

Estudo da densificação e formação de fases de cerâmicas de alumina dopadas com nióbia e fluoreto de lítio

Pedro Craveiro Rodrigues dos Santos Credmann^a, Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira^b, Matheus Pereira Ribeiro^c, Thuane Teixeira da Silva^d, Alaelson Vieira Gomes^e

^apedro.craveiro.rodrigues@gmail.com, Mestrado em Ciência dos Materiais. ^bpedro.poubel@gmail.com, ^cmpmatheusr@gmail.com, ^dthuaneteixeiraa@gmail.com, ^ealaelson@ime.cb.br, Aluno de Mestrado-IME / SE-8.

RESUMO: As propriedades das cerâmicas avançadas permitem sua adoção como proteção balística, principalmente naquelas compostas de diversas camadas, presente na primeira camada de impacto. Dentre estas cerâmicas, a alumina (Al_2O_3) possui menor custo por sua facilidade de obtenção, mas está limitada à baixa flexão e tenacidade à fratura. Desta forma, propõe-se a adoção de aditivos, como a nióbia (Nb_2O_5) e o fluoreto de lítio (LiF), os quais já apresentaram melhorias na sinterização e densificação do material final. O presente trabalho analisou a influência destes compostos na alumina de modo a se observar a formação de fases. Dessa forma, observou-se um incremento de cerca de 14% na densificação. Além disso, constatou-se a ausência de impurezas através da observação das fases no ensaio de DRX. As análises em MEV constatou a diminuição da porosidade e das fases formadas após a sinterização.

ABSTRACT: The properties of advanced ceramics allow their adoption as ballistic protection, especially the multilayered, which are in the first impact layer. Among these ceramics, alumina (Al_2O_3) has a lower cost due to its ease of obtaining, but it is limited to low flexion and fracture toughness. Thus, it is proposed the use of additives, such as niobium oxide (Nb_2O_5) and lithium fluoride (LiF), which have already shown improvements in the sintering and densification of the final material. The present work analyzed the influence of these compounds on alumina in order to observe the phase formation. There was an increase of about 14% in densification. Furthermore, the absence of impurities was verified through the phases in the XRD test. The SEM analyzes found a decrease in porosity and phases formed after sintering.

PALAVRAS-CHAVE: Densificação. Cerâmicas Avançadas. Alumina. Nióbia. Fluoreto de Lítio.

KEYWORDS: Densification. Advanced Ceramics. Alumina. Niobium Oxide. Lithium Fluoride.

1. Introdução

As cerâmicas avançadas apresentam vasta aplicação como blindagens balísticas. Isto se deve principalmente por suas propriedades mecânicas somadas às características como baixa densidade, que fornecem uma grande relação resistência mecânica/densidade em comparação com outras classes de materiais usados para o mesmo propósito [1-3].

É possível aplicar as cerâmicas avançadas em blindagens mistas, as quais são compostas de sobreposição de placas de diferentes materiais visando empregar cada uma de suas características para se garantir o melhor desempenho possível. Como os materiais cerâmicos apresentam elevada dureza e resistência à compressão, porém baixa resistência à tração, são utilizados na primeira camada de modo a resistir aos eventos iniciais de compressão provenientes do impacto do projétil [4-6].

Uma das principais cerâmicas utilizadas na fabricação de blindagens é o óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado alumina. Este material é uma das cerâmicas avançadas mais estudadas pelo fato de possuir baixo custo, facilidade de obtenção e por possuir boas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas. Por outro lado, elas possuem limitações de aplicação devido à baixa resistência à flexão e tenacidade à fratura, com sua baixa resistência ao choque térmico [7-9].

Visando reduzir as consequências das limitações citadas, alguns elementos dopantes são inseridos na composição da alumina, o que gera uma melhora na densificação, bem como na resistência à flexão e tenacidade à fratura [10]. Um dos elementos conhecidos por influenciar nas propriedades da alumina é o óxido de nióbio e nióbio (Nb_2O_5). Este óxido, quando adicionado em pequenas frações na composição da alumina, apresentou resultados que comprovam a melhora nas propriedades originais da cerâmica.

Gomes e colaboradores [11] adicionaram 4 e 6% em peso de Nb_2O_5 na composição da alumina. Neste estudo verificou-se um aumento na densificação e redução da temperatura de sinterização de 1600 °C para 1400 °C. Já Trindade et al. [12] investigaram a influência do tempo de sinterização na densificação de cerâmicas de alumina dopadas com 4% em peso de Nb_2O_5 . Dessa forma, foi verificado que o aumento no tempo total de sinterização exerce efeito significativo no aumento da densidade.

Outro dopante que pode ser utilizado em conjunto com a Nb_2O_5 é o fluoreto de lítio (LiF). Quando adicionado em pequenas concentrações na alumina com Nb_2O_5 , o LiF acelera a difusão durante a sinterização e aumenta a densificação e dureza das cerâmicas de alumina. Alguns trabalhos recentes relataram o uso do LiF como dopante na composição da alumina. Santos et al. [13] investigaram a influência da adição de LiF em concentrações variando de 0% a 1,5%, junto da adição de 4% de Nb_2O_5 . Neste estudo foi constatado que a adição de 0,5% de LiF conferiu melhores propriedades como maior densificação e dureza. Silveira et al. [14] estudaram a influência da ativação das fases formadas pela interação entre a Nb_2O_5 e LiF, através de calcinação destes materiais e depois adicionados na alumina. Foi verificado maiores densificações nos grupos com temperatura de calcinação próximas à temperatura de fusão do LiF.

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho se dá em avaliar a densificação de cerâmicas de alumina, dopadas com nióbia e fluoreto de lítio, e analisar a formação de fases após a sinterização.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais de partida

Os pós utilizados para a confecção das cerâmicas são: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ APC 11 SG, da fabricante Alcoa (Brasil); Nb_2O_5 , adquirida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM (Brasil); fluoreto de lítio (LiF), obtido pela Dinâmica (Brasil). O ligante orgânico utilizado para conferir resistência ao corpo à verde foi o Polietilenoglicol (PEG 300) da empresa Isofar (Brasil).

A seguir, na **tabela 1**, estão descritas as massas utilizadas para formar a mistura, a densidade de cada item e sua porcentagem em peso total.

Tab. 1 - Densidade dos elementos constituintes das cerâmicas produzidas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Al_2O_3	3,96
Nb_2O_5	4,60
LiF	2,65
PEG	-

A densidade das misturas foi determinada a partir da Regra das Misturas, dada a seguir na **equação 1**, onde foram utilizadas as densidades de cada elemento e sua fração em peso, excluindo-se o PEG, eliminado durante a sinterização.

$$\rho = (\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} x m_{\text{Al}_2\text{O}_3}) + (\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5} x m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}) + (\rho_{\text{LiF}} + m_{\text{LiF}}) \quad (3)$$

As porcentagens de adição de cada elemento foram 0,5% em peso de LiF, 4% em peso de Nb_2O_5 e 95,5% em peso de Al_2O_3 . Na **tabela 2**, estão descritas as densidades de cada composição da mistura.

Tab. 2 - Densidade teórica das amostras obtidas por meio da regra das misturas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Al_2O_3	3,960
Al_2O_3 - 4%pNb ₂ O ₅	3,985
Al_2O_3 -4%pNb ₂ O ₅ - 0,5%p LiF	3,979

2.2 Processamento das amostras

Os materiais de partida foram inseridos em um jarro revestido de alumina. Foram inseridos, junto destes elementos, água deionizada na proporção de 1:1, de modo a facilitar a homogeneização, e bolas de alumina, para uma melhor cominuição dos pós. A moagem e mistura foi feita em moinho de bolas por um período de 8h, seguido de secagem em estufa, em temperatura de 80 °C, por um período de 48h.

Após a secagem, a mistura resultante da moagem foi desaglomerada com o auxílio de pistilo e almofariz, seguido de peneiração para obter granulometria desejada. Foi utilizado um agitador de peneiras por um período de 3 min, adotando-se a peneira DIN 4188 com abertura de 0,255 mm.

A preparação dos corpos cerâmicos à verde foi feita através de prensagem uniaxial a frio por uma prensa SKAY, com capacidade de 30 t. Os discos cerâmicos foram preparados com matrizes de 15 mm de diâmetro para os ensaios de Arquimedes e flexão. A sua prensagem foi realizada em duas etapas: a primeira consistiu de uma leve pré-carga para o assentamento dos pós na matriz e a posterior da prensagem com carga de 30 MPa de modo a dar o formato de pastilha aos pós.

O processo de sinterização das amostras foi realizado convencionalmente, sem a presença controlada. A sinterização foi realizada em um forno JUNG com o processo alcançando o patamar máximo de temperatura de 1400 °C. A rota de sinterização é mostrada a seguir na **figura 1**.

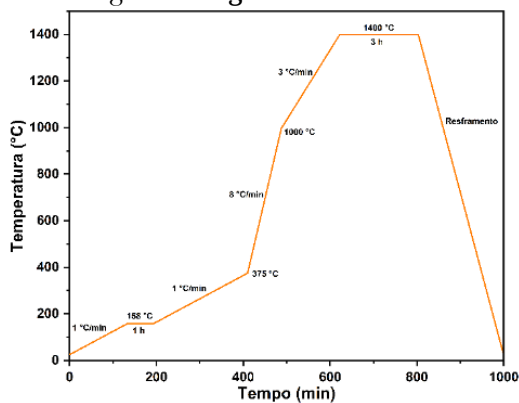


Fig. 1 – Rota de sinterização utilizada neste estudo.

2.3 Caracterização

2.3.1 Cálculo de densidade verde

A partir do valor de densidade teórica encontrada através da Regra das Misturas, foi possível calcular a densidade e densificação dos corpos cerâmicos à verde.

Dessa forma, adotou-se a **equação 2** para determinar a densidade à verde, a partir da relação entre massa e volume da amostra. Já a densificação à verde, mostrada a seguir na **equação 3**, foi calculada a partir da porcentagem da diferença do valor de densidade obtido pela densidade teórica encontrada na regra das misturas da **equação 1**.

$$\rho_{verde} = \frac{massa_{amostra}}{volume_{amostra}} \quad (2)$$

$$Densificação_{verde} = \left(\frac{\rho_{verde}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

2.3.2 Densificação das amostras sinterizadas

O cálculo de densidade e densificação dos corpos cerâmicos sinterizados foi realizado com base na NBR 16667:2017 [15]. Através da equação 4, fundamentada na técnica de Arquimedes, que considera os dados de massa imersa (m_i), massa úmida (m_u) e massa seca (m_s), obtém-se a densidade aparente. Com esse resultado, é possível determinar a densificação do corpo cerâmico através da diferença entre a densidade aparente e a densidade teórica do corpo (**equação 5**).

$$\rho_{aparente} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times \rho_{líq} \quad (4)$$

$$Densificação = \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

2.3.3 Difractometria de raios X (DRX)

A análise por DRX permitiu a identificação das fases presentes nos pós de partida e nas amostras sinterizadas. O ensaio foi realizado em um difratômetro *Panalytical X'pert MRD*, com radiação de Co-K α , potência de 40KV e corrente de 30 mA. A varredura variou entre 5 a 80°.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A observação da superfície de fratura das amostras sinterizadas foi feita através de um microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 250. Foi adotado um feixe com potência de 20 kV e 5 μ m de diâmetro. As magnificações variaram entre 2000 e 20.000x, de modo a permitir a examinar as microestruturas. As

amostras foram anteriormente recobertas com ouro para possibilitar a visualização completa.

3. Resultados e discussão

3.1 Densificação das amostras

A seguir, na **tabela 3**, estão descritos os resultados de densificação à verde dos grupos de amostras analisados.

Tab. 3 - Resultados de densidade relativa à verde das amostras.

Material	Densidade (g/cm ³)	Densificação à verde (%)
Al ₂ O ₃	2,174 ± 0,08	54,53 ± 2,09
Al ₂ O ₃ /4%pNb ₂ O ₅	2,506 ± 0,05	62,80 ± 1,17
Al ₂ O ₃ /4%pNb ₂ O ₅ /0,5%p LiF	2,322 ± 0,05	58,09 ± 1,42

O resultado obtido para a alumina pura, 54,53 %, é compatível com a literatura [16]. É proposto nela que, para uma boa sinterização de corpos compostos de alumina, a densificação dos corpos à verde deve ser de pelo menos 55 %. A adição de nióbia na alumina influenciou consideravelmente na densificação relativa à verde dos corpos cerâmicos, onde foi observado um aumento da densificação para 62,80 %. Por sua vez, a adição de LiF exerceu uma influência pouco relevante no parâmetro das amostras analisadas.

A seguir, na **tabela 4**, estão descritos os resultados de densidade relativa das amostras após a sinterização.

Tab. 4 - Resultados de densidade e densificação relativa das amostras sinterizadas

Material	Densidade (g/cm ³)	Densificação Relativa (%)
Al ₂ O ₃	3,289 ± 0,067	83,06 ± 1,69
Al ₂ O ₃ /4%pNb ₂ O ₅	3,700 ± 0,053	92,84 ± 1,33
Al ₂ O ₃ /4%pNb ₂ O ₅ /0,5%p LiF	3,836 ± 0,027	96,41 ± 0,68

A partir dos valores exibidos na **tabela 4**, é possível observar que a densificação de todos os grupos de amostras apresentou altos valores quando comparados com a literatura. A alumina pura

apresentou densificação de 83,06 %, valor superior ao que Gomes et al. [11] encontrou para o mesmo material sinterizado a 1600 °C (71,8 %).

A adição de nióbia e do fluoreto de lítio provocou um aumento relevante na densificação das cerâmicas de alumina. As amostras com 4 % de nióbia alcançaram uma densificação média de 92,84 %, já as cerâmicas com adição de 4 % de nióbia e 0,5 % de LiF apresentaram densificação de 96,41 %. Estes valores são superiores aos encontrados em diversos outros trabalhos [11-14,17,18]. O aumento na densificação das amostras com nióbia e fluoreto de lítio se dá a partir da sinterização em fase líquida. Neste processo, os dopantes com baixo ponto de fusão formam uma fase eutética que percorre os poros e vazios da cerâmica, o que facilita o processo de difusão dos grãos e a formação dos pescoços de densificação [19].

3.2 Difratometria de raios X

A seguir, as **figuras 2 e 3** apresentam os difratogramas dos materiais precursores usados e das cerâmicas sinterizadas com suas respectivas fases indicadas.

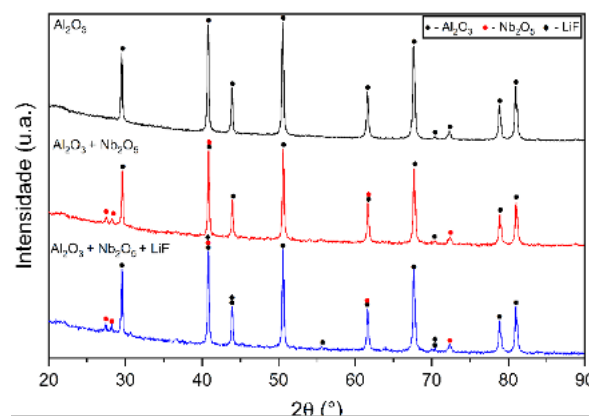


Fig. 2 – Difratomogramas dos pós de partida.

A partir dos difratogramas da **figura 2**, é possível observar que os materiais precursores não apresentaram impurezas que possam prejudicar a densificação das amostras. Isto se justifica a partir da presença somente das fases relativas à alumina, nióbia e fluoreto de lítio respectivamente.

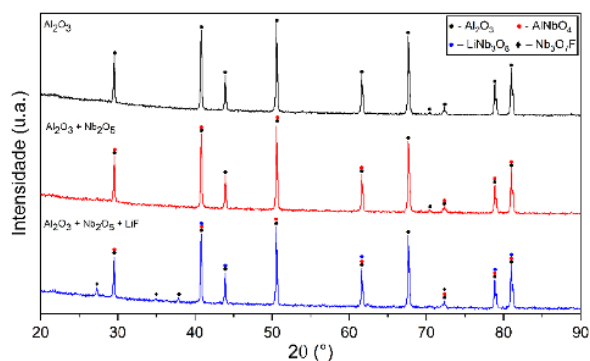


Fig. 3 – Difratomogramas das amostras sinterizadas.

A partir dos difratogramas da **figura 3**, é possível observar a formação de três fases além da alumina, durante a sinterização. A interação da alumina com a nióbia durante a etapa de homogeneização provoca a formação de niobato de alumínio (AlNbO_4) em altas temperaturas [20]. Por sua vez, a fase niobato de lítio (LiNbO_3) é formada a partir da interação da nióbia em temperaturas acima de 1000°C , formando fase líquida. A formação de LiNbO_3 promove um aumento da densificação porque a fase líquida preenche os poros, o que contribui para o aumento da difusão e da densificação da alumina [21]. A fase fluoreto de nióbio ($\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$) também foi encontrada nas amostras sinterizadas. Esta fase é formada a partir da temperatura de fusão do LiF, onde a interação com a nióbia permite que esta desapareça por completo, restando apenas as fases LiNbO_3 e $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ [22].

A presença dessas fases é um fator de grande importância no controle da microestrutura da alumina, pois estas fases agem diretamente na aceleração da difusividade dos contornos de grão, promovendo uma maior densificação das cerâmicas [23]. A formação dessas fases preferencialmente nos contornos de grão é a chave para o aumento na densificação, pois o fato do contorno de grão ser uma região de maior energia, os grãos tendem a crescer nessas regiões. Com isso, a área total do contorno de grão diminui, reduzindo a energia livre do sistema [24]. As fases líquidas precipitadas nos contornos de grão bloqueiam o movimento, favorecendo a eliminação dos poros atrelados a esse contorno de grão [24,25].

3.2 Veículo Aéreo Não Tripulado

As micrografias de fratura das amostras analisadas são exibidas a seguir nas **figuras 4, 5 e 6**. A Figura 4 mostra a superfície de fratura da alumina com ampliação de 5000x e 20000x.

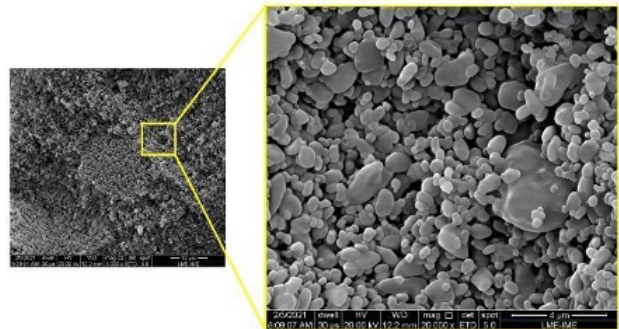


Fig. 4 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina pura. Ampliação de 5000 e 20000x.

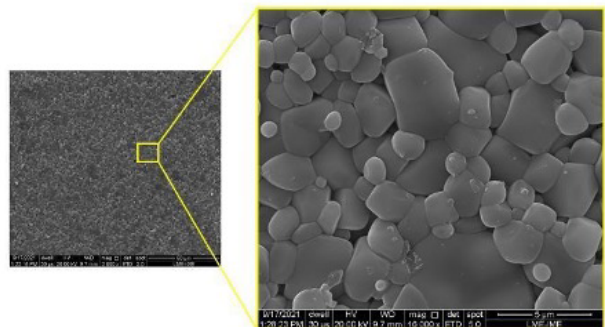


Fig. 5 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina dopada com nióbia. Ampliações de 2000 e 16000 x.

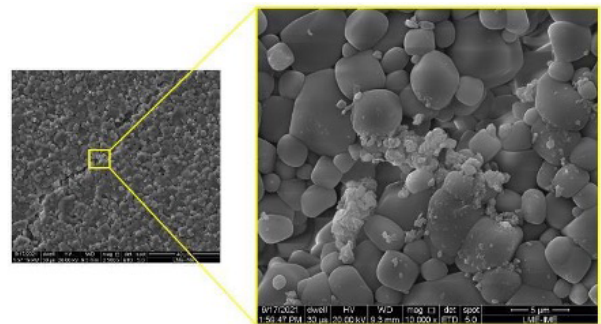


Fig. 6 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina dopada com nióbia e fluoreto de lítio. Ampliações de 2500 e 10000x.

A partir das micrografias da Figura 4, é possível observar que as amostras de alumina pura

apresentaram alta porosidade. Essa alta porosidade se dá pela falta de dopantes na composição da alumina, influenciando diretamente no modo de sinterização.

As amostras de alumina dopadas com nióbia apresentaram um aumento considerável na densificação, que pode ser observado na micrografia da **figura 5** e corroborado pelos resultados de densificação apresentados no tópico 3.2 deste trabalho. A adição de nióbia na alumina formou o AlNbO_4 que já é relatada em pesquisas anteriores como uma fase que promove a aceleração da difusão dos grãos, se alojando especialmente nos contornos de grão, reduzindo a porosidade do material e promovendo um aumento na densificação [11-14].

As amostras dopadas com nióbia e fluoreto de lítio apresentaram densificações relativas muito altas, quase alcançando 97% de densificação. Nas micrografias da **figura 6**, é possível observar a formação de trincas intergranulares na amostra. Essas trincas se concentraram especificamente nos contornos do grão, percorrendo a amostra em sua totalidade. A quase ausência de poros é dada devido ao preenchimento dos vazios pelas fases eutéticas

formadas durante a sinterização (AlNbO_4 , LiNbO_3 e $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$).

6. Conclusões

Neste trabalho, cerâmicas avançadas de alumina, dopadas com 4% em de Nb_2O_5 e 0,5% em peso de LiF foram produzidas através de sinterização convencional com patamar de temperatura de 1400 °C por 3 h.

Os resultados apresentados mostraram que a adição de Nb_2O_5 e LiF aumentaram a densificação da alumina em 14%, devido à formação de fases líquidas que favoreceram a difusão durante a etapa de sinterização das amostras.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

- [1] G.J. APPLEBY-THOMAS, D.C. WOOD, A. HAMEED, J. PAINTER, B. FITZMAURICE, On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics, *Int. J. Impact Eng.* 100 (2017) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2016.10.008>.
- [2] X. GUO, X. SUN, X. TIAN, G.J. WENG, Q.D. OUYANG, L.L. ZHU, Simulation of ballistic performance of a two-layered structure of nanostructured metal and ceramic, *Comp. Struct.* 157 (2016) 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.08.025>.
- [3] J. PITTARI, G. SUBHASH, J. ZHENG, V. HALLS, P. JANNOTTI, The rate-dependen fracture toughness of silicon carbide- and boron carbide-based ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4411–4422. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.027>.
- [4] L.M. BRESCIANI, A. MANES, M. GIGLIO, An analytical model for ballistic impacts against ceramic tiles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21249–21261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.172>.
- [5] K. AKELLA, Studies for Improved Damage Tolerance of Ceramics Against Ballistic Impact Using Layers, *Procedia Eng.* 173 (2017) 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.006>.
- [6] C.E.J. DANCER, J.N.F. SPAWTON, S. FALCO, N. PETRINIC, R.I. TODD, Characterisation of damage mechanisms in oxide ceramics indented at dynamic and quasi-static strain rates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4936–4945. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.054>.
- [7] A. BALASUBRAMANIAN, B. LEVINE, AND A. VENKATARAMANI, DTN Routing as a Resource Allocation Problem, In *Proceedings of the Conference on Applications, Technologies, Architectures, and Protocols for Computer Communications*, 2007, pages 373–384, New York, NY, USA. ACM.
- [8] A. EFTEKHARI, B. MOVAHEDI, G. DINI, M. MILANI, Fabrication and microstructural characterization of the novel optical ceramic consisting of $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ @amorphous alumina nanocomposite core/shell structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3297–3304. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.038>.

- [9] S. LAMOURI, M. HAMIDOUCHE, N. BOUAOUADJA, H. BELHOUCHE, V. GARNIER, G. FANTOZZI, J.F. TRELKAT, Control of the α -alumina to β -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Bul. La Soc. Esp. Cer. y Vidr.* 56 (2017) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.10.001>.
- [10] P. MILAK, F.D. MINATTO, C. FALLER, A. DE NONI, O.R. KLEGUES MONTEDO, The influence of dopants in the grain size of alumina - A review, *Mater. Sci. Forum.* 820 (2015) 280–284. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.280>.
- [11] A.V. GOMES, L.H.L. LOURO, C.R.C COSTA, Ballistic behavior of alumina with niobia additions. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, [S.L.], v. 134, p. 1009-1014, 26 jul. 2006. [Http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2006134154](http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2006134154).
- [12] W. TRINDADE, M.H.P. SILVA, A.V. GOMES, J.B. CAMPOS, L.H.L. LOURO, Processing and Properties of Niobia-Doped Alumina Sintered at 1400°C. *Mat. Sci. For.* 798 (2014) 665-670. [Http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.665](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.665).
- [13] J.L. SANTOS, R.L.S.B. MARÇAL, P.R.R. JESUS, A.V. GOMES, E.P. LIMA, S.N. MONTEIRO, J.B. CAMPOS, L.H.L. LOURO, Effect of LiF as Sintering Agent on the Densification and Phase Formation in Al₂O₃-4 Wt Pct Nb₂O₅ Ceramic Compound. *Met. Mat. Trans. A* 48 (2017) 10 4432-4440. [Http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4271-y](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4271-y).
- [14] P.H.P.M. SILVEIRA, P.R.R. JESUS, M.P. RIBEIRO, S.N. MONTEIRO, J.C.S. OLIVEIRA, A.V. GOMES, Sintering Behavior of Al₂O₃ Ceramics Doped with Pre-Sintered Nb₂O₅ and LiF, *Mat. Sci. For.* 1012 (2020) 190-195. [Http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1012.190](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1012.190).
- [15] NBR 16661:2017. Material refratário denso conformado – determinação de volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade da massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. ABNT. 2ª edição; 2017
- [16] J.I. Im, Y.J. Yook, FE Analysis of Alumina Green Body Density for Pressure Compaction Process. *J. of the Kor. Cer. Soc.* 43(12) (2006) 859-864. [Http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2006.43.12.859](http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2006.43.12.859).
- [17] W. TRINDADE, M.H.P. SILVA, A.V. GOMES, C.F.M. CHAGAS, L.H.L. LOURO, J.B. CAMPOS, Comparative Study of Solid-Phase and Liquid-Phase Assisted Sintering of Nb₂O₅-Doped Alumina, *Mat. Sci. For.* 798-799 (2014) 691-695. [Http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.691](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.691).
- [18] W. TRINDADE, M.H.P. SILVA, A.V. GOMES, C.F.M. CHAGAS, L.H.L. LOURO, Effect of Milling Medium on Alumina Additivated with Niobia. *Mat. Sci. For.* 798-799 (2014) 677-681. [Http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.677](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.677).
- [19] R.M. GERMAN, P. SURI, S.J. PARK, REVIEW: liquid phase sintering. *J. Mat. Sci.*, [S.L.], v44(1) (2009) 1-39. [Http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0](http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0).
- [20] F. KONG, L. LV, J. WANG, G. JIAO, S. TAO, Z. HAN, Y. FANG; B. QIAN, X. JIANG, Graphite modified AlNbO₄ with enhanced lithium — Ion storage behaviors and its electrochemical mechanism. *Mat. Res. Bul.* 97 (2018) 405-410. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.034](http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.034).
- [21] L.O. SVAASAND, M. ERIKSRUD, G. NAKKEN, A.P. Grande, Solid-solution range of LiNbO₃. *J. of Crys. Grow.* 22(3) (1974) 230-232. [Http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90099-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(74)90099-2).
- [22] Z. LI, F. HUANG, X. FENG, A. YAN, H. DONG, M. HU, Q. LI, Tunable band alignment in two-phase-coexistence Nb₃O₇F nanocrystals with enhanced light harvesting and photocatalytic performance, *Nanotech.* 29(22) (2018) 225605. [Http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aab68e](http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aab68e).
- [23] P. MILAK, F.D. MINATTO, C. FALLER, A. NONI-JUNIOR, O.R.K. MONTEDO, The Influence of Dopants in the Grain Size of Alumina - A Review, *Mat. Sci. For.* 820 (2015) 280-284. [Http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.820.280](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.820.280).
- [24] K. BODILOVÁ, D. GALUSEK, P.; VANČÁREK, V. POUCHLÝ, K. MACA, Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering, *Cer. Int.* 41(9) (2015) 11975-11983. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.162](http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.162).