

Efeito da Adição de Fluoreto de Lítio na Sinterização da Alumina

Camila Cristine Lopes*, Alaelson Vieira Gomes, Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal,
Luis Henrique Leme Louro
Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
*camilacristinelopes@gmail.com

RESUMO: A incorporação de aditivos de sinterização na alumina (Al_2O_3) tem o intuito de melhorar a eficiência no processo cerâmico e, conseqüentemente, nas propriedades físico-químicas dos corpos cerâmicos. Neste trabalho investigou-se a influência do aditivo fluoreto de lítio (LiF) durante a sinterização da Al_2O_3 , utilizando a concentração em peso de 0,30% para o LiF em tratamento térmico de sinterização: 1400 °C/3h. A caracterização por tamanho de partícula indicou que a adição do aditivo LiF contribuiu para reduzir o tamanho médio de partícula após a moagem dos pós. Os resultados de densificação revelaram que a presença do aditivo de sinterização LiF resultou em maior densificação dos corpos cerâmicos. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que revelou a formação de segunda fase nos contornos de grão. Os resultados de difração de raios X identificaram essa fase como: $LiAl_5O_8$.

PALAVRAS-CHAVE: Alumina, aditivo, Fluoreto de lítio, sinterização.

ABSTRACT: The incorporation of additives in the sintering of alumina (Al_2O_3) has the aim of improvement the ceramic processing and, consequently, the physicochemical properties of bulk ceramics. In the present study, the influence of lithium fluoride (LiF) additive into Al_2O_3 sintering using a weight concentration of 0.30% LiF at 1400 °C /3h was studied. The particle size characterization indicated that the addition of LiF reduced the average particle size after milling the powders. The densification of bulk ceramics revealed higher values in the presence of LiF additive sintering. The superficial morphology of sintered Al_2O_3 -LiF bulk ceramics were characterized by scanning electron microscopy (SEM), which revealed the formation of second phase in the grain boundary. X-ray diffraction (XRD) analysis identified this second phase as: $LiAl_5O_8$.

KEYWORDS: Alumina, additive, Lithium fluoride, sintering.

1. INTRODUÇÃO

A alumina (Al_2O_3) tem sido intensamente estudada por ser um material cerâmico muito versátil e facilmente adaptado para diversas aplicações. Dentre as suas propriedades, a sua alta dureza permite utilizá-la, por exemplo, como elemento resistente ao desgaste na indústria de abrasivos. Além de possuir boas propriedades dielétricas, mecânicas e refratárias, a Al_2O_3 tem a capacidade de adaptar-se a aplicações onde a temperatura representa um fator crítico [1]. Entretanto, existem limitações na sua aplicação, devido a sua baixa resistência mecânica à flexão e baixa tenacidade à fratura [2]. Por isso, torna-se necessário otimizar suas propriedades mecânicas e/ou desenvolver novos materiais compostos.

O processo final de fabricação do material com as propriedades desejadas da Al_2O_3 pode ser obtido pela sinterização, que consiste na densificação do material decorrente de um processo termicamente ativado de difusão. Os mecanismos envolvidos na sinterização são fundamentais para o controle dos parâmetros microestruturais, e são influenciados pelas características do pó cerâmico [3]. A sinterização pode ocorrer de acordo com dois tipos básicos: em presença de fase líquida ou em estado sólido, conforme mostrado na Fig. 1.

As interações entre duas partículas esféricas que ocorrem durante a sinterização estão representadas pela Fig. 1 (a), formando uma região curva conhecida como pescoço. Esta região constitui um destino de matéria, onde átomos da superfície migram e, como resultado, ocorre o engrossamento do pescoço contribuindo para aproximar o centro das partículas e a consolidação do material. Em presença de fase líquida Fig. 1 (b), a pressão capilar auxilia na penetração do líquido nos interstícios e os efeitos de solução-reprecipitação contribuem para o transporte da matéria nesta região [5].

Ao introduzir aditivos de sinterização na Al_2O_3 , diversas mudanças nas propriedades físico-químicas dos materiais são esperadas. Além disso, a procura pela produção de uma

Al_2O_3 com elevada densidade e microestrutura uniforme tem sido um dos principais focos dos estudos em cerâmicas avançadas [6, 7]. A utilização de aditivos na Al_2O_3 que promovam a sinterização em presença de fase líquida é decorrente da formação de um líquido na estrutura do compacto, resultado da fusão de um dos componentes do sistema. Com isso, maiores taxas de difusão são promovidas pela presença da fase líquida, proporcionando uma sinterização mais rápida, e, em alguns casos, em temperaturas menores. Além disso, as forças de capilaridade ocorrem no sistema devido ao molhamento do líquido sobre as partículas, promovendo uma rápida densificação do compacto. Quando a molhabilidade do sólido pelo líquido é favorável, estas forças reduzem o atrito entre as partículas, e auxiliam no rearranjo das partículas sólidas [4, 8].

Estudos sobre o efeito de diferentes aditivos de sinterização da Al_2O_3 são discutidos por GOMES em 2004 [9]. De acordo com o autor, amostras contendo a adição de 4% em peso de nióbia sinterizados à 1400°C apresentaram uma densificação superior àquelas sem qualquer tipo de adição, sinterizados a uma temperatura mais elevada (1600°C). Este fato foi possível, pois este aditivo produziu uma microestrutura de grãos de alumina com a fase $AlNbO_4$ em seus contornos, sem que haja volatilização de material. Dando continuidade ao trabalho desenvolvido por Gomes [9], estudos recentes [10, 11] demonstraram que a atuação de um outro composto utilizado como aditivo de sinterização forneceu uma opção ainda mais econômica para o sistema cerâmico $Al_2O_3 - Nb_2O_5$. Neste contexto, o uso do fluoreto de lítio (LiF) surgiu com um potencial aditivo de sinterização, em presença de fase líquida, devido ao seu baixo ponto de fusão (845°C), dentre outras propriedades [12].

Diante disso, a motivação deste estudo foi investigar o comportamento de sinterização da Al_2O_3 em presença de fase líquida, ao se adicionar o LiF, devido ao sucesso obtido em trabalhos anteriores [10, 11]. O objetivo deste estudo foi

avaliar a influência da utilização de LiF, como aditivo no comportamento de sinterização da Al_2O_3 , na temperatura de 1400° C. Investigou-se a influência do tamanho e distribuição de tamanho das partículas e a eficiência do processo de moagem na sinterização da Al_2O_3 . Analisou-se também a superfície de fratura das amostras, após a sinterização da Al_2O_3 , através de uma análise microestrutural por MEV e foram identificadas as fases presentes através da técnica de difração de raios X.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para fabricação dos corpos cerâmicos, foi utilizada a alumina (Al_2O_3) adquirida da empresa nacional Treibacher Scheifmittel e o fluoreto de lítio (LiF), da Vetec, como aditivo de sinterização. O polietileno glicol (PEG) 400, da marca Vetec, foi utilizado como ligante orgânico para conferir resistência mecânica ao corpo verde durante as etapas de conformação e sinterização. As composições investigadas são apresentadas na Tab. 1.

Tab 1. Identificação das amostras utilizadas nas medidas de densidade e densificação.

Adição de LiF	
(0,00%)	(0,30%)
A1 – A3	A4 – A6

A preparação dos corpos cerâmicos foi iniciada pela mistura dos pós de Al_2O_3 , do aditivo de sinterização (LiF) e do ligante orgânico, na etapa conhecida por cominuição e homogeneização em um moinho de bolas MARCONI modelo MA, com jarro, esferas e haste de Al_2O_3 . A água ultrapura foi utilizada como meio líquido por um período mínimo de 8 horas. Para a retirada do líquido, a mistura foi seca em uma estufa a 70 °C por 72 horas. Os pós secos foram desaglomerados e peneirados para a obtenção de uma granulometria padrão utilizando uma peneira de abertura de 0,355mm (42 MESH).

Os corpos cerâmicos foram sinterizados na temperatura de 1400 °C, mantendo um patamar de 3 horas.

2.1 Tamanho de partícula

A análise do tamanho e distribuição do tamanho de partículas dos pós foi realizada pela técnica de espalhamento de luz em um analisador de partículas da marca Master Sizer, modelo Hydro 2000MU, com velocidade da bomba de 1800 RPM, sem dispersantes e sem ultrassom.

2.2 Confeção dos corpos de prova

A conformação mecânica do pó para a produção do corpo verde foi conduzida pelo método de prensagem uniaxial a frio a 50 MPa. Para confeção das amostras, foi utilizado uma matriz circular constituída por dois punções móveis e uma camisa flutuante, com diâmetro interno de 20 mm (Fig. 2). Os corpos cerâmicos foram confeccionados contendo 2 gramas de pó cerâmico para cada amostra utilizada no estudo do comportamento de sinterização e durante as medidas de densidade e do percentual de densificação.

2.3 Densidade e densificação

Enquanto que as análises de densidade das amostras a verde foram realizadas pelo método geométrico (através da razão entre a massa e volume do corpo cerâmico), as análises de densidade

das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220:2011 [13].

A análise estatística dos dados foi realizada por meio do cálculo da análise de variância, seguida pelo teste de Tukey para correlacionar a diferença entre as médias investigadas.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI e modelo QUANTA FEG 250. Foi possível observar a morfologia superficial de fratura das amostras, bem como a formação de novas fases após a sinterização. Realizou-se também a análise de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) identificando qualitativa e semi-quantitativamente a composição química das amostras.

2.5 Difração de raios X (DRX)

As análises por DRX das amostras sinterizadas foram realizadas com o equipamento X'Pert Pro da Panalytical. A varredura ocorreu na faixa de 20° a 90°, com passe de 0,02° e tempo de 2 segundos, utilizando um tubo com fonte de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com tensão de 45 kV e corrente de 40 mA. A análise quantitativa das fases foi realizada utilizando o programa TOPAS versão Acadêmica 4.1 (Bruker, Alemanha), obtendo as porcentagens de fases cristalinas das amostras tratadas termicamente. Entretanto, para este trabalho, os resultados do refinamento pelo método de Rietveld apresentaram altos valores do indicador GOF, aproximadamente igual a 3, representando uma análise semi-quantitativa dos dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tamanho de Partícula

Foram obtidos os valores de tamanho de partículas e distribuição do tamanho de partículas a fim de avaliar a eficiência do processo de moagem. As características de cada um desses fatores podem influenciar diretamente no processamento cerâmico. A área específica e a o diâmetro médio das partículas como recebidas e para a mistura dos pós, após a etapa de cominuição, estão ilustradas nas **Tab. 2** e **Tab. 3** e nas **Fig. 3** e **Fig. 4**.

Tab 2 - Área específica e diâmetro médio das partículas como recebidas

Grupo	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro médio das partículas (µm)
Al_2O_3	1,400	4,289
LiF	0,573	10,464

Tab 3 - Área superficial específica e diâmetro médio das partículas após cominuição

Grupo	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro médio das partículas (µm)
A1-A3	1,291	4,641
A4-A6	1,423	4,221

Foi observado que a área superficial específica da Al_2O_3 foi maior do que a do LiF, como recebidos. Após a etapa de

cominuição, o diâmetro médio das partículas do pó diminuiu com a adição do aditivo LiF e, consequentemente, o aumento da área superficial específica foi verificado. Uma série de fatores pode alterar o empacotamento de um determinado grupo de partículas, dentre eles, o tamanho e morfologia das partículas. Sabe-se que partículas muito pequenas apresentam uma elevada área superficial e este princípio pode ser confirmado pelos diâmetros médios das partículas encontrados através das análises de tamanho das partículas [14, 15]. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial e, portanto, do excesso de energia superficial (sólido vapor) das partículas soltas, substituindo-as por um sólido ligado contendo contornos de grãos e energia associada mais baixa.

A granulometria de partida da matéria prima também pode condicionar o início do processo de moagem, assim como a dureza de cada matéria prima pode ser um fator importante e responsável pela evolução da moagem [16]. Espera-se que materiais mais duros sejam mais difíceis de moer e, por isso, a evolução da moagem pode ser atribuída aos graus de dureza dos materiais utilizados. As partículas de LiF representam uma dureza 4 na escala de dureza Mohs, sendo menos duras quando comparadas com a alumina, de dureza 9 [17]. Este fato justifica que a diferença de dureza da alumina para o aditivo foi um fator que contribuiu pela evolução mais efetiva da moagem.

No presente trabalho, a não existência de partículas menores que 0,1 μm demonstrou ser uma vantagem ao sistema, já que a presença de partículas muito finas contribui para a formação de aglomerados. Aglomerados podem ocasionar uma diminuição da densidade a verde, prejudicando a fluidez e o empacotamento do corpo cerâmico [14, 18]. Através da análise de tamanho de partículas, verificou-se existir uma ampla faixa de distribuição do tamanho de partículas, compreendida entre 0,2 e 100 μm . Autores afirmam que uma mistura de pós contendo diversos diâmetros contribui para a ocupação dos interstícios vazios entre as partículas. Isto aumenta o empacotamento e diminui a porosidade do sistema [13,14].

3.2 Densidade e Densificação

A Tab. 4 apresenta a densidade média e a densificação média a verde dos corpos cerâmicos investigados neste trabalho. O valor de densidade a verde para a mistura investigada foi semelhante aos resultados encontrados na literatura [9, 10, 11, 19]. A literatura aponta que para uma sinterização satisfatória; é necessário obter uma densificação a verde de, no mínimo, 55% da densidade teórica [19]. No presente estudo, os valores de densificação a verde obtidos nos corpos cerâmicos contendo LiF praticamente não modificaram negativamente a densidade a verde da Al_2O_3 .

Tab 4 - Valores médios de densidade e densificação dos corpos cerâmicos a verde

Grupo	Densidade média a verde (g/cm ³)	Densificação média a verde (%)
A1-A3	2,173	55,61
A4-A6	2,190	55,09

A Tab. 5 apresenta os resultados de densidade aparente média e densificação média dos corpos cerâmicos sinterizados a 1400 °C/3h, respectivamente.

Tab 5 - Densidade e densificação média dos corpos cerâmicos sinterizados a 1400°C/3h

Grupo	Densidade média (g/cm ³)	Densificação média (%)
A1-A3	2,557	64,25±0,65
A4-A6	2,608	65,60±1,44

Os valores de densificação média para as composições investigadas sem a adição de LiF estão coerentes com os resultados encontrados na literatura [20], apresentando um valor médio de densificação de 64,25% para as sinterizações a 1400 °C. Foi possível observar que a adição de 0,30% em peso de LiF foi aquela que apresentou maior densificação média (65,60%) nesta temperatura. Porém, não houve uma diferença estatística significativa entre as médias ($p > 0,05$). Estes resultados evidenciam que não houve uma densificação satisfatória para as amostras sinterizadas a 1400 °C, fato este que se justifica devido à insuficiente ativação térmica para a difusão.

Os benefícios do LiF, como aditivo de sinterização, são apontados nos trabalhos que motivaram esta pesquisa [10, 11]. Os autores relatam que valores de densificação média para a temperatura de sinterização de 1400 °C foram de 91% para o sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 e 93% para Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF. Entretanto, no presente estudo, os valores de densificação média não foram os resultados esperados, uma vez que o estágio final de sinterização (ou seja, quando o corpo cerâmico obtém, no mínimo, 90% da densidade teórica do material [4]) não foi alcançado para a temperatura de sinterização investigada. De acordo com os resultados, sugere-se que o efeito benéfico do aditivo LiF na densificação só foi possível mediante a interação $\text{LiF-Nb}_2\text{O}_5$ e não com $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3$.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Fig. 5 e Fig. 6 apresentam, respectivamente, a análise microestrutural por MEV e por EDS das composições cerâmicas investidas para os corpos cerâmicos sinterizados à 1400° C.

A fratura dos corpos cerâmicos apresentou um modo intergranular, sugerindo maior fragilidade na região do contorno de grão. A análise morfológica revelou uma microestrutura homogênea com regiões de grãos pequenos, de formato irregular, coexistindo com grãos maiores. A formação observada de empecoçamentos entre os grãos confirma a atuação dos processos difusionais iniciais de sinterização, caracterizado pela aproximação das partículas [4, 14, 21]. No entanto, a formação do empecoçamento e a presença de poros intergranulares são características típicas do estágio inicial de sinterização, e que sugere uma baixa densidade relativa do material a 1400° C/3h. Ficou evidenciado que o processo de sinterização foi incipiente e não progrediu eficientemente para os estágios intermediários e final. Os resultados por EDS (Fig. 6) revelaram a presença apenas do elemento Al em todo o corpo cerâmico. A adição de LiF aos corpos cerâmicos (Fig. 5b) apresenta a microestrutura de uma segunda fase presente nos contornos de grão. Entretanto, os resultados por EDS, apresentados na Fig. 6 (c, d), detectaram apenas a presença do elemento Al nestas regiões. Uma das limitações da técnica por EDS é não detectar elementos muito leves como, por exemplo, o lítio (Li). Apesar de não ter sido possível identificar o Li por EDS, é provável que a presença de segunda fase esteja relacionada ao lítio, já que esta morfologia só

foi observada nos corpos cerâmicos contendo do LiF.

3.4 Difração de raios X (DRX)

Nas análises por DRX, os difratogramas obtidos indicaram a presença de Al_2O_3 como fase majoritária para todas as composições investigadas, referente à ficha cristalográfica JCPDS 00-046-1212. Para o grupo de amostras A5-A8, a presença do composto $LiAl_5O_8$ foi identificada (ficha cristalográfica JCPDS 00-038-1425) como fase minoritária, após as adições de 0,30 de LiF (Fig. 7).

A identificação da fase $LiAl_5O_8$ por DRX confirma que a segunda fase, observada por MEV, está diretamente relacionada à presença do aditivo LiF. Estudos indicam o aparecimento da fase $LiAl_5O_8$ durante a sinterização, em temperaturas acima de $1200^\circ C$, dos pós de γ - $LiAlO_2$ e $LiAl_5O_8$ através da técnica sol-gel para razão molar Li/Al 1:1; enquanto que a estabilidade da fase $LiAl_5O_8$ somente foi demonstrada a partir de $800^\circ C$ para a razão molar Li/Al 1:5 [22]. O aumento da diferença molar no trabalho destes autores indicou uma maior estabilidade da fase $LiAl_5O_8$ em altas temperaturas, o que pode explicar o aparecimento desta fase na temperatura de $1400^\circ C$ nos corpos cerâmicos investigados neste trabalho.

No estudo sobre a densificação do sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF, foi verificado o surgimento da fase Nb_3O_7F , pela interação entre LiF e nióbio, contribuindo de forma significativa para o aumento da densificação e redução da temperatura de sinterização [11]. No entanto, o autor afirma que a presença da fase $LiAl_5O_8$ não apresentou uma influência significativa para os resultados obtidos. Esta observação vai de encontro com os resultados obtidos no presente estudo.

Em temperaturas de sinterização mais elevadas, acima de $1400^\circ C$, alguns autores [22, 23, 24] afirmam que a decomposição da fase $LiAl_5O_8$ em α - Al_2O_3 aconteça, provavelmente, associada à evaporação do lítio. Neste estudo, a segunda fase $LiAl_5O_8$, coexistindo com a microestrutura de grãos da Al_2O_3 , não apresentou eficiência como aditivo de sinterização, provavelmente, devido ao estágio final de sinterização não ter sido alcançado a $1400^\circ C$.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

A adição de LiF contribuiu para diminuir o tamanho médio de partículas do sistema cerâmico Al_2O_3 -LiF após o processo de cominuição.

A adição de LiF não influenciou na densificação a verde do sistema cerâmico Al_2O_3 -LiF e não houve uma densificação satisfatória após a sinterização a $1400^\circ C$ com patamar de 3 horas. Este fato, provavelmente, foi devido a uma ativação térmica insuficiente para a difusão.

O sistema Al_2O_3 -LiF apresentou os melhores valores de densificação, contudo não houve diferença estatística na densificação média entre as amostras Al_2O_3 e Al_2O_3 -LiF.

A fase $LiAl_5O_8$ foi identificada por DRX após a sinterização do sistema cerâmico Al_2O_3 -LiF. Entretanto, os resultados indicam que a presença da fase $LiAl_5O_8$ não favoreceu a densificação da alumina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CNPq e todo

suporte do Instituto Militar de Engenharia (IME) e do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM). Os autores declaram não haver qualquer conflito de interesse para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] al Studies (European Union) Journal, p. 109-114. 2010.
- [2] AUERKARI, P. Mechanical and Physical Properties of Engineering Alumina Ceramics. 1ª Ed. Finland, 1996.
- [3] PEELLEN, J. G. J. Alumina: Sintering and Optical Properties. PhD Thesis, Technical University Eindhoven. The Netherlands, 1977.
- [4] BARSOUM, M. W. Fundamentals Of Ceramics. Ed. Taylor & Francis, New York, USA, 2003.
- [5] BOSH, P.; NIÉPCE, J. C. Ceramic Materials. 1st Edition, Ed. Hermes Science Publication, France, 2001.
- [6] TONELLO, K. P. S. Compositos à Base de Al_2O_3 , com Adições de NbC e de MgO. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, 2009.
- [7] WANG, H; et al. Effect of Mg Doping on Microwave Dielectric Properties of Translucent Polycrystalline Alumina Ceramic. Ceramics International, v. 39, p.1583-1586, 2013.
- [8] GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering. Ed Springer Science & Business Media, USA, 2013
- [9] GOMES, V. G. Comportamento Balístico da Alumina com Adição de Nióbia e Variação da Geometria do Alvo. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [10] JESUS, R, R. Efeitos da Adição do Fluoreto de Lítio na Densificação da Alumina Aditivada com 4% em Peso de Nióbia. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2016.
- [11] SANTOS, L, J. Comportamento Balístico Decomponente Cerâmico à Base de Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF em Blindagem Multicamada. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2016.
- [12] MONTEREALI, R. M. Point Defects In Thin Insulating Films Of Lithium Fluoride For Optical Microsystems. Handbook of Thin Film Materials, Chapter 7. v. 3, p. 399-431. Italy, 2002.
- [13] NBR 6220. Material refratário denso – determinação da densidade de massa 127 aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, ABNT, 2ª edição, 2011.
- [14] REED, J. S. Principles of Ceramic Processing. Edition; Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2nd. New York, 1995.
- [15] DE CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. Cerâmica, v. 55, p.18-32, 2009.
- [16] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J.C.C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. Revista Cerâmica Industrial, v.6, n.2, p. 7-11, 2001.
- [17] CALLISTER. W.D.; RETHWISCH, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Editora LTC. 8ª Ed. Rio de Janeiro, 2013.
- [18] TRINDADE, W. Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com Nióbia. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- [19] ACCHAR, W. Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1985.
- [20] LOURO, L. H. L; GOMES, A. V.; DA COSTA, C. R. C. Material Cerâmico para Emprego em Blindagem. Revista Militar de Ciência & Tecnologia, v. XVIII - 1 2 Quadrimestre, p. 5-10, 2001.
- [21] COBLE. R.L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. General Electric Research Laboratory, Journal of Applied Physics, v. 32, n. 5, p. 787-792, 1961.
- [22] AOYAMA, M., et al. Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors, Journal of Luminescence, v. 135, p. 211-215, 2013
- [23] KUTTY, T.R.N, NAYAK, M. Cationic distribution and its influence on the luminescent properties of Fe3+-doped $LiAl_5O_8$ prepared by wet chemical methods. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 269, p. 473-479. 1998.
- [24] VILLALOBOS, G. R. et al. Degradation of Magnesium Aluminum Spinel by Lithium Fluoride Sintering Aid. J. Am. Ceram. Soc., v. 88, n. 5, p. 1321-1322, 2005.