

Efeito da adição de Nb_2O_5 na sinterização de Al_2O_3 - Y_2O_3

Effect of Nb_2O_5 addition on Al_2O_3 - Y_2O_3 sintering

R. F. Cabral¹, L. H. L. Louro²,
J. B. Campos³, E. S. Lima²

¹Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA – Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325 – 27240-560 – Três Poços, Volta Redonda, RJ, Brasil
e-mail: ricardo.cabral@foa.org.br

²Instituto Militar de Engenharia – IME – Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha – 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
e-mail: louro@ime.eb.br; sousalima@ime.eb.br

³Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – 20550-013 / Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – Urca – 22290-180, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
e-mail: brant@cbpf.br

RESUMO

A utilização de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG - “*Itrium Aluminum Garnet*” - Garnet de Alumínio e Ítrio), como reforço em matriz de Al_2O_3 tem sido estudada desde a década de 1990. As propriedades mecânicas e de resistência à fluência obtidas pelo compósito Al_2O_3 -YAG têm revelado um grande potencial para seu emprego a temperaturas elevadas por períodos longos de tempo, permitindo a sua utilização na indústria aeroespacial e energética. O objetivo desta pesquisa foi investigar a sinterização do Al_2O_3 com Y_2O_3 explorando a presença de fase líquida com o uso do Nb_2O_5 como aditivo de sinterização para a obtenção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG. No presente estudo, foram produzidas as seguintes composições, utilizando moagem de alta energia: Al_2O_3 com 4% em peso de Nb_2O_5 como aditivo de sinterização, Al_2O_3 -YAG também com 4% em peso de Nb_2O_5 e Al_2O_3 -YAG sem aditivo. Os corpos verdes foram prensados a 70 MPa e sinterizados a 1400 e 1450°C por 2, 3 e 4 h. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliação de porosidade. O compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1400 e 1450°C apresentou uma porosidade de 40 e 35%, respectivamente, indicando que ainda são necessários mais ajustes em seu processamento.

Palavras-chave: Compósito, sinterização, Al_2O_3 -YAG, Nb_2O_5 .

ABSTRACT

The use of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG - *Itrium Aluminum Garnet*) as reinforcement element in Al_2O_3 matrix has been studied since the 1990s. The outstanding mechanical properties and creep resistance obtained by the composite Al_2O_3 -YAG have revealed a great potential for its use at high temperatures for long periods, allowing its use in aerospace and energy. The objective of this research has been to investigate the sintering of Al_2O_3 - Y_2O_3 system, exploring the presence of a liquid phase from using Nb_2O_5 as a sintering additive for obtaining the Al_2O_3 -YAG biphasic composite. In this study, the following compositions have been produced using high energy milling: Al_2O_3 with 4wt% Nb_2O_5 as sintering additive, Al_2O_3 -YAG also with 4 wt% of Nb_2O_5 , and Al_2O_3 -YAG without additive. The green bodies have been pressed at 70 MPa and sintered at 1400 and 1450°C for 2, 3 and 4 h. The materials have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and their porosity was measured. The composite Al_2O_3 -YAG sintered at 1400 and 1450°C has showed a porosity of 40 and 35%, respectively, indicating that there are still needs of adjustments on its processing.

Keywords: Composite, sintering, Al_2O_3 -YAG, Nb_2O_5

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos cerâmicos possuem alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas, o que torna o seu emprego bastante viável em relação a outros cerâmicos [1]. Na década de 90, diversos pesquisadores [2,3] verificaram que o $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG - “*Yttrium Aluminum Garnet*” - Garnet de Alumínio e Ítrio) é um dos óxidos de maior resistência à fluência em elevadas temperaturas. Além disso, o YAG é quimicamente estável quando em contato com o Al_2O_3 , possui coeficiente de expansão térmica próxima ao do Al_2O_3 , resiste à vaporização em baixas pressões parciais de O_2 , não sofre mudança de fase até a temperatura de fusão e forma um eutético com o Al_2O_3 , o que permite um processamento por fusão [2, 3]. Desta forma, o YAG possui características que possibilitam o seu uso em conjunto com Al_2O_3 , na função de reforço, obtendo-se assim o compósito Al_2O_3 -YAG. Várias pesquisas indicaram propriedades mecânicas superiores deste material em temperaturas acima de $1500^\circ C$ [2, 3, 4, 5].

Como pode ser visto no diagrama de fases (Figura 1) [6], o sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 é composto pelas fases YAG e $YAlO_3$ (YAP - “*Yttrium Aluminum Perovskite*” - Perovskita de Alumínio e Ítrio). A fase $Y_4Al_2O_9$ (YAM - “*Yttrium Aluminum Monoclinic*” - Alumínio Ítrio Monoclínico), que se forma com pouco menos de 70% em mols de Y_2O_3 , não é apresentada. As linhas cheias representam o eutético estável do compósito Al_2O_3 -YAG, à $1826^\circ C$ [6] e as pontilhadas indicam a reação eutética metaestável do sistema Al_2O_3 -YAP, em $1702^\circ C$.

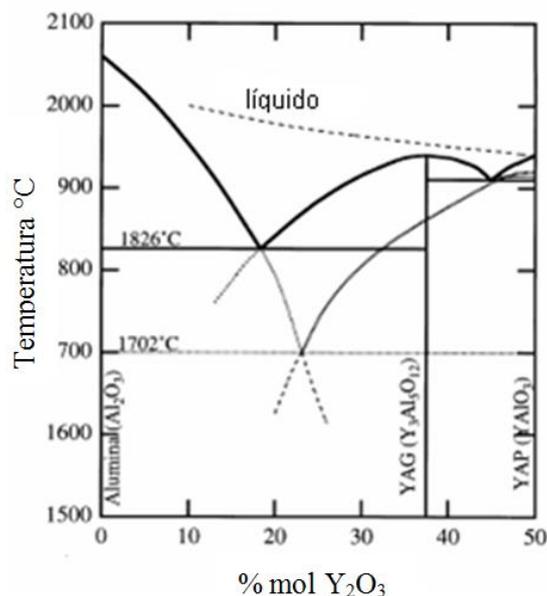


Figura 1: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [6].

A sinterização do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG ocorre normalmente por prensagem a quente de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 ou YAG sem aditivos de sinterização, em temperaturas entre 1400 e $1600^\circ C$ [1, 2, 3, 4, 5, 6]. No entanto, esse processamento é de alto custo, pois a prensa a quente é um equipamento de uso restrito e de elevado valor de manutenção e de operação. Além disso, as peças sinterizadas por prensagem a quente são de formatos simples, retangulares ou circulares, com tamanhos restritos de acordo com a matriz da prensa [7, 8]. A sinterização sem pressão em estado sólido também já foi empregada, com o uso de MgO , à $1600^\circ C$, com 12,95% em peso [9] e TEOS (tetraetilortosilicato), à $1600^\circ C$, com 0,5% em peso [10].

Na sinterização do Al_2O_3 , um dos aditivos empregados é o Nb_2O_5 . A sinterização normalmente ocorre sem pressão, pela adição de 1 a 6% em peso de Nb_2O_5 , com temperaturas entre 1400 e $1600^\circ C$ [11, 12, 13]. A formação da fase líquida niobato de alumínio ($AlNbO_5$) permite que a alumina seja sinterizada e atinja densificações de até 89% [12, 13] e 90% [11] da sua densidade teórica.

O objetivo desta pesquisa é propor uma nova rota de sinterização do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG, pelo uso do Nb_2O_5 como aditivo de sinterização ao sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 . Pretende-se, desta forma, obter o compósito sinterizado com a ajuda proveniente da formação de uma fase líquida, tal como ocorre com o Al_2O_3 aditivado com o Nb_2O_5 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós da mistura eutética $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram preparados em conformidade com a composição indicada na Figura 1, correspondendo a 18,5 e 81,5% em mols ou 63,65 e 36,35% em peso de Al_2O_3 e Y_2O_3 , respectivamente. O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ em pó foi produzido segundo a metodologia descrita em trabalho anterior [14, 15, 16]. Nesta pesquisa, três misturas foram processadas: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ sem adição de Nb_2O_5 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com adição de 4% em peso de Nb_2O_5 e Al_2O_3 com 4% em peso de Nb_2O_5 . Essa última mistura foi a de controle, já que comprovadamente é possível obter sinterização com densificação acima de 89% da densidade teórica [11, 12, 13].

As composições investigadas foram moídas em moinho de bolas planetário da marca Retsch, modelo PM-400, por 4 h. Ao término dessa etapa adicionou-se aos pós 1,5% em peso do ligante polietilenoglicol. Posteriormente, todos os pós foram secos em estufa da marca Quimis, modelo Q314 M, à 120°C, por 48 h. Em seguida, foram desaglomerados, peneirados e compactados uniaxialmente a 70 MPa, com 20 s de aplicação de carga, em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 10000. As amostras a verde, na forma de pastilhas (20 mm de diâmetro) foram tratadas termicamente à temperatura de 200°C para eliminação do ligante orgânico. Após essa etapa, foi realizada a sinterização a 1400 e à 1450°C, por 2, 3 e 4 h, para os dois primeiros materiais e à 1450°C, por 3 h, para a mistura de Al_2O_3 com 4% em peso de Nb_2O_5 , em um forno da marca NETZSCH modelo 417/1.

As análises em DRX foram realizadas em difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, usando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ com uma tensão de tubo de 40 kV, 40 mA e varredura com 2θ entre 20 e 80°. O tempo de coleta foi de 5s com passo de 0,05°. A quantificação das fases foi obtida pelo método de Rietveld, onde foi utilizado o software TOPAS 4.1, versão acadêmica.

As amostras sinterizadas foram recobertas com ouro por 3 min e observadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-5800 LV, por elétrons retroespalhados (BSE – “*Back-Scattered Electrons*”) e por elétrons secundários (SE – “*Secondary Electrons*”).

A análise de porosidade foi realizada após as medidas das densidades sinterizadas com base no princípio de Arquimedes, regulado na norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Para estas medidas, foi usada uma balança METTLER, modelo AE 200, cuja precisão é de 10^{-4} g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a quantificação de fases obtida pelo método de Rietveld do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com e sem Nb_2O_5 , sinterizado à 1400 e 1450 °C, por 2, 3 e 4h e do Al_2O_3 com Nb_2O_5 sinterizado à 1450°C, por 3h.

A quantidade de Al_2O_3 presente nos compósitos situou-se acima de 62%. Esse valor é superior ao esperado para este material, que deveria ser de 36,35% em peso [14, 15, 16, 17]. Este resultado deve-se à aditivção secundária oriunda das bolas de moagem de Al_2O_3 [14, 15, 16, 17].

As amostras de Al_2O_3 com Nb_2O_5 apresentaram a formação de 1,17% em peso de AlNbO_4 e a presença de 1,39% de Nb_2O_5 . Em outras pesquisas [11, 12, 13, 18] houve a formação completa do AlNbO_4 . Provavelmente, deveria ter sido usada uma temperatura de sinterização maior e uma taxa de aquecimento mais lenta para que todo o Nb_2O_5 pudesse reagir com o Al_2O_3 para a completa formação do AlNbO_4 .

No compósito com Nb_2O_5 houve ainda a formação da fase YNbO_4 , com valores em peso entre 4,28 e 7,05% para todas as condições estudadas e com aparente tendência de aumento para a maior temperatura. Porém, não houve a formação de AlNbO_4 , como observada na mistura anterior, provavelmente devido ao fato do ítrio ligar-se preferencialmente ao nióbio em relação ao alumínio [14, 15, 18].

Na análise de MEV por BSE do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ sinterizado por 2 h à 1450°C observou-se a presença de duas fases no compósito obtido, uma delas de coloração clara e a outra escura, conforme mostrado nos resultados das Figuras 3 (a) e (b). Essas fases foram quantificadas na Figura 3. O EDS da fase escura indica a presença majoritária do alumínio (Al). De acordo com resultados anteriores [4, 14, 15, 16, 17], a fase escura observada é o Al_2O_3 , enquanto a fase clara, o YAG, pela presença do ítrio (Y), de maior peso atômico.

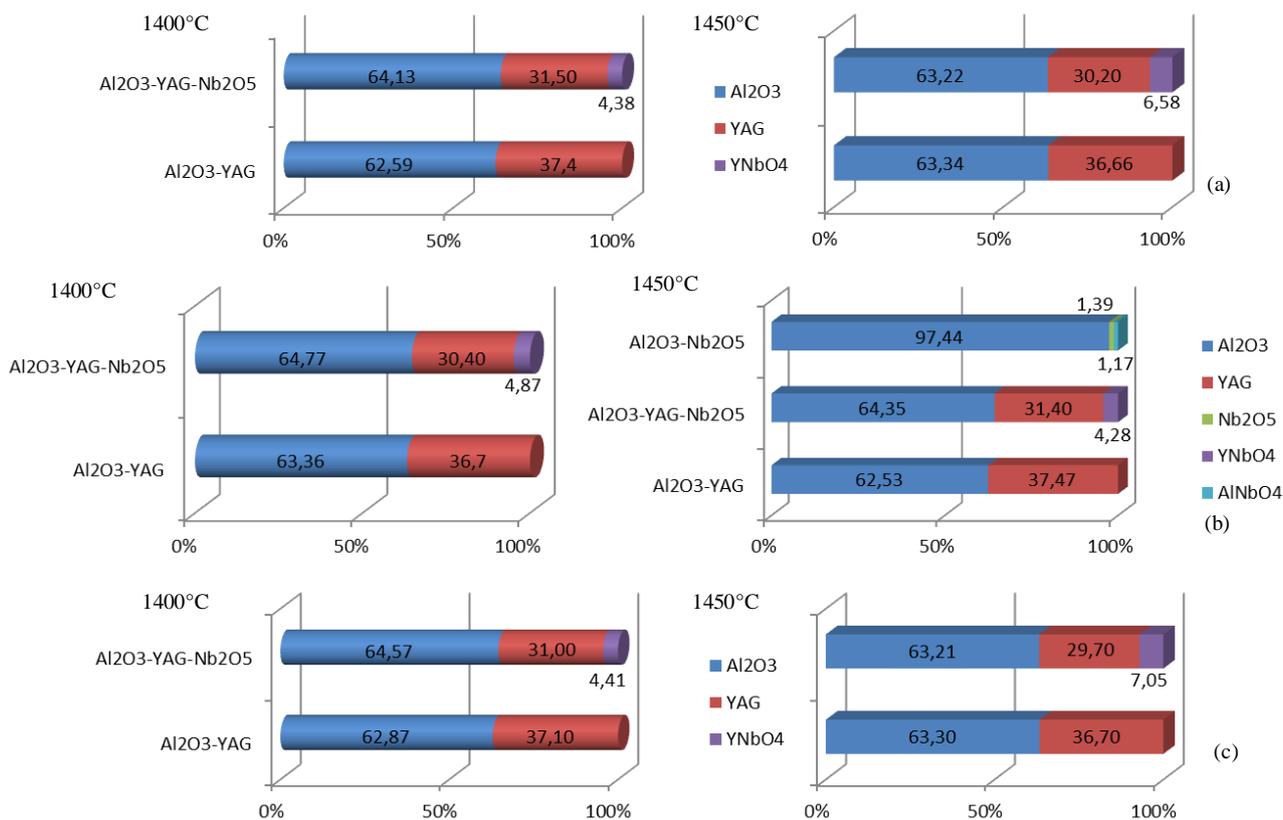


Figura 2: Quantificação de fases pelo método de Rietveld das amostras sinterizadas à 1400 e 1450°C, por 2 h (a), 3 h (b) e 4 h (c).

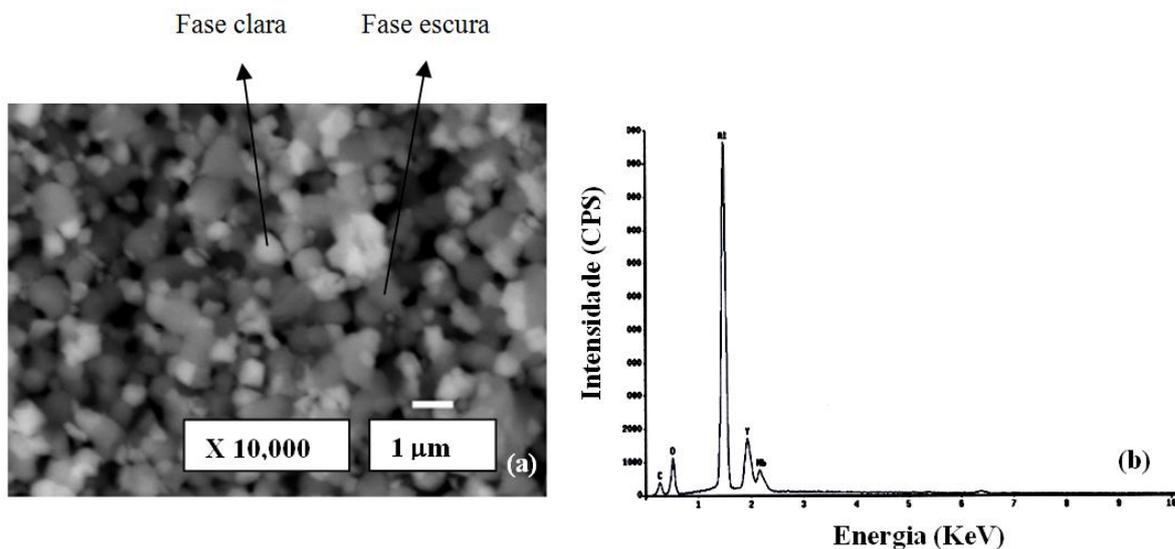


Figura 3: Compósito Al₂O₃-YAG sinterizado por 2 h à 1450°C, observado por MEV; (b) EDS da fase escura, rica em Al.

Nas amostras de Al_2O_3 com Nb_2O_5 observadas por MEV, por SE, foi possível identificar a presença de uma fase intergranular, constituída por Al e Nb, como revelados nas Figuras 4 (a) e (b). As fases presentes foram quantificadas na Figura 2, onde o percentual em peso de Al_2O_3 é majoritário em relação aos de Nb_2O_5 e de AlNbO_4 . O Nb observado pode ser oriundo de ambas as fases minoritárias. A fase AlNbO_4 foi observada como intergranular por Gomes [13].

As Figuras 5 (a) a (c) apresentam os resultados de porosidade aparente em função dos tempos de patamar de sinterização do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado com e sem Nb_2O_5 à 1400 e à 1450°C e do Al_2O_3 com Nb_2O_5 , à 1450°C. Os resultados de porosidade dos compósitos, como um todo, não foram satisfatórios, com valores situados entre 35,92 e 44,51%, onde o desvio padrão situou-se entre zero e 1,89% para todas as condições experimentais. Esse aspecto pode ser explicado pela baixa temperatura empregada e também pelo fato da força motriz para a sinterização não ter possibilitado a redução da área de superfície pela substituição das altas energias das interfaces sólido-vapor pelas menores energias das interfaces sólido-sólido [7, 8]. No entanto, foi observada uma redução da porosidade aparente com o aumento de temperatura.

Para cada tempo de sinterização, os resultados do compósito com Nb_2O_5 foram ainda inferiores ao do compósito sem aditivo. Isto pode ser atribuído à presença do YNbO_4 , que provavelmente inibiu a sinterização [14, 15]. Aparentemente, esta fase não molhou as partículas do compósito, o que mantém os poros maiores, com tendência de maior coordenação. Poros deste tipo tendem a crescer, e não a desaparecer [7, 8].

Por outro lado, o Al_2O_3 sinterizado com Nb_2O_5 apresentou uma porosidade de 4%, o que confirma os resultados já descritos para este material [11, 12, 13]. Esse resultado satisfatório deve-se à formação da fase líquida AlNbO_4 , que molhou os grãos de Al_2O_3 ajudando efetivamente a densificação durante o processo de sinterização [13, 14, 15].

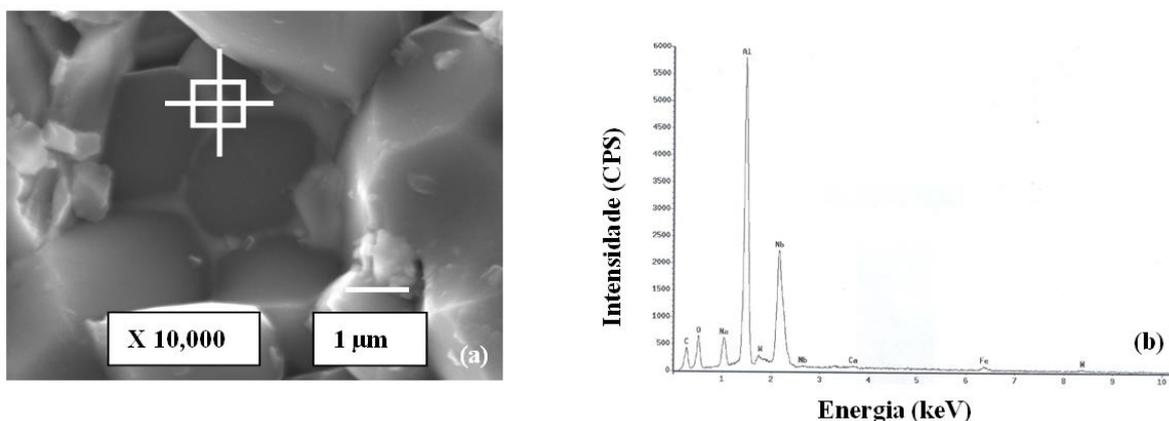


Figura 4: (a) Al_2O_3 sinterizado com 4% em peso de Nb_2O_5 observado por MEV e mostrando o ponto de análise por EDS e (b) EDS do ponto referenciado que revelou uma fase intergranular rica em Al e Nb.

4. CONCLUSÕES

As suspensões preparadas com vitrocerâmicas do sistema LZSA, revelaram um comportamento dilatante e dependente do tempo (tixotropia), onde a viscosidade diminui continuamente com o tempo sob ação de um esforço cisalhante e apresenta uma recuperação subsequente da viscosidade com a interrupção do escoamento. A vitrocerâmica porosa, sinterizada a 950°C, produzida a partir de suspensões com 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 30%-vol. de monômeros (HMAM, MAM, MBAM, em proporção molar 3:3:1), 1% de dispersante e 1% de agente espumante apresentou porosidade de 90,5%. As imagens de MEV revelaram que os poros de característica esférica estão interconectados e distribuídos homogeneamente na matriz vitrocerâmica. O valor médio da resistência à compressão determinado foi de 0,81 MPa. O estudo realizado sugere a realização de experimentos que relacionem o aumento da quantidade de pó vítreo com a diminuição dos teores de monômeros (considerando benefícios ambientais e fisiológicos), sempre analisando as propriedades e aplicação das espumas produzidas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC e o CNPq (PRONEX T.O. n°17431/2011-9).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FERREIRA, O.P., ALVES, O.L., MACEDO, J.S., *et al.*, “Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental”, *Química Nova*, v. 30, n. 2, pp. 464-467, Abr. 2007.
- [2] SIGMUND, W.M., BELL N.S., BERGSTROM, L., “Novel powder-processing methods for advanced ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 7, pp. 1557-1574, Jul. 2000.
- [3] YOUNG, A.C., OMATETE, O.O., JANNEY, M.A., *et al.*, “Gelcasting of alumina”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 3, pp. 612-618, Mar. 1991.
- [4] SEPULVEDA, P., “Gelcasting foam for porous ceramics”, *American Ceramic Society Bulletin*, v.76, n. 10, pp. 61-65, Oct. 1997.
- [5] SEPULVEDA, P., BINNER, J.G.P., “Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, pp. 2059-2066, Oct. 1999.
- [6] SEPULVEDA, P., ORTEGA, F.S., INNOCENTINI, M.D.M., *et al.*, “Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 12, pp. 3021-3024, Dec. 2000.
- [7] STUDART, A.R., GONZENBACH, U.T., TERVOORT, E., *et al.*, “Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, pp. 1771-1789, Jun. 2006.
- [8] TALLON, C., FRANKS, G. V., “Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 119, n. 3, pp. 147-160, Mar. 2011.
- [9] ORTEGA, F. S., INOSTROZA, P. A. S., PANDOLFELLI, V. C., “Avaliação de sistemas gelificantes para a produção de cerâmicas porosas através da técnica ‘gelcasting’ de espumas”, *Cerâmica*, v. 46, n. 300, pp. 225-229. Out- Dez. 2000.
- [10] JANNEY, M.A., OMATETE, O.O., WALLS, C.A., *et al.*, “Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 3, pp. 581-591, Mar. 1998.
- [11] YANG, J., YU, J., HUANG, Y., “Recent developments in gelcasting of ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, pp. 2569-2591, Nov. 2011.
- [12] CHEN, Y., XIE, Z., YANG, J., *et al.*, “Alumina casting based on gelation of gelatin”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 2, pp. 271-275, Feb. 1999.
- [13] ORTEGA, F.S., VALENZUELA, F.A.O., SCURACCHIO, C.H., *et al.*, “Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 1, pp. 75-80. Jan. 2003.
- [14] LORYUENYONG, V., AONTEE, A., KAEOKLOM, *et al.*, Preparation of Porous Alumina by Gel-Casting Process Using Commercial Starches as a Gelling Agent, In: *Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, 1 ed., Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., pp 413-416. 2010.
- [15] RIBEIRO, C., BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A., “A study of the consolidation method with albumin to obtain porous beta-TCP ceramics”, *Materials Research*. v. 10, n. 3, pp. 307-310, Sept. 2007.
- [16] MONTEDO, O.R.K., *Caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do sistema LZSA*, Tese de D.Sc., PGMAT/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.
- [17] SILVEIRA, C.B., ESCOBAR, J.A., QUINTERO, M.W., *et al.*, “Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmicas celular de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)”, *Química Nova*, v. 30, n. 5, pp. 1104-1107, Jul. 2007.
- [18] MUNDSTOCK, K.B., MORAES, E.G., HOTZA, D., *et al.*, “Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema SNCP ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$)”, *Química Nova*, v. 33, n. 3, pp. 598-602, Jan. 2010.
- [19] SOUSA, E., ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., “Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico”, *Cerâmica*, v.55, n. 334, pp. 151-156, Jun. 2009.
- [20] SOUSA, E., RAMBO, C.R; ORTEGA, F.S., *et al.*, “Espumas vítreas do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzidas pelo processo gelcasting”, *Cerâmica*, v.55, n. 334, pp.157-162, Jun. 2009.
- [21] PETTERSSON, A., MARINO, G., PURSIHEIMO, A., *et al.*, “Electrosteric stabilization of Al_2O_3 , ZrO_2 , and 3Y-ZrO_2 suspensions: Effect of dissociation and type of polyelectrolyte”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, n. 1, pp. 73-81, Aug. 2000.

LOPES, A.C., COSTA, I., TERADA, M., revista *Matéria*, v.19, n.02, pp. 125-131, 2014.

[22] OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., *et al.*, *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*, 1 ed., São Paulo, Fazendo Arte, 2000.

[23] HOTZA, D., “Artigo revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas”, *Cerâmica*, v. 43, n. 283-284, pp. 157-164, Dez. 1997.

[24] SOUSA, E., DELLÚ Jr, M., PANDOLFELLI, V.C., *et al.*, “Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação”, *Cerâmica*, v. 57, n. 341, pp. 38-44, Mar. 2011.