propriedades do espinélio MA (Adaptado do *Software Cambridge Engineering Selector (CES Edupack, 2013)*).

Propriedade	Faixa
Densidade	3,57 - 3,72 g/cm^3
Ponto de fusão	2135 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura máxima de serviço	1910 - 1990 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura mínima de serviço	-273 $^{\circ}\text{C}$
Condutividade térmica	13 - 17 $\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$
Módulo de Young	254 - 267 GPa
Coefficiente de Poisson	0,28 - 0,29
Dureza Vickers	1570 - 1730 HV
Tenacidade à fratura	1,9 - 2,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
Constante Dielétrica	8 - 10
Índice de Refração	1,7 - 1,74
Transparência	Opaco

3.2.1 Avaliação por DRX

O espinélio apresenta picos de DRX bem definidos, conforme a Figura 2, os quais facilitam a sua identificação.

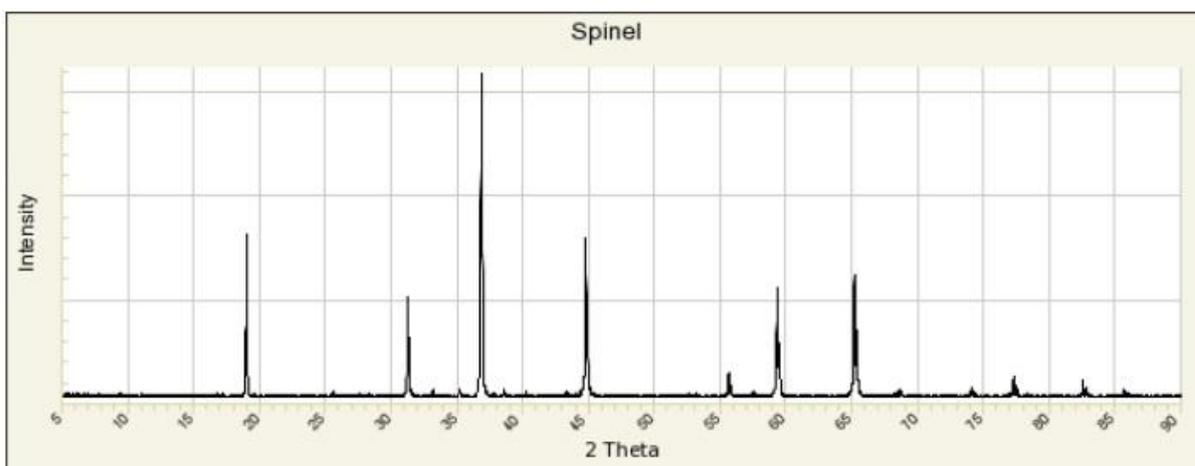


Figura 2 - Picos característicos do espinélio MA (Schaire, Foshag, 1927).

3.2.2 Aplicações

A utilização de concretos refratários contendo espinélio MA no setor siderúrgico tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido às excelentes propriedades termomecânicas, anti-corrosivas e refratárias associadas a esta fase, propiciando sua aplicação como revestimento de painéis de refino de aço secundário (Simonin *et al.*, 2002), fornos rotativos de cimento, fornos de indução a vácuo, distribuidores de lingotamento contínuo, válvulas para desgaseificadores e lanças, indústria de vidros, etc. (Ganesh *et al.*, 2002).

Espinélios de alta alumina são normalmente empregados como concretos refratários de baixo cimento. Devido a seu parâmetro de rede expandido, ele é capaz de absorver FeO e, conseqüentemente, retardar a infiltração por escórias (misturas de corundum-espinélio) para a linha de metal em painéis de aço (Da Silva, 2016).

Magnésia-espinélio é utilizado em tijolos para a indústria de cal e cimento, devido a sua alta refratariedade e alta resistência a compostos ricos em CaO. Contudo, para escórias de basicidade superior a 2 (CaO/SiO_2 razão > 1,86), ele não é termodinamicamente resistente a temperaturas superiores a 1372°C. O espinélio apresenta boa resistência a sais de alcalinos e sais de alcalinos terrosos até aproximadamente 1500°C.

A formação do espinélio *in situ* em temperaturas elevadas, em concretos aluminosos, se dá pela adição de MgO. A distribuição granulométrica do MgO no concreto aluminoso afeta principalmente: porosidade final do concreto; distribuição dos tamanhos dos poros; formação de microtrincas, devido à expansão térmica gerada pela formação do espinélio; e a formação do hexa-aluminato de cálcio, utilizado como cimento (Cintra *et al.*, 2010). A aplicação do espinélio diretamente na

matéria-prima do concreto pode reduzir estes efeitos de microtrincas (Zhang; Lee, 2004).

O espinélio em escala nanométrica é recomendável para refinar a microestrutura dos refratários e aumentar sua performance (Bragança, 2014).

3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$

3.3.1 Eletrofusão

A eletrofusão (EF) é também usada para sintetizar espinélio, a partir de magnésia natural e alumina calcinada, fundidas em um forno a arco elétrico a uma temperatura acima do ponto de fusão da mistura. MgO e Al_2O_3 reagem um com o outro para formar o espinélio no estado fundido. Depois da reação, o produto fundido é resfriado para solidificar. Por moagem, obtém-se a granulometria desejada. A reação de formação do espinélio por EF é mais completa do que pela reação sólido-sólido (CMOS), e o espinélio é sintetizado normalmente mais puro e homogêneo do que por CMOS devido à volatilização das impurezas. No entanto, os pós de espinélio preparados por EF tem menor reatividade superficial do que por CMOS, sendo necessárias altas temperaturas para densificar o produto final. Outro problema com esta técnica é que temperaturas muito altas ($2200^{\circ}C$) são necessárias, afetando seu custo (Zhang; Lee, 2004).

3.3.2 CMOS - Reação do sólido-sólido

Nesta técnica, o pó de MgO e Al_2O_3 (ou seus precursores: óxidos, hidróxidos e carbonatos) são misturados e prensado em pellets ou outros formatos e então aquecidos até altas temperaturas. Após isso o material é trabalhado para atingir sua aplicação moagem, etc. A reação depende principalmente da difusão na camada de contato entre os dois óxidos MgO e Al_2O_3 . A partir da criação de uma camada de MA, o processo torna-se mais lento, dependendo da difusão do íon Mg^{+2} na camada MA- Al_2O_3 e da difusão do íon Al^{+3} na camada MA- MgO , preservando a neutralidade $3Mg^{+2}:2Al^{+3}$. Os íons Mg^{+2} e Al^{+3} difundem vagarosamente, o que explica esta difusão mais lenta. A presença de defeitos e o aporte térmico auxiliam muito a técnica. O meio em que a difusão ocorre também é importante, se houver fases gás ou líquido assistindo o processo, a difusão aumenta. (ZHANG; LEE, 2004)

3.3.3 Síntese por Combustão em solução

Este processo é utilizado para produção de pós nanocristalinos, ele faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, entre outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível. O pó produzido pode ser de fase única, mas normalmente é uma mistura de produtos e

subprodutos, que necessita ser calcinada para obtenção de 100% do pó. (Lima, 2007; Ganesh *et al.*, 2002)

A técnica de síntese por combustão foi comparada com a técnica de produção via sais fundidos, foi possível a obtenção do espinélio MA nanoestruturado através dos dois métodos analisados. A rota de combustão por solução apresentou pureza superior à rota sais fundidos, que por sua vez apresentou picos de outra fase (coríndon) provavelmente pela conversão incompleta em espinélio. Porém, a rota de sais fundidos apresentou um maior grau de cristalinidade e de sinterização primária devido a sua maior temperatura de calcinação (Vitor *et al.*, 2015).

A síntese por combustão em solução apresenta partículas (agregados e aglomerados) menores (diâmetro médio de 8,21 μ m) que via sais fundidos (13,74 μ m), justificado pela análise da área superficial, onde SCS apresentou 17,476m²/g e a rota SSF 2,023m²/g (Vitor *et al.*, 2015).

A morfologia do pó via SCS constitui de agregados e aglomerados micrométricos e irregulares, além de vazios supostamente em consequência do volume de gases gerados. Similar, às partículas sintetizadas via SSF apresentaram maior sinterização inicial em função de melhores condições de difusão, em razão das maiores temperaturas de síntese (Vitor *et al.*, 2015).

A análise do tamanho de cristalito apresentou resultados aproximados para as duas rotas, diâmetro médio de cristalito de 35 nm por via SCS e 42nm via SSF, confirmando a natureza nanométrica dos pós sintetizados (Vitor *et al.*, 2015).

3.4 SÍNTESE VIA SAIS FUNDIDOS

A síntese via sais fundidos (SSF) é uma modificação do método de metalurgia do pó. Sais com baixo ponto são adicionados a reagentes e aquecidos acima do ponto de fusão do sal. O sal fundido age como solvente e a reação ocorre por difusão.

Sais de baixo ponto de fusão foram utilizados como aditivos durante muitos anos para acelerar as taxas de reações de estado sólido. Como aditivo o sal representa pequenas frações do peso total, enquanto a técnica de sais fundidos utiliza grandes quantidades de sal para controlar as características dos pós. Neste sentido a técnica varia em relação ao método de fluxo, que somente utiliza sais para acelerar a taxa de reação (Kimura, 2011).

Os sais típicos de serem utilizados são os cloretos e os sulfatos. Em vários casos, utilizam-se os eutéticos de sais. Em muitos casos, a reação ocorre com a presença das partículas no estado sólido, o que difere das técnicas de precipitação de uma fase líquida homogênea.

A técnica é utilizada para produção de sais complexos. Da mesma forma que a técnica de metalurgia do pó já é projetada para produzir maiores quantidades de materiais, esta técnica também facilmente pode mudar de escala de produção (Da Silva, 2016).

A Figura 3 mostra o fluxo da técnica de síntese em sais fundidos utilizada para a produção dos pós MA:

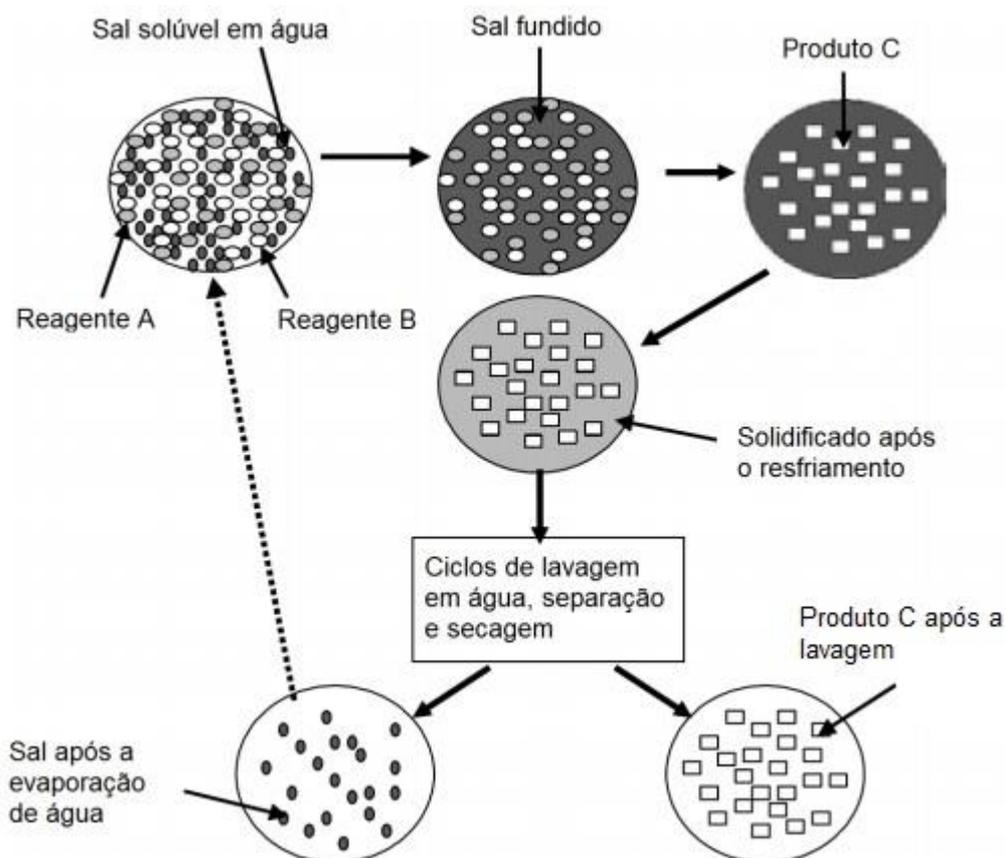


Figura 3 - Fluxograma SSF (adaptado de ZHANG, 2007).

Os sais utilizados apresentam elementos com impactos deletérios a composição de refratários, contudo, foram apresentados estudos comprovando que a pureza do produto final depende exclusivamente do nível de lavagem dos pós. A Tabela 2 mostra o residual destes elementos no produto final.

Tabela 2 - Residual de componentes do sal remanescentes nos pós MA sintetizados em LiCl(A) e NaCl (B), respectivamente (m%). (ZHANG et al, 2006)

	Amostra A	Amostra B	Método de Análise
Li	0,39	-	ICP-AES
Cl	0,12	0,07	FRX
Na ₂ O	-	0,05	FRX

3.4.1 Síntese a partir de cloretos de metais alcalinos

Li *et al.* obteve o ZnAl_2O_4 em fase única na temperatura de 1000°C para o sal LiCl e a 1050°C para os sais KCl e NaCl , utilizando a proporção estequiométrica dos óxidos ZnO e Al_2O_3 , e uma relação S/P=4, com patamar de temperatura de 3 horas e posterior lavagem em água. A Figura 4 mostra a alumina precursora, o ZnAl_2O_4 formado e uma distribuição dos elementos em uma das partículas, mostrando o mecanismo template, com o íon Zn migrando para a partícula de Al_2O_3 , formando o espinélio ZnAl_2O_4 (Li; Zhang; Lee, 2007).

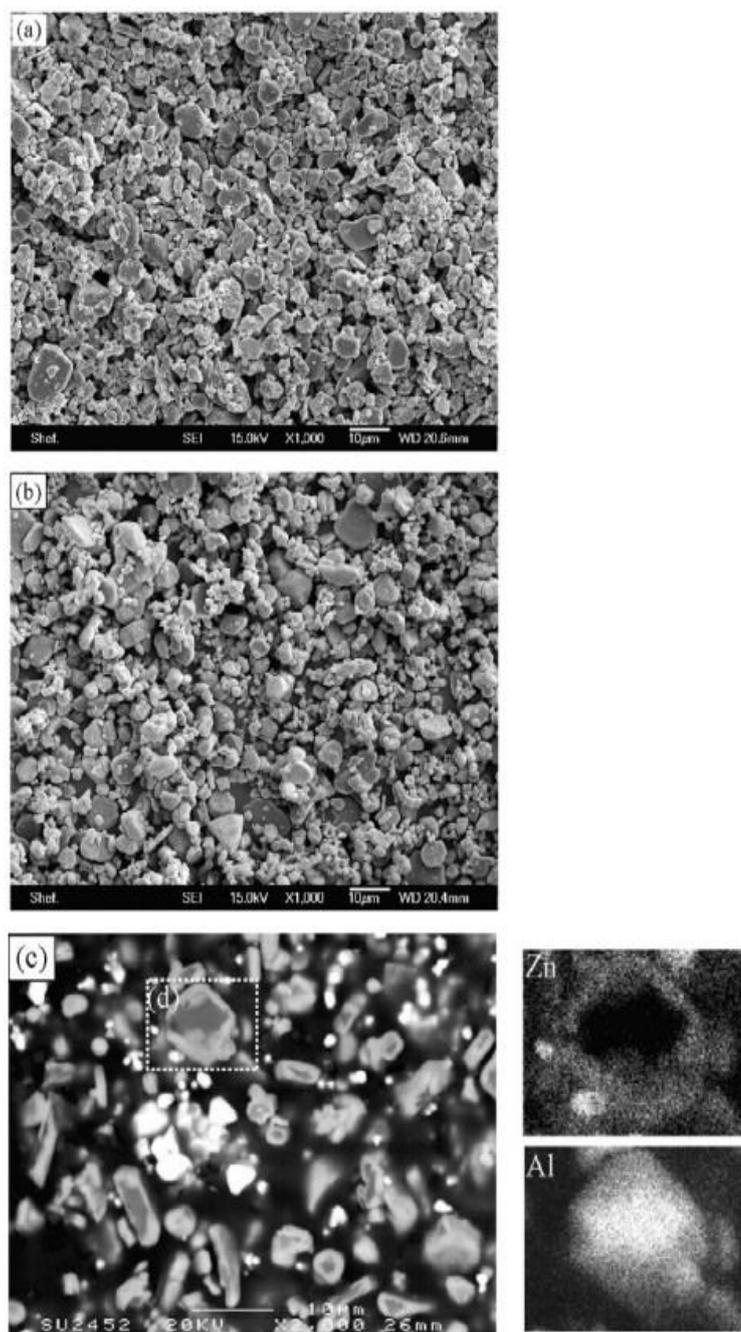


Figura 4 - MEV de uma Al_2O_3 como recebida (a), Pó final ZnAl_2O_4 produzido em KCl a 1100°C por 3 horas, seguido de lavagem (b); imagens do pó utilizando a microsonda (c), distribuição de elementos na partícula (d) (Li; Zhang; Lee, 2007).

3.4.2 Mecanismo de Reação

O mecanismo de formação do MA via sais fundidos é chamado “*template*” quando o produto formado tem o mesmo formato das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizadas como precursores, como se fosse um modelo para o crescimento do cristal.

Neste mecanismo, ambos reagentes são pouco solúveis. O reagente mais solúvel é solubilizado pelo sal e através da superfície da partícula do reagente menos solúvel, difunde-se formando o produto. No início, a difusão é rápida, contudo após a formação da camada de produto a taxa de reação decai e depende fundamentalmente da velocidade mais lenta de difusão de um dos elementos através desta camada de produto. A evidência principal deste mecanismo é o formato final de partícula e a distribuição de formato de partículas que é similar à do reagente menos solúvel (Da Silva, 2016)

A Figura 5 mostra placas de Al_2O_3 antes e depois da síntese em sais fundidos, mostrando que o espinélio cresce a partir do “*template*” da estrutura da alumina.

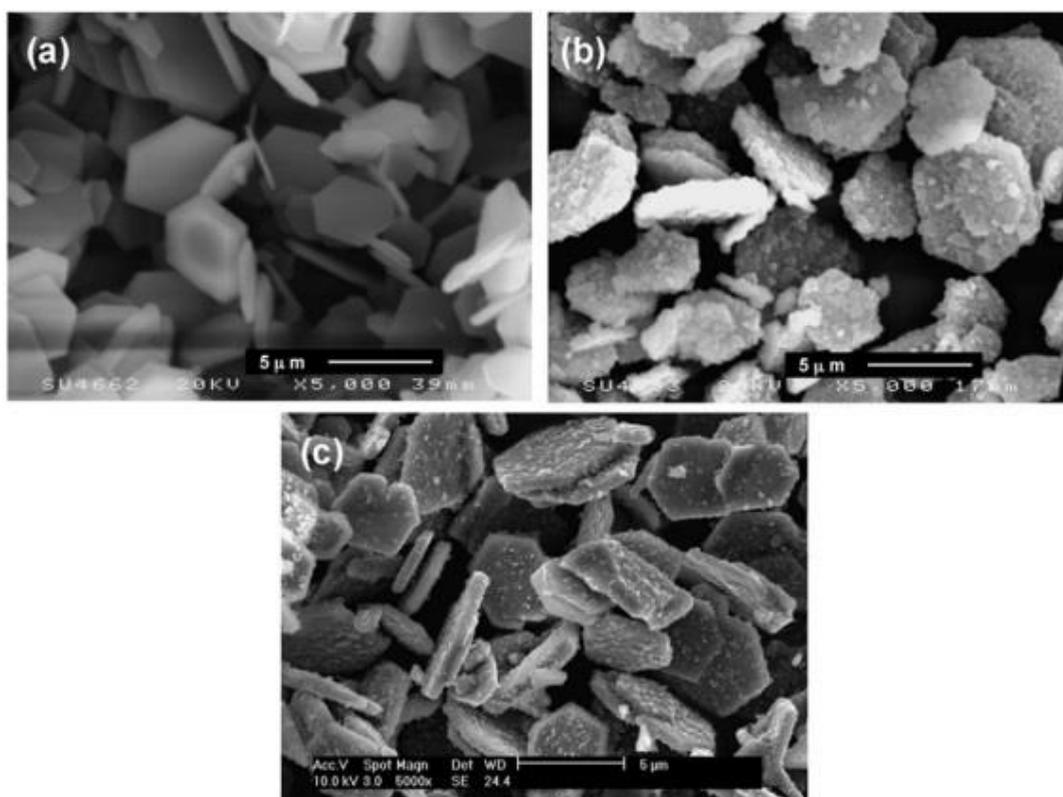


Figura 5 - Micrografias de MEV de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), MA formado via LiCl a 1100°C por 3h de patamar (b) e MA formado via KCl a 1150°C por 3h de patamar (c) (JAYASEELAN *et al.*, 2007).

3.4.3 Temperatura

A SSF é dependente da temperatura, visto que a etapa crítica é a difusão dos cátions nas estruturas atômicas para formação dos produtos, sendo o coeficiente de difusão exponencial da temperatura. O aumento de temperatura é vantajoso para a formação dos produtos, contudo o tipo de sal influencia diretamente na formação o produto. A Figura 6 mostra a formação completa de espinélio para sal LiCl a partir de 1100°C, enquanto em temperaturas inferiores as fases encontradas no produto foram distintas, com a presença de Al_2O_3 .

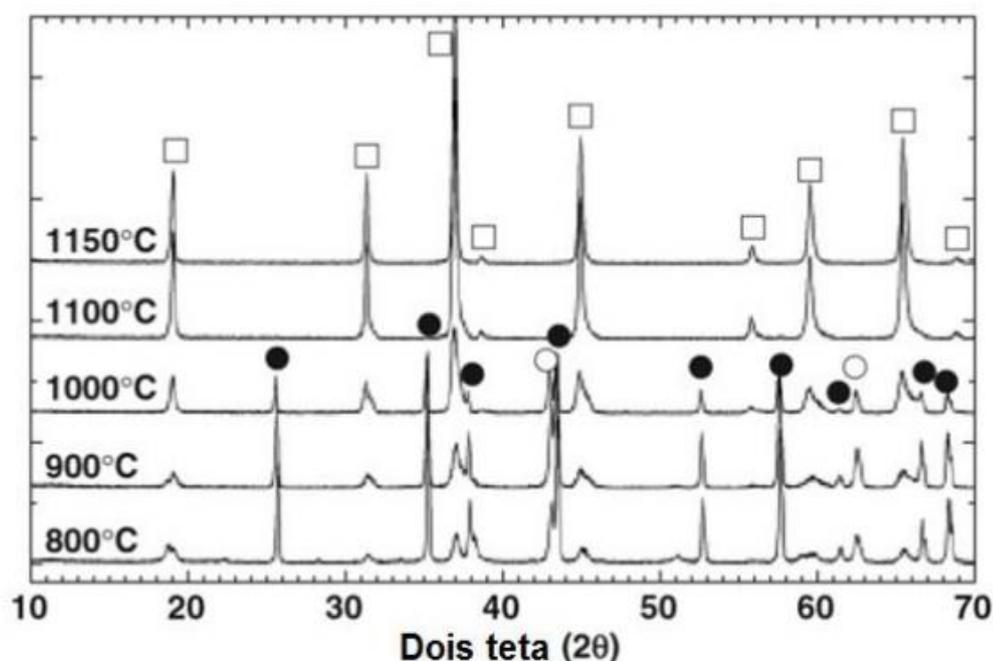


Figura 6 - DRX de amostras de espinélio produzidos em LiCl por 3 h em diferentes temperaturas (\square , espinélio; \bullet , alumina; \circ , MgO) (Zhang *et al.*, 2006)

3.4.4 Tamanho de partículas, área superficial e formato

O mecanismo *template* mantém o formato da partícula pouco solúvel de menor solubilidade no sal da reação, desta forma, o tamanho de partícula afeta diretamente a velocidade da reação, visto que quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial entre o sal líquido e as partículas (Zhang, 2007).

A literatura relata que a diminuição do tamanho de partícula de Al_2O_3 de 10 μm para 5 μm provoca uma redução de 500°C para a formação do espinélio MA em LiCl (Zhang, 2007).

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.5.1 Dureza

A dureza é um parâmetro normalmente utilizado para avaliar a resistência da superfície do material à deformação plástica causada pela penetração de um outro material de maior dureza. Não é uma propriedade intrínseca do material definida em termos de massa, tamanho ou tempo. O valor obtido para a dureza de um corpo é geralmente em função do processo de análise dessa propriedade e seu valor auxilia na caracterização da resistência à deformação, densificação e fratura do material (Quinn, 2016).

A dureza de cerâmicos é geralmente mensurada através de máquinas de microindentação com indentadores de diamante Knoop ou Vickers. Esses ensaios têm como resultados marcas cujas diagonais são medidas com o auxílio de microscópio óptico (Gharagozlou, 2016; Mathers, 2016).

Indentações feitas com cargas baixas acabam trazendo problemas como a dependência do tamanho da indentação em relação à carga aplicada e às incertezas originadas pelo pequeno tamanho das diagonais da indentação (Nastic *et al.*, 2015; Gong *et al.*, 2002).

Indentações feitas a altas cargas podem gerar excesso de formação de trincas e remoção de lascas das peças. O efeito do tamanho da indentação, em que ocorre um decréscimo da dureza com o aumento da carga aplicada, pode ser observado tanto no método Vickers quanto Knoop. Uma constante, ou seja, uma não dependência da carga aplicada com o tamanho da indentação é observada em cargas entre 5 a 100 N, dependendo do material cerâmico (Fabijanić, *et al.*, 2016).

A Figura 7, resultado do trabalho do autor Krell *et al.* mostra a dependência da dureza em relação ao tamanho de grão de um espinélio translúcido ($MgO.nAl_2O_3$) com diferentes valores de n (número de mols de alumina). Onde: $HV1$ corresponde a dureza Vickers com carga aplicada de 1kg.f; $HV10$ corresponde a dureza Vickers com uma carga aplicada de 10 kg.f; $HK1$ corresponde a dureza Knoop com carga aplicada de 1 kg.f.

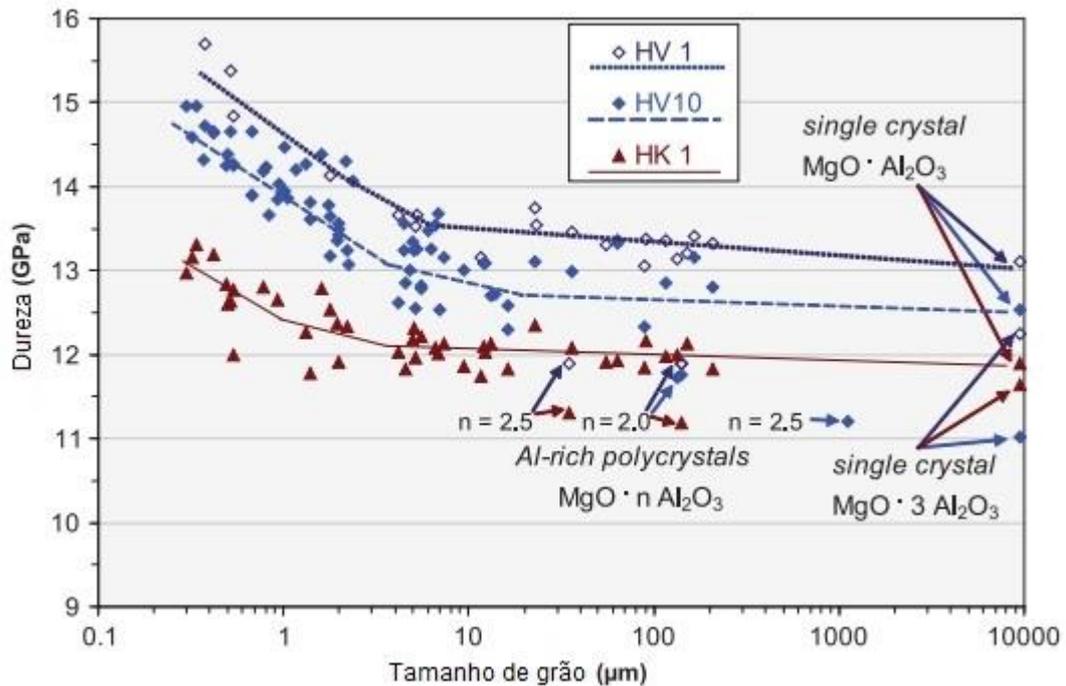


Figura 7 - Resultados de dureza em relação ao tamanho de grão de um espinélio ($\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) translúcido com diferentes valores de n (número de mols de alumina).

Ensaio de Dureza Vickers

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga, conforme a Figura 8.

O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) em kgf pela área de impressão (A) em mm^2 deixada no corpo ensaiado. A equação abaixo mostra essa relação.

$$\text{HV} = F/A$$

Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada (A), utilizando a fórmula:

$$A = d^2/2 \cdot \text{sen}(136^\circ/2)$$

Onde a diagonal “d” corresponde à diagonal média, ou seja:

$$d = (d_1 + d_2)/2 \text{ (mm)}$$

Voltando à fórmula para cálculo da HV, e substituindo A pela fórmula acima, temos:

$$\text{HV} = 1,8544 \cdot F/d^2 \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

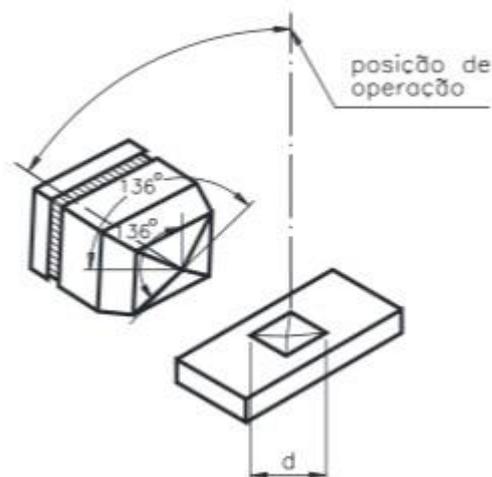


Figura 8 - Impressão do indentedor Vickers.

3.5.2 Tenacidade à fratura

Tenacidade à fratura pode ser definida como a resistência à propagação de trincas em um corpo, sendo, por este motivo, de extrema relevância para materiais de fins estruturais. Dada a importância dessa propriedade para materiais cerâmicos, várias técnicas foram desenvolvidas a fim de mensurar a tenacidade à fratura (K_{IC}). As técnicas de medida de K_{IC} baseiam-se em macroentalhes e microfalhas (Arab *et al.*, 2015).

A tenacidade à fratura é uma característica importante das cerâmicas, que mede a resistência ao início de propagação de trincas. Entretanto, a medida dessa propriedade é ainda motivo de discussões e controvérsias, existindo vários métodos para a sua determinação, uns padronizados e outros não, além de diferentes equações para seu cálculo. Os principais métodos para a determinação da tenacidade à fratura são: *IF* (*Indentation Fracture*), *IS* (*Indentation Strength*), *CNB* (*Chevron Notch Beam*), *SCF* (*Surface Crack in Flexure*), *SEPB* (*Single Edge Precracked Beam*), *SENB* (*Single Edge Notched Beam*), *SEVNB* (*Single Edge V-Notched Beam*) (Ribeiro *et al.*, 2013).

O trabalho de Sakai *et al.* investigou o valor de K_{IC} com o efeito do tamanho de grão, de um espinélio MA (policristalino e transparente), obtido comercialmente, utilizando dentre as quatro técnicas supracitadas, o método de microfalhas por microindentação Vickers, o qual é conhecido pela sigla *VIM* (*Vickers Indentation Method*). A micrografia obtida da indentação pode ser vista na Figura 9. O resultado do valor do K_{IC} x tamanho de grão pode ser visto na Figura 10. Por meio desta, o autor concluiu que o K_{IC} (*VIM*) decai com o aumento do tamanho de grão.

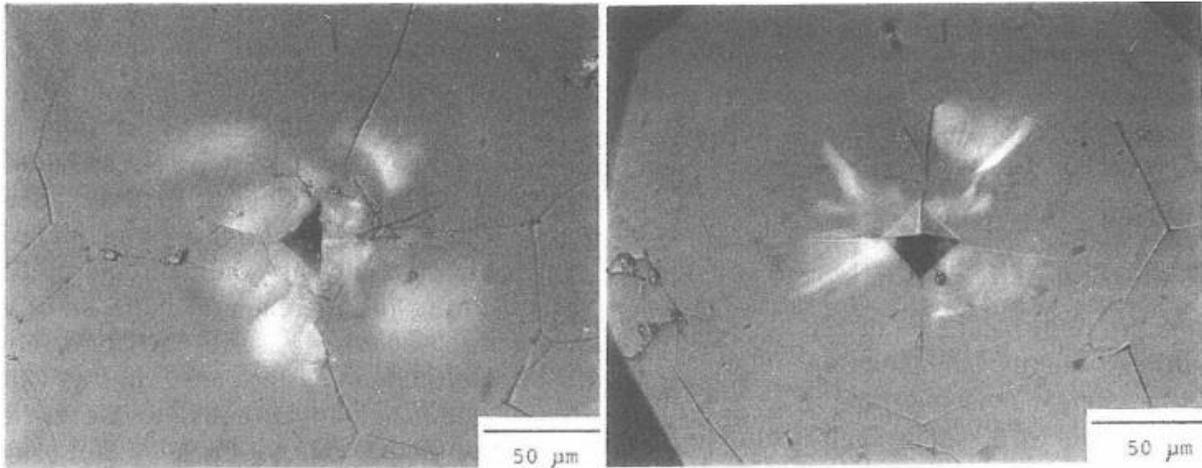


Figura 9 - Indentação Vickers em um grão pequeno (aprox. 50 μm de diâmetro) à esquerda e um grão grande (aprox. 300 μm de diâmetro) à direita (Adaptado de Sakai *et al.*, 1988).

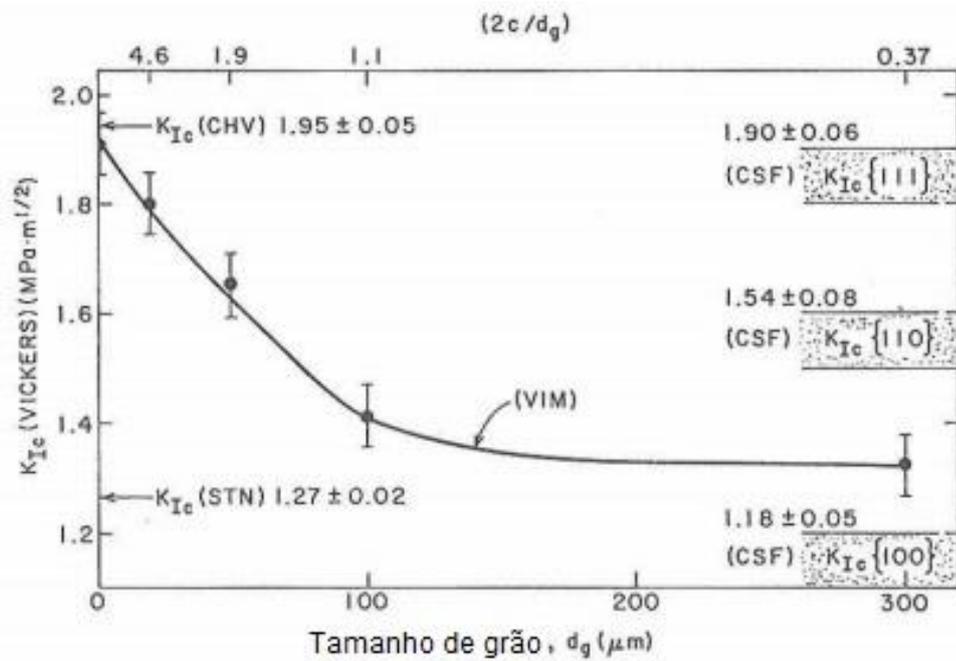


Figura 10 - K_{Ic} x tamanho de grão, com a utilização de diferentes métodos de medida, de um espinélio MA, obtido comercialmente (Adaptado de Sakai *et al.*, 1988).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a produção do espinélio $MgAl_2O_4$ via síntese por sal fundido, fez-se o uso das seguintes matérias-primas:

- Como óxidos reagentes, utilizou-se alumina micrométrica do fornecedor Almatis ($\% \alpha Al_2O_3 > 99,5\%$; $\% Na < 0,08\%$), com um D_p médio de $1,6 \mu m$, conforme Figura 11; óxido de magnésio micrométrico do fornecedor Synth ($MgO > 96\%$), com D_p médio de $6,82 \mu m$, conforme Figura 12;
- Como sal precursor, utilizou-se cloreto de potássio do fornecedor Cromoline ($KCl > 99\%$).

A análise de difração de raios X (DRX) da alumina confirmou que se trata de uma alumina da fase alfa (αAl_2O_3) de alta pureza, conforme mostra a figura 13.

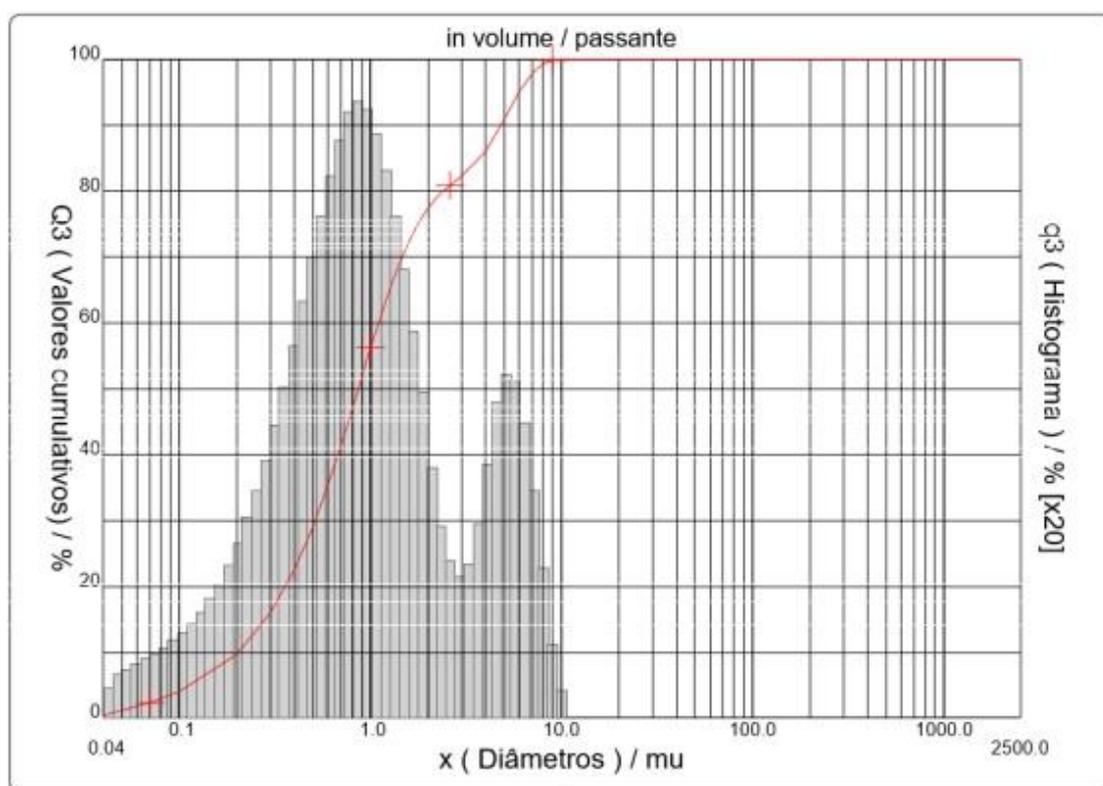


Figura 11 - Distribuição granulométrica da Al_2O_3 , com D_p médio igual a $1,6 \mu m$.

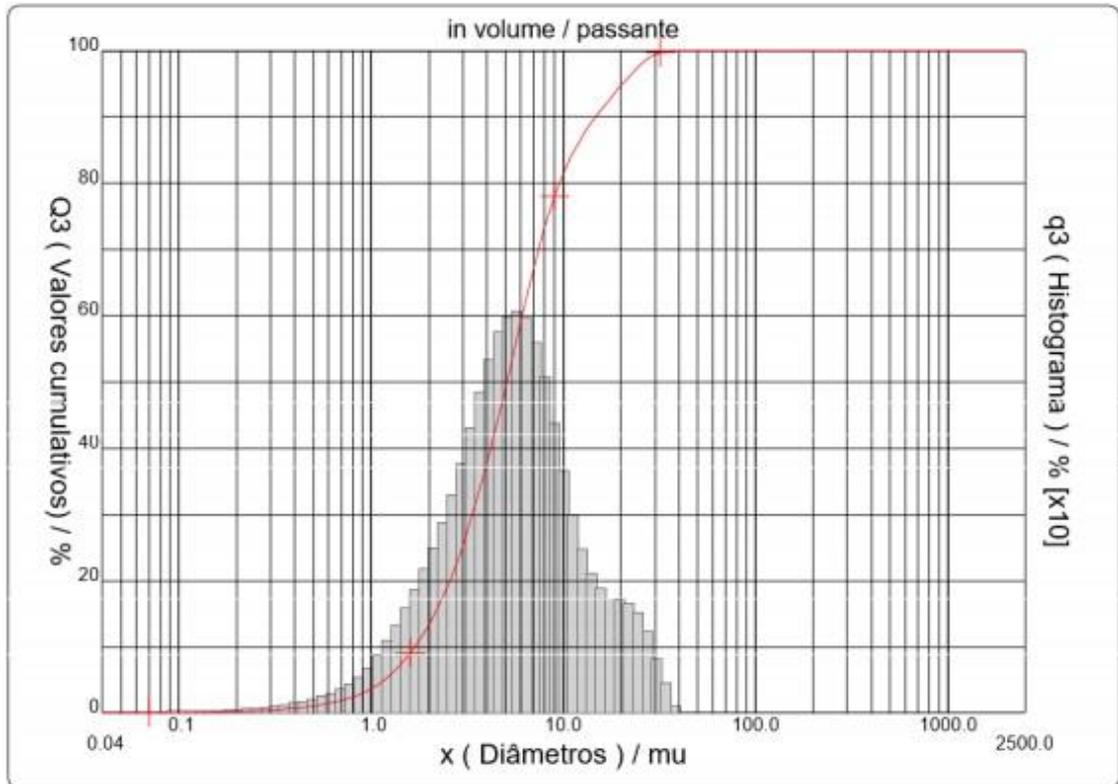


Figura 12 - Distribuição granulométrica do MgO, com D_p médio igual a 6,82 μm .

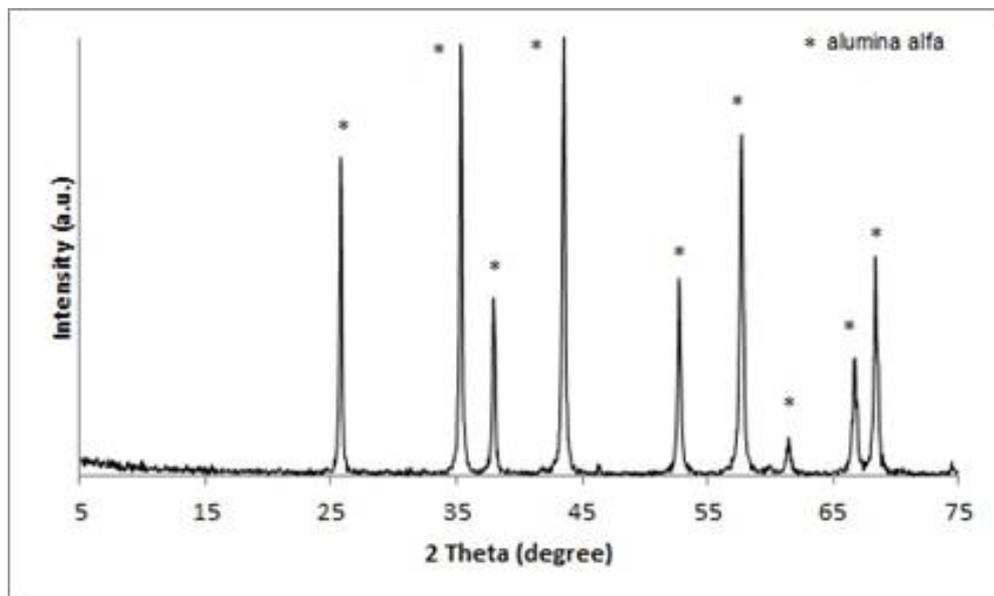


Figura 13 - DRX da Al_2O_3 utilizada, constatando a presença da fase alfa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do pó de espinélio $MgAl_2O_4$ via sal fundido

A Tabela 3 apresenta a proporção dos reagentes utilizados para produção do espinélio MA via sal fundido. Os reagentes foram pesados em balança analítica.

Tabela 3 - Relação dos reagentes usados para a obtenção do espinélio $MgAl_2O_4$ via sal fundido.

Reagente	Al_2O_3	MgO	KCl
Fração mássica (%)	17,1	7,9	75

Preparação: para a produção do pó utilizou-se 50,58 g de precursores (Al_2O_3 + MgO) e a quantidade de sal foi conforme a relação apresentada na Tabela 3. A mistura dos reagentes foi realizada de forma manual e desaglomerada em almofariz e pistilo por 20 min. A formulação foi produzida com referência ao trabalho do autor Da Silva (2016), com patamar de temperatura de 1300°C.

Queima: após a preparação, transferiu-se a amostra para um cadinho de alumina e ela foi levada para o forno elétrico, com rampa de 2,5°C/min e 3 horas de patamar a 1300°C. O resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno.

Lavagem: o produto oriundo da queima foi lavado em 6 ciclos com água deionizada a 60°C, utilizando um sistema de filtração Kitassato, funil de Büchner acoplado a uma bomba à vácuo e papel filtro com diâmetro médio de abertura 1µm. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa a 110°C para secagem e deixada lá por 24 horas.

Peneiramento: após o processo de lavagem, a amostra passou por peneira ABNT de malha 325.

A Figura 14 apresenta o fluxograma do processo de síntese do espinélio MA via sais fundidos.

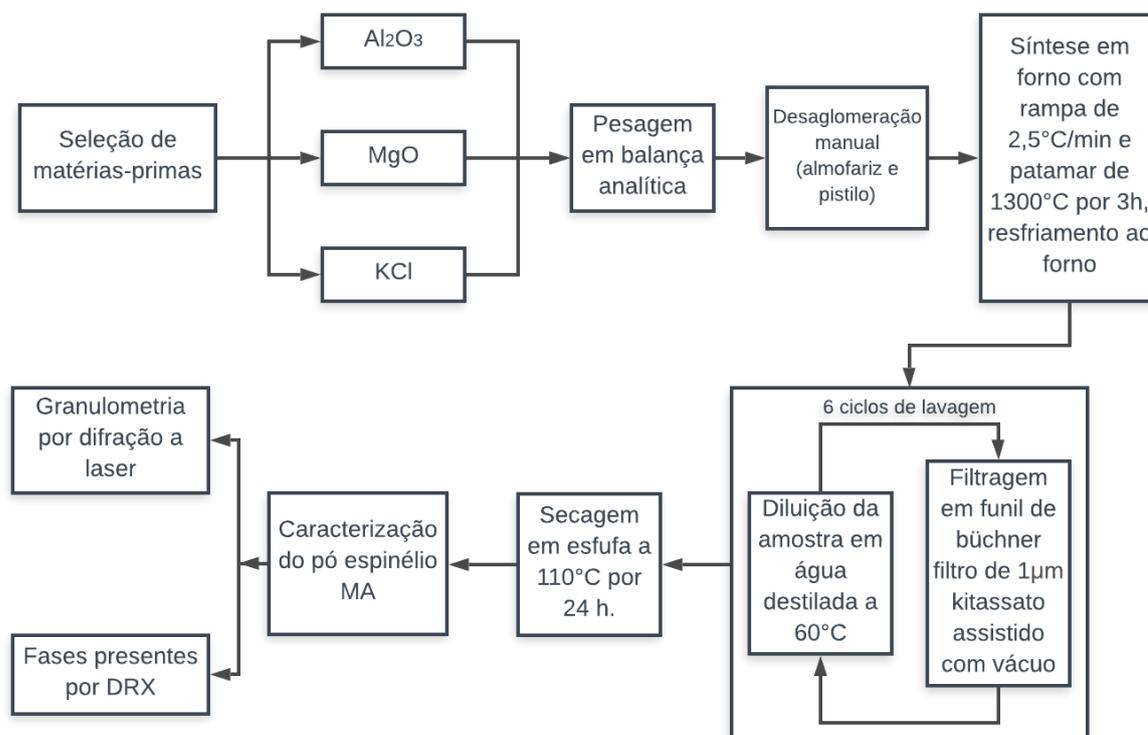


Figura 14 - Fluxograma do processo da síntese e caracterização do pó de espinélio MA.

4.2.1.1 Caracterização do pó obtido

4.2.1.1.1 Granulometria

A distribuição do tamanho das partículas do pó sintetizado e tratado termicamente foi determinada por granulometria de difração a laser (GDL), em um equipamento fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultrassom durante 180 segundos para desaglomeração.

4.2.1.1.2 Fases presentes

As fases mineralógicas foram investigadas utilizando um Difratorômetro de raios X, marca Philips, modelo X'Pert MDP (tubo de Raios X com radiação $\text{Cu K}\alpha$). Os dados foram coletados a um passo 0,05°, tempo por passo 1 segundo, em um intervalo de ângulos 2θ de 5 a 75°.

4.2.2 Síntese do espinélio MA como sinterizado

Granulação: o pó de espinélio MA foi granulado com solução de PVA 3 % em massa.

Pesagem: Foram pesadas, em balança analítica Shimadzu AUW220D, 7 frações do pó espinélio, os valores mássicos pesados foram de 750 mg cada.

Prensagem: todas as amostras foram prensadas em forma de pastilha em uma matriz, com 10mm de diâmetro, com uma prensa hidráulica Bovenau. A carga aplicada foi de 2000 kgf.

Sinterização: as amostras foram sinterizadas em um forno Maitec, com uma rampa de 5°C/min e 3 horas de patamar a 1600°C. O resfriamento ocorreu ao forno. Os parâmetros de sinterização (rampa de aquecimento e o patamar de temperatura) foram baseados no trabalho de Deng *et al.*, que nessas condições obteve a maior porcentagem de formação da fase espinélio.

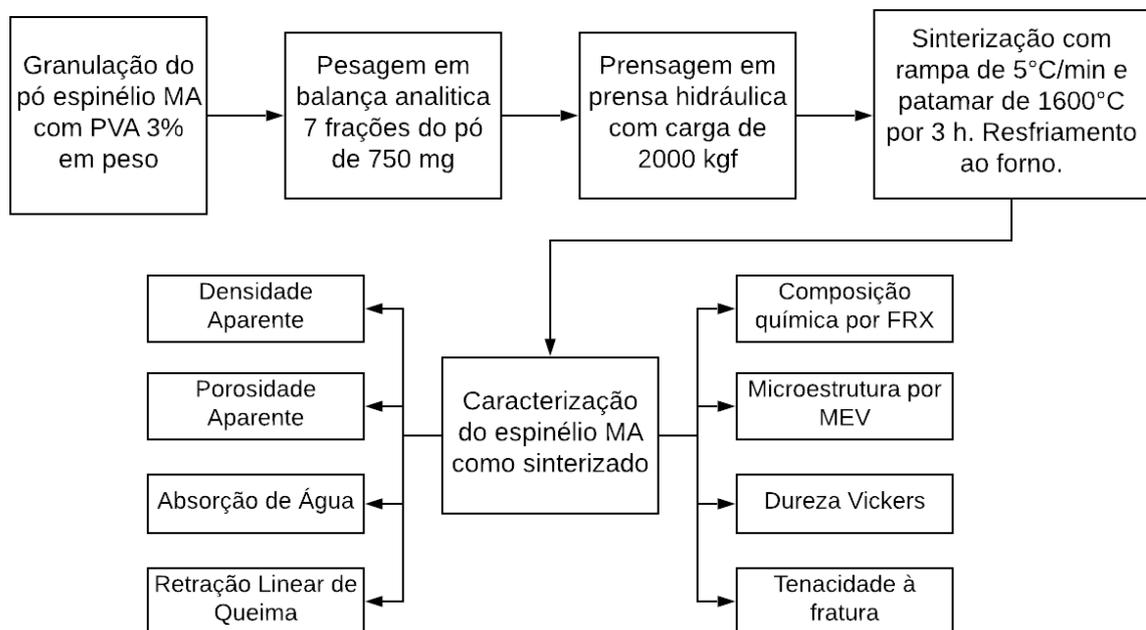


Figura 15 - Fluxograma do processo de sinterização e caracterização do pó de espinélio MA.

4.2.2.1 Caracterização do espinélio sinterizado

4.2.2.1.1 Densidade aparente

A medida de Densidade Aparente (DAP) do espinélio sinterizado foi obtida a partir do método de Arquimedes utilizando a Equação 1.

$$Dap = (Mseca / (Múmida - Mimersa)) * \rho_{água} \quad (1)$$

Onde,

$Mseca$ é equivalente à massa da amostra seca em estufa a 100 °C por 24 h;

Múmida é a massa úmida da amostra após permanecer imersa em água por 24h; *Mimersa* é a massa da amostra quando completamente imersa em água e; $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura em que foram realizados os ensaios (~25°C).

4.2.2.1.2 Porosidade aparente

A medida de Porosidade Aparente do espinélio MA sinterizado foi obtida a partir do método de Arquimedes, segundo a Equação 2.

$$Pap (\%) = [(Múmida - Mseca)/(Múmida - Mimersa)] * 100 \quad (2)$$

4.2.2.1.3 Absorção de água

A medida de absorção de água do espinélio MA sinterizado foi obtida segundo a Equação 3 (Silva, 2011).

$$AA(\%) = [(Múmida - Mseca)/Mseca] * 100 \quad (3)$$

4.2.2.1.4 Retração linear de queima

A medida da retração linear de queima do espinélio MA sinterizado foi obtida segundo a Equação 4 (Silva, 2011).

$$RLQ (\%) = [(Lo - L)/L] * 100 \quad (4)$$

Onde L é a largura da peça após sinterização e Lo é a largura da peça a verde.

4.2.2.1.5 Composição química

Para a análise quantitativa da composição química do sinterizado, foi utilizado um analisador portátil de fluorescência de raios X (FRX) modelo *ThermoNiton XL3t*.

4.2.2.1.6 Microestrutura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL (modelo JSM-6060) foi empregado na análise da microestrutura de umas das amostras sinterizadas. Para tal, a amostra foi preparada onde passou por lixamento e polimento (mesmos procedimentos preparatórios usados no ensaio de dureza). Para revelação dos contornos de grão, a amostra passou por um ataque químico seletivo de ácido fosfórico concentrado a uma temperatura de 250 °C durante 10 minutos.

Posteriormente, a mostra passou por um processo de metalização. Por último a amostra foi fixada em um porta amostras, com fita carbono adesiva.

4.2.2.1.7 Dureza

Para o teste de dureza, as amostras foram embutidas a frio, utilizando uma resina poliéster e um catalisador. Procedeu-se ao lixamento das amostras usando uma politriz rotativa a 300 rpm; para tanto, fez-se o uso de lixas de carbeto de silício (SiC) de grana crescente de 400, 600, 1200 e 2000. Todo processo de lixamento foi feito sob refrigeração com água. O polimento das amostras também foi feito em uma politriz rotativa a 300 rpm e realizado com um abrasivo de pasta de diamante de granulometrias de 30, 9, 4 e 1 μm . A cada etapa do processo de polimento as amostras foram limpas com acetona. Em seguida, as amostras foram submetidas a medidas de dureza, em pontos aleatórios do material, utilizando um microdurômetro Micromet 2001 de escala Vickers, com uma carga de 1 kgf (carga máxima do equipamento). Após, foram feitas micrografias das indentações, de modo que as medidas das suas diagonais foram realizadas utilizando o *software ImageJ*.

4.2.2.1.8 Tenacidade à fratura

Para o cálculo da tenacidade à fratura foi utilizada a Equação 5 (Enrique Rocha-Rangel, 2011).

$$KIC = 0,16 \cdot (c/a)^{-1,5} \cdot (H \cdot a^{0,5}) \quad (5)$$

Onde:

KIC = Tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);

H = Dureza Vickers (MPa);

c = comprimento médio das trincas obtidas nas pontas das marcas Vickers (μm);

a = metade do comprimento médio da diagonal das marcas Vickers (μm);

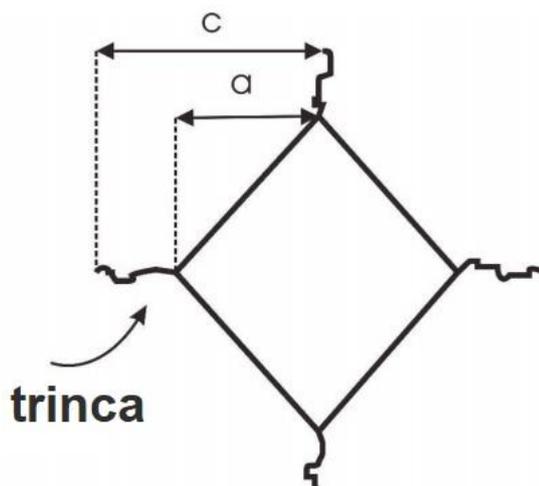


Figura 16 - Marca da indentação Vickers com a indicação do comprimento de trinca “c” (Adaptado de Enrique Rocha-Rangel, 2011).

A partir das micrografias obtidas dos testes de dureza, o tamanho das trincas, geradas pelas indentações, foi medido usando o *software ImageJ*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Granulometria do pó sintetizado

A distribuição granulométrica do pó sintetizado é apresentada na Figura 17. Observa-se um diâmetro médio de $5,49 \mu\text{m}$ (10% das partículas com diâmetro $< 0,35 \mu\text{m}$, 50% $< 2,51 \mu\text{m}$, 90% $< 17,09 \mu\text{m}$). Comparando com a distribuição do tamanho de partículas da Alumina (precursor) apresentada na Figura 11, podemos notar um aumento do diâmetro médio. Isto está ligado com o processo de formação do espinélio MA, mecanismo *template*, no qual a partícula do espinélio MA cresce a partir da estrutura da alumina, formando uma partícula de maior diâmetro. Porém, a temperatura envolvida no processo também pode ocasionar um aumento do tamanho de partícula (agregação) (Da Silva, 2016). O fato da distribuição granulométrica apresentada na Figura 17 ser bimodal, assim como a da alumina na Figura 11, também é uma indicação do mecanismo *template*.

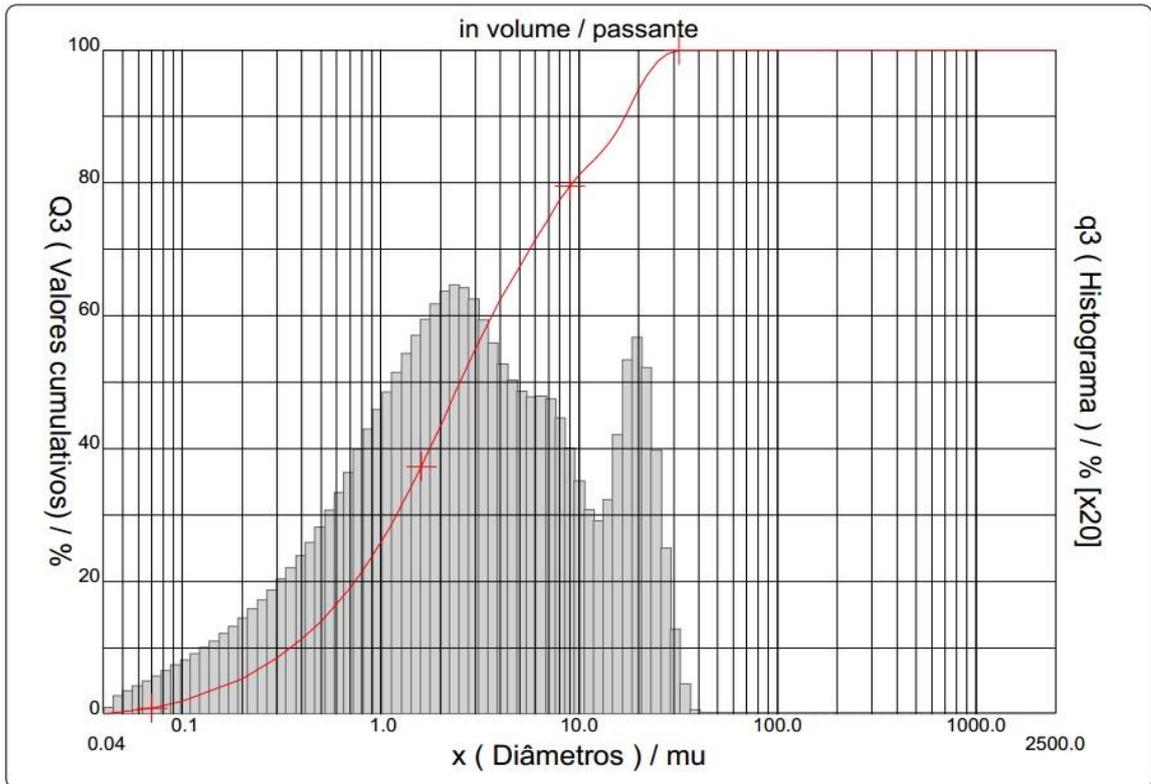


Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MA com moagem manual (almofariz e pistilo).

5.2 Fases Presentes do pó sintetizado

A partir da DRX podemos observar que o pó sintetizado formou a fase espinélio MgAl_2O_4 , conforme a Figura 18. Podemos notar que também tivemos picos correspondentes a fase Al_2O_3 . O mecanismo *template* foi verificado e a provável causa de não haver 100% de conversão da Al_2O_3 é que as partículas maiores teriam menor penetração do Mg^{+2} , devido à baixa difusão após a formação do espinélio na superfície da partícula de Al_2O_3 (Da Silva, 2016).

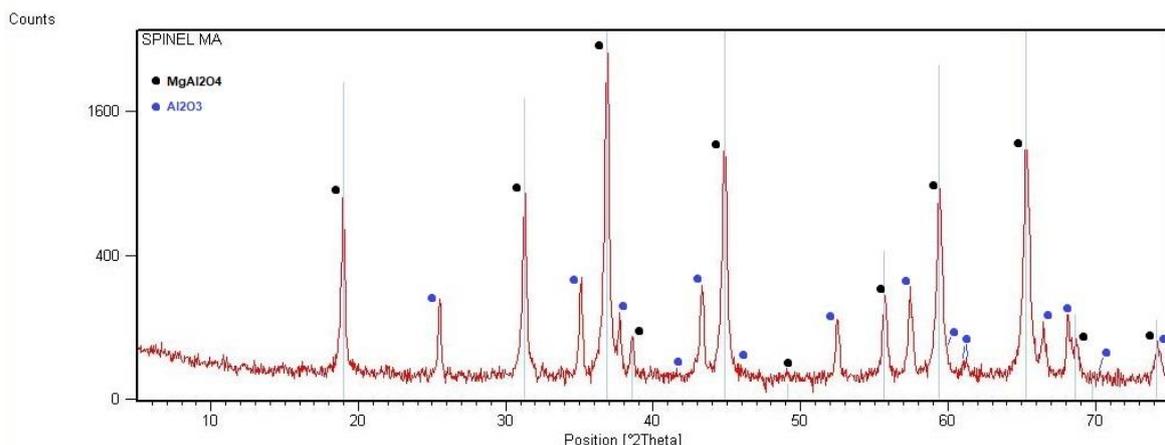


Figura 18 - Picos referentes as fases espinélio MgAl_2O_4 , pontos pretos, e alumina, pontos azuis.

5.3 Densidade aparente e porosidade aparente, absorção de água e retração linear de queima dos corpos de prova (CPs) do espinélio MA sinterizado

Os valores mensurados da densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLQ) dos corpos de prova (CPs), podem ser vistos na Tabela 4. O valor obtido da densidade aparente apresentou um valor de ~93% do valor da densidade teórica. A RLQ do espinélio mostrou ser menor do que a RLQ de uma alumina também sinterizada a 1600°C, em que o resultado obtido foi de 18,1% (Silva, 2011). Pode-se evidenciar também os baixos valores obtidos da PA e AA.

Tabela 4 - Valores médios da DA, PA, AA e RLQ do espinélio MA sinterizado.

Propriedades físicas	Média
DA (g/cm ³)	3,32
PA (%)	3,60 ± 2,12
AA(%)	1,07 ± 0,63
RLQ(%)	~10

5.4 Composição química do espinélio MA sinterizado

A composição do pó de espinélio sintetizado é mostrada na Tabela 5. Observa-se que a composição estequiométrica do composto é de 71,67% Al₂O₃ e 28,33%MgO; portanto, há um excesso de alumina. O restante de MgO deduz-se que tenha sido retirado na lavagem do sal produzido.

Tabela 5 – Composição por FRX do pó sintetizado (espinélio MA).

%	Elementar
Al	81,2
Mg	18,8
%	Óxido
Al ₂ O ₃	83,09
MgO	16,88

Considerando-se a estequiometria de formação do espinélio:



Sabe-se que 16,88g de MgO (Tabela 5, considerando base 100g para o cálculo) produzem 59,57g de $MgAl_2O_4$, de acordo com a estequiometria das reações, necessitando de 42,69g de Al_2O_3 . Assim, da quantidade analisada de Al_2O_3 (83,09g, Tabela 5) restam 40,31g de Al_2O_3 que não reagiram e ficaram no composto produzido ($Al_2O_3 + MgAl_2O_4$), ou seja, cerca de 48,62% da alumina não reagiu. Essa sobra de Al_2O_3 está de acordo com a difração de raios X, a qual indicou picos referentes à alumina, além do espinélio (Figura 18).

5.5 Microestrutura do espinélio MA sinterizado

As micrografias obtidas pela análise de microscopia eletrônica podem ser vistas nas Figuras 19, 20, 21 e 22, em uma ordem crescente de magnitude.

Considerando-se os dados da Tabela 4, sabe-se que o corpo apresenta baixa porosidade superficial, na ordem de ~1%. Assim, era esperada uma significativa sinterização superficial das peças prensadas e sinterizadas. Isso pode ser visto nas regiões em cinza escuro (Figuras 19 e 20) que mostram um coalescimento dos grãos e partículas. Nessas mesmas figuras, as regiões cinza claro representam a retirada parcial dessa camada superficial, devido ao ataque ácido no processo de ceramografia. Assim, nessas partes, observa-se a microestrutura dos grãos e partículas abaixo da superfície, os quais, nessa magnitude, aparecem como 'poros'.

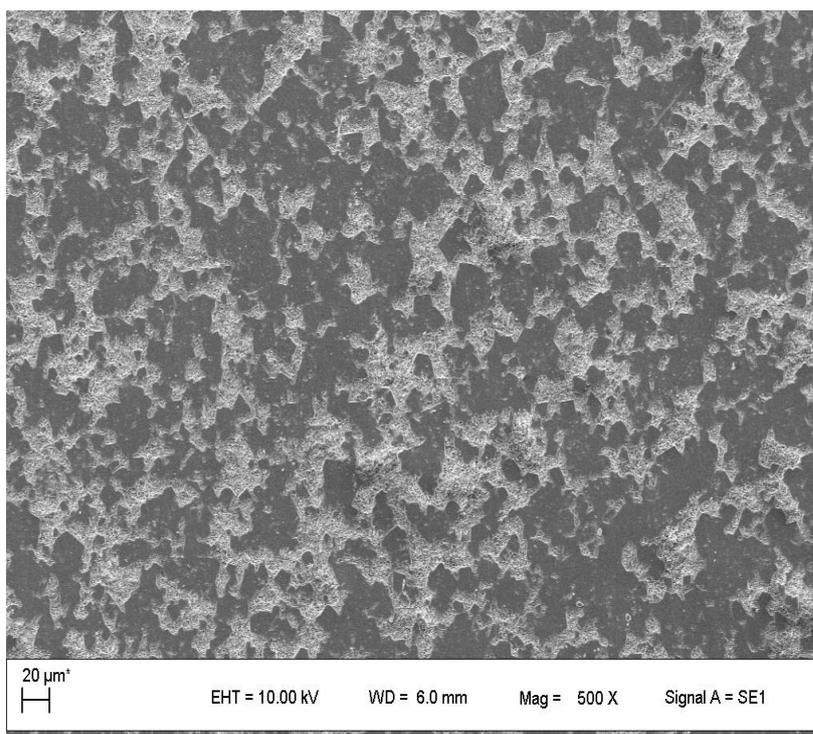


Figura 19 - MEV com uma visão panorâmica da morfologia superficial do espinélio MA sinterizado. Preparação com ataque ácido.

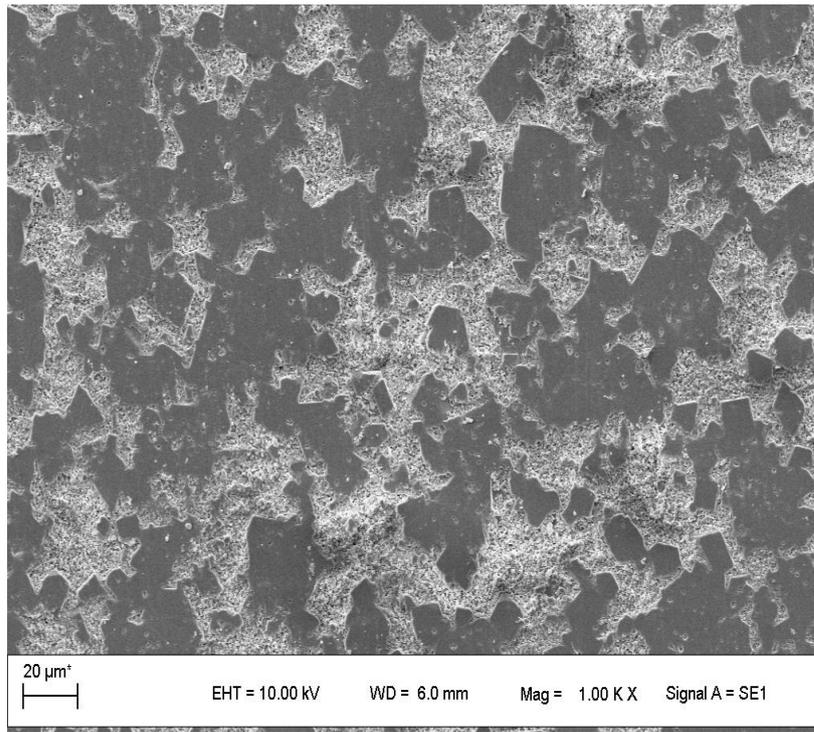


Figura 20 - MEV com uma visão panorâmica da superfície do espinélio MA sinterizado. É possível também observar a presença de poros (pequenos pontos brancos dentro dos grãos). Preparação com ataque ácido.

As micrografias, Figuras 21 e 22, ampliadas 5000x, mostram claramente que ocorreu uma sinterização superficial do material. Destacam-se algumas partículas assinaladas nas imagens (Figura 21) na ordem grandeza dos 10 μm . Uma possível causa dessa sinterização superficial, em que houve coalescimento das partículas, pode estar relacionado com as variáveis de sinterização que foram utilizadas neste trabalho, com patamar de aquecimento de 3 horas na temperatura máxima de 1600 $^{\circ}\text{C}$. Abaixo da superfície, como mencionado anteriormente, observam-se partículas de $\sim 1 \mu\text{m}$. Essa região é revelada pelo ataque ácido e também pela possível remoção de partículas da superfície, durante o polimento (região assinalada na Figura 22).

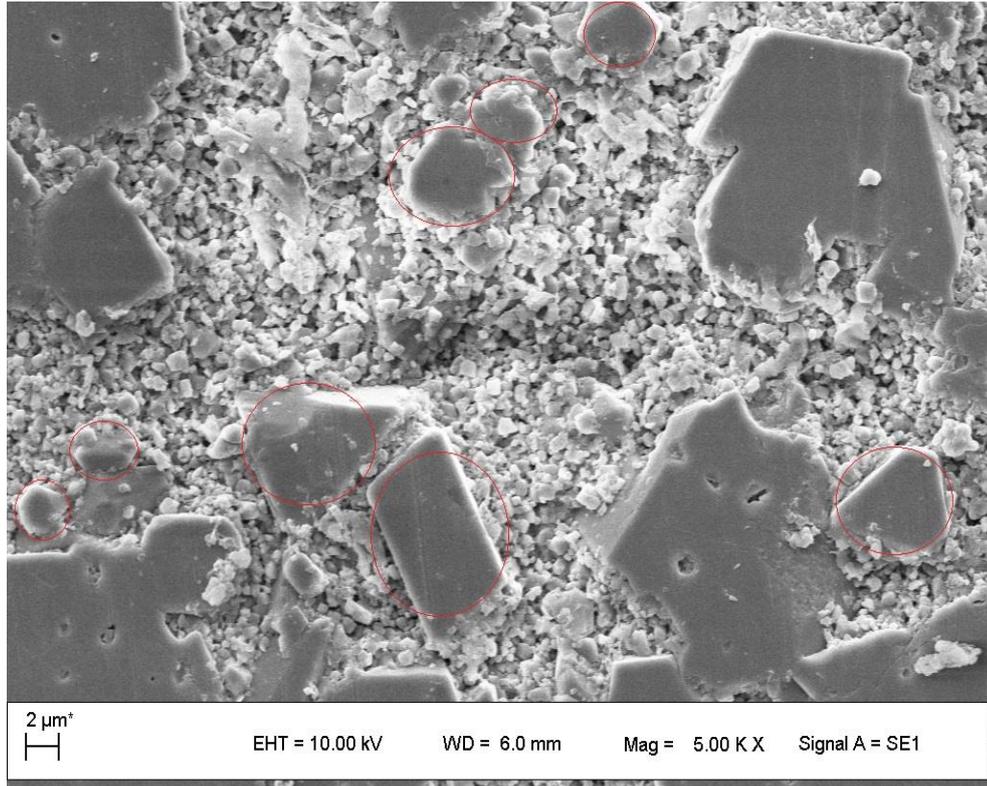


Figura 21 - MEV da superfície do espinélio MA sinterizado. Marcações em vermelho indicam a ordem de grandeza do tamanho de grão, que fica na ordem de grandeza dos 10 μm. Preparação com ataque ácido.

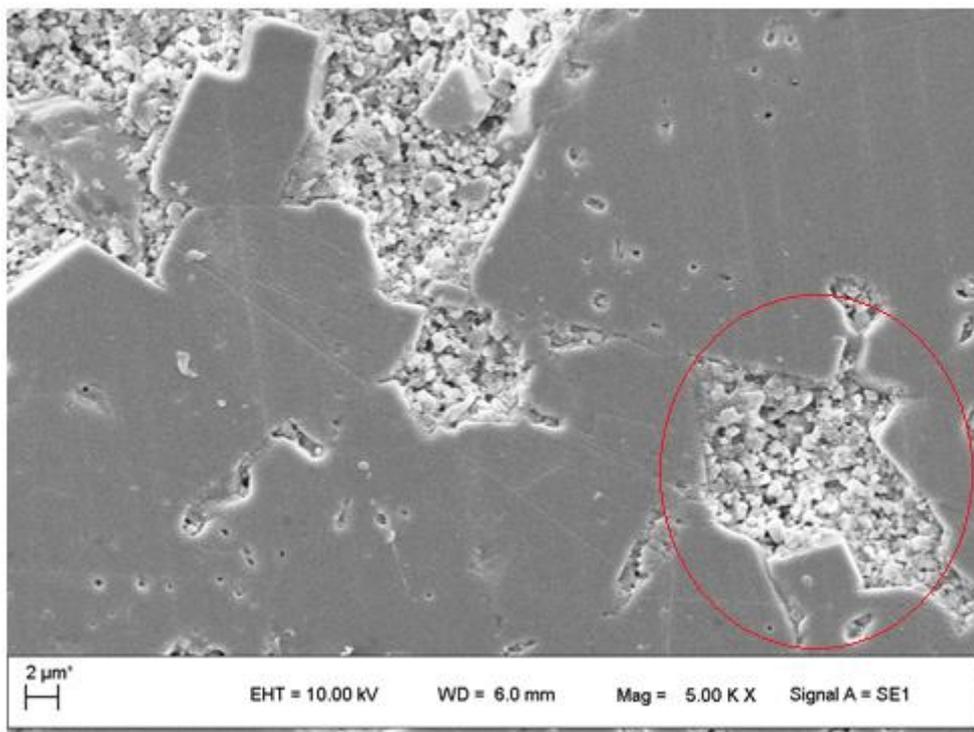


Figura 22 - MEV da superfície do espinélio MA sinterizado. Pode-se observar que houve uma sinterização superficial (coalescimentos dos grãos). É possível observar também a presença de poros. Preparação com ataque ácido.

5.6 Dureza do espinélio MA sinterizado

Os valores dos comprimentos das indentações das amostras e suas respectivas durezas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos comprimentos das indentações das amostras e suas respectivas durezas.

Amostra 1	2a1 (μm)	2a2 (μm)	2a médio (μm)	a médio (μm)	Dureza (HV)
Medida 1	38,70	37,95	38,33	19,16	1262,91
Medida 2	39,37	38,01	38,69	19,34	1239,42
Medida 3	38,77	37,72	38,24	19,12	1268,57
Média	38,95	37,89	38,42	19,21	1256,97
Desvio Padrão	0,37	0,15	0,24	0,12	15,46
Amostra 2	2a1 (μm)	2a2 (μm)	2a médio (μm)	a médio (μm)	Dureza (HV)
Medida 1	37,35	37,02	37,19	18,59	1341,57
Medida 2	39,70	38,69	39,20	19,60	1207,47
Medida 3	38,37	39,72	39,04	19,52	1216,92
Média	38,47	38,48	38,48	19,24	1255,32
Desvio Padrão	1,18	1,36	1,12	0,56	74,84
Amostra 3	2a1 (μm)	2a2 (μm)	2a médio (μm)	a médio (μm)	Dureza (HV)
Medida 1	35,18	37,64	36,41	18,21	1399,25
Medida 2	35,18	35,84	35,51	17,75	1471,24
Medida 3	36,77	37,75	37,26	18,63	1336,03
Média	35,71	37,08	36,39	18,20	1402,17
Desvio Padrão	0,92	1,07	0,88	0,44	67,65
Amostra 4	2a1 (μm)	2a2 (μm)	2a médio (μm)	a médio (μm)	Dureza (HV)
Medida 1	40,00	38,01	39,00	19,50	1219,45
Medida 2	37,70	38,36	38,03	19,02	1282,62
Medida 3	40,01	39,51	39,76	19,88	1173,31
Média	39,24	38,63	38,93	19,47	1225,13

Desvio Padrão	1,33	0,79	0,87	0,43	54,87
Amostra 5	2a1 (µm)	2a2 (µm)	2a médio (µm)	a médio (µm)	Dureza (HV)
Medida 1	37,07	39,10	38,08	19,04	1279,01
Medida 2	37,28	35,67	36,47	18,24	1394,61
Medida 3	37,01	37,69	37,35	18,68	1329,64
Média	37,12	37,49	37,30	18,65	1334,42
Desvio Padrão	0,14	1,72	0,81	0,40	57,95
Amostra 6	2a1 (µm)	2a2 (µm)	2a médio (µm)	a médio (µm)	Dureza (HV)
Medida 1	37,86	35,11	36,48	18,24	1393,85
Medida 2	37,86	35,57	36,71	18,36	1376,44
Medida 3	39,13	37,95	38,54	19,27	1248,93
Média	38,28	36,21	37,24	18,62	1339,74
Desvio Padrão	0,74	1,52	1,13	0,56	79,12
Amostra 7	2a1 (µm)	2a2 (µm)	2a médio (µm)	a médio (µm)	Dureza (HV)
Medida 1	38,00	34,63	36,32	18,16	1406,62
Medida 2	38,44	34,37	36,40	18,20	1399,90
Medida 3	36,55	33,93	35,24	17,62	1493,66
Média	37,66	34,31	35,99	17,99	1433,39
Desvio Padrão	0,99	0,35	0,65	0,32	52,30

O valor médio de dureza de todas as medições realizadas foi de 1321,87 HV (~ 84,14% do valor teórico) para o espinélio MA, conforme pode ser visto na Tabela 7. O resultado é um valor próximo do valor de dureza apresentado pelo autor Keller *et al.* (Figura 7), em que ele obteve um valor de dureza próximo de 1225 HV para um espinélio ($MgO.2,5Al_2O_3$) policristalino, com tamanho de grão de cerca de 10 µm (mesma ordem de grandeza do tamanho de grão do espinélio MA apresentado neste trabalho).

Tabela 7 - Valores de dureza de todas amostras.

Amostra	Dureza (HV)
1	1262,91
2	1255,32

3	1402,17
4	1225,13
5	1334,42
6	1339,74
7	1433,39
Média	1321,87 ± 78,13

5.7 Tenacidade à fratura do espinélio MA sinterizado

Os valores dos comprimentos das trincas geradas pelas indentações das amostras e seus respectivos K_{IC} estão apresentados na Tabela 8. As Figuras 23, 24, 25 e 26 são micrografias de algumas indentações.

Tabela 8 - Valores dos comprimentos das trincas de indentação das amostras e seus respectivos K_{IC} .

Amostra 1	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	68,94	81,54	75,24	37,62	3,15
Medida 2	63,70	87,98	75,84	37,92	3,12
Medida 3	82,14	90,36	86,25	43,12	2,57
Média	71,59	86,63	79,11	39,55	2,95
Desvio Padrão	9,51	4,56	6,19	3,10	0,33
Amostra 2	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	102,51	83,01	92,76	46,38	2,30
Medida 2	69,01	78,00	73,51	36,75	3,27
Medida 3	87,33	92,77	90,05	45,03	2,41
Média	86,28	84,59	85,44	42,72	2,66
Desvio Padrão	16,77	7,51	10,42	5,21	0,53
Amostra 3	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	91,62	101,34	96,48	48,24	2,17
Medida 2	90,09	81,08	85,59	42,79	2,60
Medida 3	96,10	90,02	93,06	46,53	2,29
Média	92,60	90,81	91,71	45,85	2,36

Desvio Padrão	3,12	10,15	5,57	2,78	0,22
Amostra 4	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	74,33	90,67	82,50	41,25	2,75
Medida 2	81,67	79,82	80,75	40,37	2,84
Medida 3	84,04	94,69	89,36	44,68	2,44
Média	80,01	88,39	84,20	42,10	2,67
Desvio Padrão	5,06	7,69	4,55	2,28	0,21
Amostra 5	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	86,87	99,94	93,40	46,70	2,28
Medida 2	84,77	96,80	90,78	45,39	2,38
Medida 3	91,21	85,45	88,33	44,17	2,48
Média	87,62	94,06	90,84	45,42	2,38
Desvio Padrão	3,29	7,62	2,53	1,27	0,10
Amostra 6	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	82,62	71,59	77,11	38,55	3,04
Medida 2	85,12	71,99	78,55	39,28	2,96
Medida 3	99,32	73,95	86,63	43,32	2,55
Média	89,02	72,51	80,76	40,38	2,85
Desvio Padrão	9,01	1,26	5,13	2,57	0,26
Amostra 7	2c1 (µm)	2c2 (µm)	2c médio (µm)	c médio (µm)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Medida 1	86,67	80,67	83,67	41,83	2,69
Medida 2	111,42	110,15	110,79	55,39	1,77
Medida 3	119,57	103,89	111,73	55,87	1,74
Média	105,89	98,24	102,06	51,03	2,07
Desvio Padrão	17,13	15,53	15,94	7,97	0,54

De todos os valores apresentados na Tabela 8, chegou-se ao valor médio de tenacidade à fratura igual a $2,56 \pm 0,31 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (~ 121,9% do valor teórico) para o espinélio MA, conforme pode ser visto na Tabela 9. O valor do K_{Ic} obtido também foi um valor acima do K_{Ic} apresentado pelo autor Sakai *et al.* em seu trabalho. O autor Miller *et al.* relatou que um espinélio MA ($\text{MgO} + n.\text{Al}_2\text{O}_3$) teve um aumento no valor do K_{Ic} de $1,47\text{-}1,79 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para $1,65\text{-}2,21 \text{ MPa.m}^{1/2}$, quando n aumentou de 1 para 2. O que indica que o valor $2,56 \text{ MPa.m}^{1/2}$ do K_{Ic} pode estar relacionado com a presença da fase alumina, já que ela possui uma tenacidade à fratura em torno de $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, enquanto o espinélio MA possui um K_{Ic} teórico em torno de $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Embora não se possa explicar definitivamente o porquê de se obter um valor de tenacidade à fratura maior que o teórico (valor do espinélio puro), enquanto o mesmo não ocorreu com a dureza (esta apresentou valor menor que o teórico), pode-se supor que foi devido à presença de uma microplasticidade característica ao pó sintetizado (e ao corpo de prova sinterizado), a qual explicaria uma maior superfície de indentação, mas um menor tamanho de trinca. Essa propriedade pode ser atribuída a diferenças intrínsecas ao espinélio desenvolvido no presente trabalho, com valores diferenciados de tamanho de grão, porosidade e quantidade de alumina.

Tabela 9 - Valores do K_{Ic} de todas as amostras.

Amostra	$K_{Ic} \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}$
1	2,95
2	2,66
3	2,36
4	2,67
5	2,38
6	2,85
7	2,07
Média	$2,56 \pm 0,31$

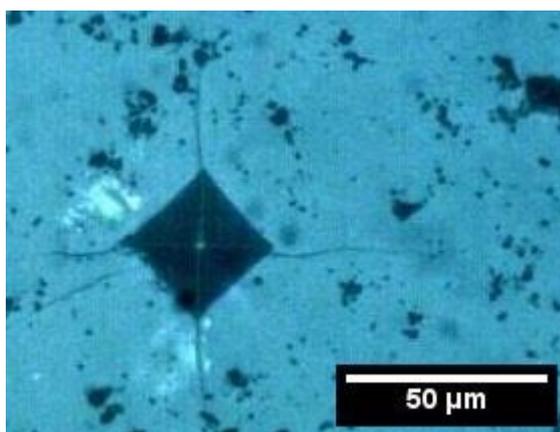


Figura 23 - Micrografia obtida da microindentação Vickers da amostra 2 medida 1, onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.

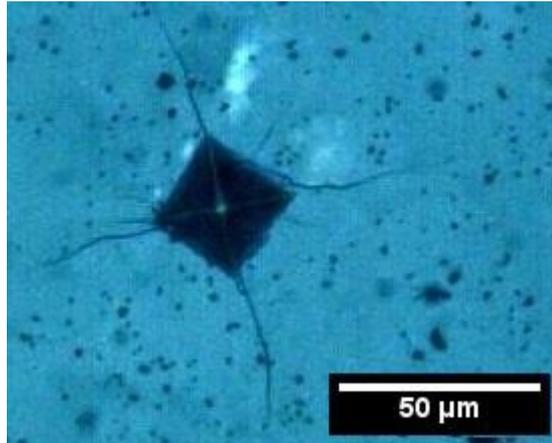


Figura 24 - Micrografia obtida da microindentação Vickers da Amostra 3 medida 1, onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.

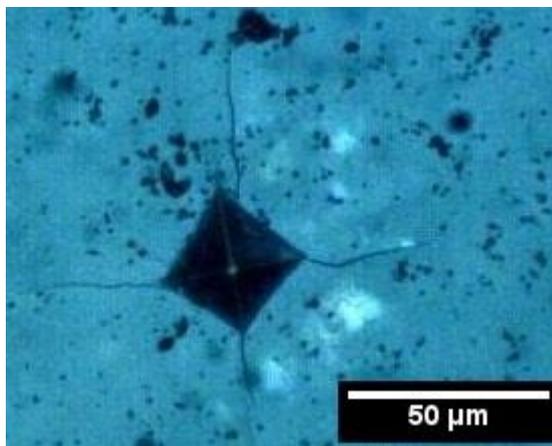


Figura 25 -Micrografia obtida da microindentação Vickers da amostra 3 medida 3 onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.

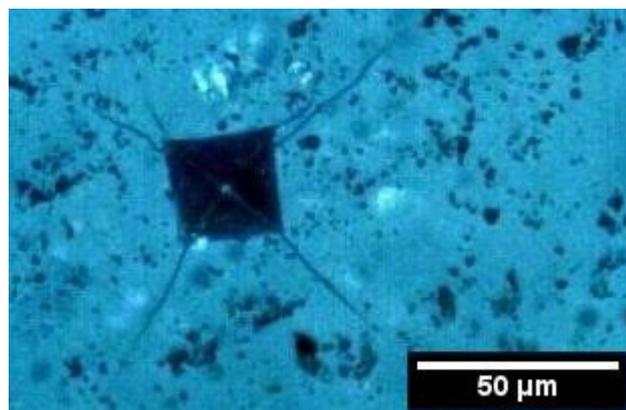


Figura 26 - Micrografia da microindentação Vickers da amostra 5 medida 3, onde é possível observar as trincas geradas pela indentação. Lente objetiva 20x.

6. CONCLUSÃO

Em relação à síntese do pó de espinélio MA, as análises mostraram que a técnica de sais fundidos é capaz de produzir o espinélio na temperatura de 1300°C utilizando o sal KCl, mas a reação não converte completamente a Al_2O_3 em MgAl_2O_4 , havendo sobra de Al_2O_3 , verificado pela técnica de difração de raios X (DRX). O mecanismo *template* foi verificado e a provável causa de não haver 100% de conversão da Al_2O_3 é que as partículas maiores teriam menor penetração do Mg^{+2} , devido à baixa difusão após a formação do espinélio na superfície da partícula de Al_2O_3 . O mecanismo *template* também foi o responsável pelo aumento do tamanho de partícula do pó espinélio (verificado pela técnica de difração a laser), em que o espinélio MA cresce a partir da estrutura da alumina, assim como, a temperatura envolvida no processo.

Em relação à sinterização do pó espinélio MA, foi possível sinterizar o material com rampa de aquecimento de 5°C/min e patamar de temperatura de 1600°C por 3 horas. O sinterizado, apresentou uma densidade aparente média de 3,32 g/cm³ (~93% do valor teórico), uma porosidade aparente média de 3,60%, uma absorção de água de 1,07% e uma retração linear de queima de ~10%. A composição química aproximada do espinélio MA, verificada a partir da técnica de fluorescência de raios X (FRX), pode ser vista na Tabela 5. Os valores mostrados na tabela indicam que o material possui mais alumina do que a proporção estequiométrica do espinélio MA, resultando num composto formado por Al_2O_3 + MgAl_2O_3 (espinélio rico em alumina).

A microestrutura também foi verificada em microscópio eletrônico de varredura em corpos de prova atacados com ácido e polidos. O espinélio MA apresentou uma superfície sinterizada, com regiões 'abertas' devido ao tratamento no processo de ceramografia. Algumas partículas na superfície aparecem individualizadas com um tamanho de partícula (ou grão) na ordem de grandeza de 10 µm. A ocorrência de uma sinterização superficial do material (coalescimento dos grãos/partículas) pode estar relacionada com parâmetros de sinterização usados neste trabalho. Abaixo da superfície observaram-se partículas pequenas com tamanho de ~1 µm.

Em relação às propriedades mecânicas do espinélio MA sinterizado, ele apresentou um valor médio de dureza de 1321,87 HV (~84,14% do valor teórico). O resultado é um valor próximo do valor de dureza apresentado pelo autor Keller *et al.*, em que ele obteve um valor de dureza próximo de 1225 HV para um espinélio MA rico em alumina ($\text{MgO}.2,5\text{Al}_2\text{O}_3$). No que concerne à tenacidade à fratura, o valor médio obtido do K_{Ic} , a partir do método *Indentation Fracture*, foi igual 2,56 MPa.m^{1/2} (~ 121,9% do valor teórico). A literatura relata, pelo autor Miller *et al.*, que o resultado obtido (aumento do valor do K_{Ic}) pode estar relacionado com a presença do excesso de alumina em relação à proporção estequiométrica do espinélio MA. Embora não se possa explicar definitivamente o porquê de se obter um valor de tenacidade à fratura maior que o teórico (valor do espinélio puro), enquanto o mesmo não ocorreu com a dureza (esta apresentou valor menor que o

teórico), pode-se supor que foi devido à presença de uma microplasticidade característica ao pó sintetizado (e ao corpo de prova sinterizado), a qual explicaria uma maior superfície de indentação, mas um menor tamanho de trinca. Essa propriedade pode ser atribuída a diferenças intrínsecas ao espinélio desenvolvido no presente trabalho, com valores diferenciados de tamanho de grão, porosidade e quantidade de alumina.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Otimizar o processo, em relação a proporção de reagentes precursores até os parâmetros de queima, da síntese via sais fundidos para encontrar 100% de espinélio formado.
- Em relação ao espinélio sinterizado, fazer um estudo mais aprofundado do porquê da presença da fase alumina não ter aumentado o valor da dureza do material, enquanto o mesmo não ocorreu com o valor da tenacidade à fratura.
- Modificar os parâmetros do processo de sinterização, com o intuito de evitar a sinterização superficial e aumentar a densificação.
- Usar outros métodos para determinação da tenacidade à fratura (citados neste trabalho) e fazer uma correlação entre os valores encontrados.
- Avaliar criteriosamente os fatores que determinam a dureza e a tenacidade à fratura.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAB, A.; AHMAD, Z.A.; AHMAD, R.. Effects of yttria stabilized zirconia (3Y-TZP) percentages on the ZTA dynamic mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 50, 157-162, 2015.

BRAGANÇA S. R., Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. *Cerâmica*, v. 58, 280-285. 2012.

CINTRA G. B., BRAULIO M. A. L., BITTENCOURT L. R. M., PANDOLFELLI V. C. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos na resistência ao choque térmico de concretos refratários espinelizados in-situ. *Cerâmica*, v. 56, p. 15-22. 2010.

DA SILVA, RAFAEL DIEGO SONAGLIO. Síntese de espinélio em sais fundidos. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

DENG, X. G., WANG, J. K., ZHANG, H. J., Liu, J. H., & ZHANG, S. W. (2016). Synthesis and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel Porous Ceramics by Novel Molten Salt Method. *Key Engineering Materials*, 697, 399–403.

ENRIQUE ROCHA-RANGEL (2011). Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-351-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-with-unique-properties-and-applications-in-medicine-and-industry/fracture-toughness-determinations-by-means-of-indentation-fracture>

ESCHNER A. R., PAPP G., ROUTSCHKA G., *Materials in Refractory Engineering. Refractory Engineering Materials – Design – Construction 2ed.* Vulkan-Verlag GmbH, 2005. p. 3-66.

FABIJANIĆ, A.T.; FRANZ, M.; ALAR, Ž.. Influential factors on hardness uniformity of Vickers hardness blocks for high hardness range. *Measurement*, [s.l.], v. 78, p.358-365, jan. 2016.

GANESH (2013) A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications, *International Materials Reviews*, 58:2, 63-112, DOI:10.1179/1743280412Y.0000000001

GHARAGOZLOU, Y. Instron. Disponível em: <<http://www.instron.us/en-us/ourcompany/library/test-types/hardness-test/knoop-test>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

GONG, J.; WANG, J.; GUAN, Z.. A comparison between Knoop and Vickers hardness of silicon nitride ceramics. *Materials Letters*, v. 56, n. 6, 941-944, 2002.

KIMURA T., YOSHIDA Y. Origin of Texture Development in Barium Bismuth Titanate Made by Templated Grain Growth Method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, nº 3, p. 869-874. 2006.

KRELL, A., & BALES, A. (2011). Grain Size-Dependent Hardness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5), 1108–1114. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02583.x

LI Z., ZHANG S., LEE W.E. Molten salt synthesis of zinc aluminate. *Journal of the European Ceramic Society*, v.27, p. 3407 – 3412. 2007

LIMA, A.N.C., Obtenção e caracterização de espinélio MA nanoestruturado através de síntese por combustão em solução, Porto Alegre: UFRGS, 2007. 90 p. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

MATHERS, G. Hardness Testing Part 1. Disponível em: <<http://www.twiglobal.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

MILLER, J., REIMANIS, I., MIAO, W., & SALEM, J. (2017). Mechanical and optical properties in precipitated regions of alumina-rich magnesium aluminate spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(2), 236–244. doi:10.1111/ijac.12644

NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M.. Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 8, 773-783, 2015.

QUINN, G.. Hardness Testing of Ceramics. Disponível em: <<http://www.metallography.com/ceramics/ceramics.htm>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R.; RODRIGUES, J.A.. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, 285-292, 2013.

SILVA, K. L. da. Obtenção de Nanocompósitos de Alumina - Zircônia para Aplicação como Biomaterial. 2011. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SIMONIN F., OLAGON C., MAXIMILIEN S., FANTOZZI G. Thermomechanical behavior of high alumina refractory castables with synthetic additions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p. 2481. 2000.

SCHAIRE J.F., FOSHAG W.F. New mineral names. *American Mineralogist*, v.12, p. 232-232. 1927

VITOR P. A. M., DA SILVA R. D. S., BRAGANÇA S. R., BERGMANN C. P. Análise comparativa entre as rotas de síntese via sais fundidos e via combustão em solução para obtenção de espinélio MA. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros - SE. Anais. P. 688-699.

ZHANG S. e LEE W. E. Spinel-Containing Refractories. In: SCHACHT, A.C., *Refractories Handbook*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. p. 215-257.

ZHANG S., JAYASEELAN D.D., BHATTACHARYA G., LEE W.E. Molten Salt Synthesis of Magnesium Aluminate (MA) Spinel Powder. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n.5, p.1724–1726. 2006.

ZHANG S. Low Temperature Synthesis of Complex Refractory Oxide Powders From Molten Salts. *Journal of Pakistan Materials Society*, V. 1, nº 2, p 49 - 53. 2007.