

Processamento e caracterização morfológica do compósito Al_2O_3 -YAG aditivado com nióbia

(Processing and morphological characterization of Al_2O_3 -YAG composite with niobia addition)

R. F. Cabral¹, M. H. Prado da Silva¹, L. H. L. Louro¹, J. B. Campos², C. R. C. Costa¹, E. S. Lima¹

¹Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, RJ 22290-270

²Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

ricardof@ime.eb.br

Resumo

O compósito Al_2O_3 -YAG possui alta resistência a fluência em elevadas temperaturas, o que permite vislumbrar aplicações no campo da engenharia aeronáutica e espacial, tais como motores a jato e turbinas a gás de alto desempenho. Este compósito também apresenta algumas propriedades favoráveis a seu emprego na área de blindagem balísticas, como por exemplo elevada dureza e alta resistência à abrasão. Nesse estudo foram produzidas amostras de Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 e Al_2O_3 com Nb_2O_5 . Os pós precursores foram homogeneizados em moinho planetário de bolas por 4 h, secos em estufa a 120 °C por 48 h, desaglomerados e peneirados. Os pós foram prensados uniaxialmente a 70 MPa. A sinterização foi realizada a 1450 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, durante 2, 3 e 4 h. Os materiais sinterizados foram caracterizados quanto à densidade pelo método de Arquimedes e avaliados microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X com refinamento por Rietveld. As amostras Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 aditivadas com Nb_2O_5 revelaram a presença da fase niobato de ítrio ($YNbO_4$) e niobato de alumínio ($AlNbO_4$) na ordem de 5 e 1% em peso, respectivamente. Não há registro na literatura desta adição a esse compósito. Os resultados mostraram que são necessários ainda ajustes nas condições de sinterização da composição Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 para maximizar a baixa densificação, da ordem de 60%. O Al_2O_3 aditivado com Nb_2O_5 , por sua vez, apresentou uma densificação satisfatória, de 96%.

Palavras-chave: Al_2O_3 , YAG, sinterização.

Abstract

The Al_2O_3 -YAG composite has high mechanical strength at high temperatures which allows its use in air craft applications, since it increases the thermal efficiency of jet engines and helps the development of high performance gas turbines. This composite also exhibits some favorable properties toward military applications such as armor, due to its high hardness. In this study, Al_2O_3 -YAG and Al_2O_3 -YAG with 4wt.% Nb_2O_5 (niobia) samples were produced. The precursors powders were ground in a planetary ball mill for 4 h, dried in an oven at 120 °C during 48 h, deagglomerated and sieved. The powder mixtures were then uniaxially pressed at 70 MPa. Sintering was carried out at 1450 °C for 2, 3, and 4 h, with heating and cooling rates of 10 °C/min. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) in order to characterize the microstructure. X-ray diffraction with Rietveld refinement was performed to determine and quantify the structural phases, whereas density was measured by the Archimede's method. The samples with niobia addition revealed approximately 5wt.% of yttrium niobate ($YNbO_4$) phase. It is worth pointing out that there is no citation in the literature involving niobia addition to the Al_2O_3 -YAG composite. On the other hand, the obtained results indicated that additional experiments regarding the sintering conditions are necessary to optimize density.

Keywords: Al_2O_3 , YAG, sintering.

INTRODUÇÃO

Os óxidos cerâmicos apresentam como vantagem, em relação a outros cerâmicos, uma alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas [1]. Estudos desenvolvidos na década de 90 [2, 3] mostraram o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ - "Yttrium Aluminum Garnet") como o óxido de maior resistência à fluência até então conhecido. Esse composto também é um componente

em potencial nos compósitos cerâmicos óxidos, tanto como matriz quanto como reforço. O compósito Al_2O_3 -YAG é atrativo pois ambos resistem à vaporização em baixas pressões parciais de O_2 , possuem estabilidade química quando em contato e exibem coeficiente de expansão térmica semelhantes. Quando aquecidos até a temperatura de fusão, não sofrem transformação de fase e formam um eutético que permite o processamento por fusão [2, 3]. Várias pesquisas confirmaram a integridade mecânica deste material em

Tabela I - Propriedades físicas e mecânicas dos compostos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [6].
 [Table I - Physical and mechanical properties of the composites from the system Al_2O_3 - Y_2O_3 [6].]

Propriedade	Al_2O_3	Y_2O_3	YAG	YAP	Compósito bifásico Al_2O_3 -YAG	Compósito eutético Al_2O_3 -YAG
Densidade (g/cm ³)	3,96	5,03	4,55	5,39	4,13; 4,25	4,30
Dureza (GPa)	19,30	9,10	12,00	9,60	16,15-17,30	16,90-17,10
Tenacidade à fratura *(RT) (MPa.m ^{1/2})	3,0; 3,8	2,0	2,4	-	3,6-5,0	2-4; 4,3
Módulo de Young (GPa)	400-410	178	300	-	334	334
Resistência à flexão (MPa)	550-600	-	102-234	-	373-621	350-500
Coeficiente de Poisson	0,220	0,305	-	-	0,260	0,250
Coeficiente de expansão térmica *(RT)(1200 °C) (10 ⁻⁶ /°C)	6,5-8,9	7,9	7,7-8,2	4,3-10,8	-	-
Condutividade térmica *(RT)(W/m.K)	38,9	-	14,0	11,0	-	-

* Temperatura ambiente

temperaturas acima de 1500 °C [2-5]. A Tabela I apresenta algumas propriedades das composições do sistema Al_2O_3 e Y_2O_3 .

O diagrama de fases mais atual do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [2], mostrado na Fig. 1, é formado pelos compostos YAG, YAP ($YAlO_3$ - “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($Y_4Al_2O_9$ - “Yttrium Aluminum Monoclinic”). As linhas cheias representam o diagrama de equilíbrio eutético estável, onde a composição eutética de 18,5 mol% de Y_2O_3 e 81,5 mol% de Al_2O_3 , permite a formação do compósito Al_2O_3 -YAG, que possui temperatura de fusão de 1824 °C. As linhas tracejadas representam a reação eutética metaestável, cuja composição de 77 mol% de Al_2O_3 e 23 mol% de Y_2O_3 possibilita obter as fases Al_2O_3 -YAP a 1702 °C [2-5].

O compósito Al_2O_3 -YAG pode ser obtido com duas microestruturas: eutética e bifásica. A formação da microestrutura eutética ocorre por meio da fusão de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição eutética, cuja microestrutura é formada por lamelas de Al_2O_3 e YAG alternadas [4]. A microestrutura bifásica, por outro lado, resulta da sinterização de pós de Al_2O_3 e YAG ou Y_2O_3 [2], com uma microestrutura constituída de grãos de Al_2O_3 e YAG distribuídos de forma homogênea [7].

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 com pureza 99,83 e 99,90% e tamanho médio de partícula 0,41 e 4,40 µm, respectivamente, foram misturados na composição de 63,65% de Al_2O_3 e 36,35% de Y_2O_3 em peso, conforme a Tabela II. A escolha

desta mistura objetivou obter a composição do eutético estável como pode ser observado na Fig. 1. Estes pós foram moídos por 120 min, em álcool e em moinho planetário de bolas (Retsch, modelo PM-400), equipado com copos de aço de 10 cm de diâmetro interno e volume de 500 mL, revestidos internamente com WC. Os corpos de moagem utilizados foram bolas de Al_2O_3 com diâmetros na faixa de 2 a 3 mm. Após a moagem, os pós foram secos em estufa por 48 h, desaglomerados com gral e pistilo de Al_2O_3 e peneirados em peneira de 80 mesh (0,177 mm), por meio de um vibrador de peneiras modelo TWB.

Em seguida, foram produzidos pós de Al_2O_3 -YAG de

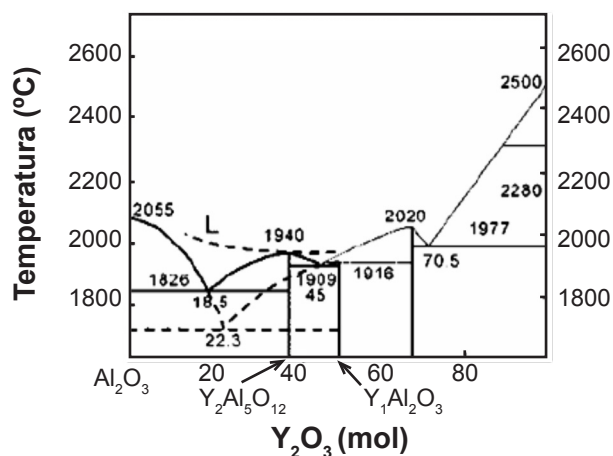


Figura 1: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [2].
 [Figure 1: Phase diagram of the system Al_2O_3 - Y_2O_3 [2].]

acordo com procedimento descrito anteriormente [6]. Desta mistura, foram obtidas outras duas, Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 . Foi produzida, ainda, a mistura Al_2O_3 com Nb_2O_5 . Em cada uma delas adicionou-se 1,5% em peso do ligante polietilenoglicol, de peso molecular 200. Os pós foram moídos por 4 h, secos, desaglomerados e peneirados nas mesmas condições anteriores. Os pós foram prensados uniaxialmente em matriz e punções de aço, de 20 mm de diâmetro, com 20 s de aplicação de carga de 70 MPa. Os corpos verdes de Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 foram sinterizados a 1450 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min durante 2, 3 e 4 h em forno Netzsch 417/1 ao ar. Os corpos verdes de Al_2O_3 com Nb_2O_5 , por outro lado, foram sinterizados a 1450 °C por 3 h.

A aditivação de Nb_2O_5 em Al_2O_3 foi realizada anteriormente em diversos trabalhos [8-10], com resultados de sinterização superiores a 90%.

Os pós da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 , após moagem, foram submetidos à análise de tamanho de partícula, por meio de granulometria a laser em um analisador de tamanho de partícula Malvern Hydro 2000 SM.

As análises por difração de raios X foram realizadas nos corpos de prova sinterizados em difratômetro PANalytical X'Pert Pro com radiação $CuK\alpha$ de comprimento de onda 1,5453 Å, com uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura 2θ entre 20 e 80°. O tempo de coleta das amostras sinterizadas foi de 5 s por passo, com 1°, 1° e 0,3° para a fenda incidente, divergente e programável, respectivamente. As análises por difração foram complementadas por refinamento de Rietveld para a quantificação de fases usando o programa Topas versão acadêmica. Este método utiliza um algoritmo baseado no ajuste de curvas por mínimos quadrados [11-13].

A densidade foi obtida por meio do quociente da densidade de massa aparente (d_m) pela densidade teórica (ρ_t). A densidade de massa aparente foi determinada pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas (equação A). Nesta equação, os valores de percentual em peso e densidade da fase i (w_i e ρ_i , respectivamente), são fornecidos pela metodologia de Rietveld. Para a medida de densidade de massa aparente (d_m) foi usada uma balança Mettler AE 200 com precisão de 1×10^{-4} g.

Tabela II - Proporção estequiométrica e densidade da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 .

[Table II - Stoichiometric proportions and densities of the mix Al_2O_3 - Y_2O_3 .]

Composição	Densidade (g/cm ³)	Mol (%)	Peso Molecular (g)	Peso (%)
Y_2O_3	5,06	20,50	46,33	36,35
Al_2O_3	3,97	79,50	81,09	63,65
Mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	4,31*	Total	127,42	100,00

*Calculado pela regra das misturas

As amostras sinterizadas foram recobertas com ouro por 3 min em evaporadora Balzers FL-9496 e observadas em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-5800 LV equipado com espectrômetro de dispersão de energia Noran System SIX 200.

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (A)$$

onde i é a i -ésima fase, w_i o percentual em peso da fase i .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fases cristalinas

A Tabela III apresenta a quantificação de fases obtida pelo método de Rietveld do compósito Al_2O_3 -YAG com e sem Nb_2O_5 , sinterizado por 2, 3 e 4 h e do Al_2O_3 com Nb_2O_5 sinterizado por 3 h. A fração de Al_2O_3 nos compósitos situou-se acima de 62%. Este valor é superior ao esperado para este material, como pode ser visualizado na Tabela IV. Esta tabela apresenta a densidade teórica, número de mols, peso molecular e o percentual em peso do Al_2O_3 e do YAG eutético. Este resultado deve-se à aditivação secundária oriunda das bolas de moagem de Al_2O_3 [6, 14], tanto na

Tabela III - Quantificação de fases pelo método de Rietveld. [Table III - Phases quantification by the Rietveld method.]

Material	tempo (h)	Al_2O_3 (%)	YAG (%)	Nb_2O_5 (%)	$YNbO_4$ (%)	$AlNbO_4$ (%)
Compósito	2	63,34	36,66	-	-	-
	3	62,53	37,47	-	-	-
	4	63,30	36,70	-	-	-
Compósito com Nb_2O_5	2	63,22	30,20	0,00	6,58	0,00
	3	64,35	31,40	0,00	4,28	0,00
	4	63,21	29,70	0,00	7,05	0,00
Al_2O_3 com Nb_2O_5	3	97,44	-	1,39	-	1,17

Tabela IV - Proporção estequiométrica em peso do compósito eutético Al_2O_3 -YAG.

[Table IV - Stoichiometric proportions in weight of the eutetic composite Al_2O_3 -YAG.]

Composição	Densidade (g/cm ³)	Número de mols	Peso Molecular (g)	Peso (%)
$Y_3Al_5O_{12}$	4,53	13,67	81,20	63,70
Al_2O_3	3,97	45,33	46,24	36,30
Al_2O_3 -YAG	4,45	59,00	127,44	100,00

moagem da mistura inicial quanto na do compósito. 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 [8-10] 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%. Porém, não houve a formação de AlNbO_4 , como observada no Al_2O_3 com Nb_2O_5 , provavelmente devido ao fato do ítrio ligar-se preferencialmente ao nióbio em relação ao alumínio.

Densidade

Na Fig. 2 são apresentados os valores da densidade dos compósitos com e sem Nb_2O_5 e também do Al_2O_3 com Nb_2O_5 .

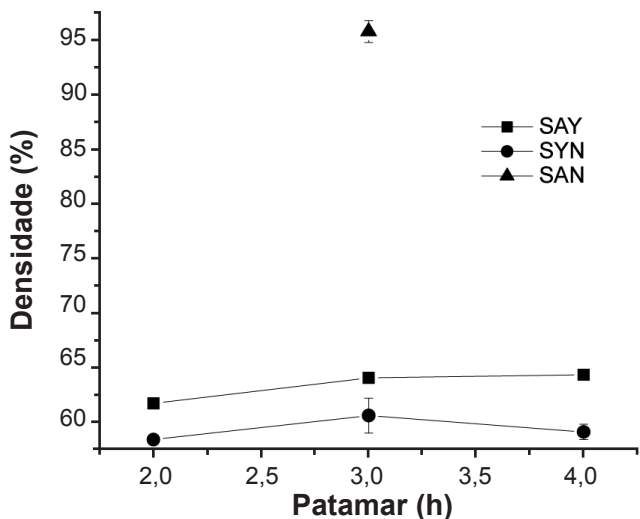


Figura 2: Valores de densidade do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG sem e com aditivo nas diferentes condições de tempo e temperatura e do Al_2O_3 aditivado com 4% de Nb_2O_5 . [Figure 2: Density values of the sintered composite Al_2O_3 -YAG with and without additive in the different time and temperature conditions as well as of Al_2O_3 with 4% Nb_2O_5 addition.]

O Al_2O_3 com Nb_2O_5 apresentou uma densidade de 96%, o que corrobora os resultados já descritos para este material [8-10]. Este resultado satisfatório deve-se à formação da fase líquida AlNbO_4 , que molha os grãos de Al_2O_3 , ajudando no processo de sinterização [15, 16]. As densidades das amostras com YAG, entretanto, foram pouco significativas, possivelmente devido à moagem dos pós que não foi muito efetiva, pois o tamanho médio de partícula foi 1,74 μm para a mistura final de Al_2O_3 - Y_2O_3 [15]. Além disso, a temperatura de sinterização de 1450 °C possivelmente foi baixa. A força motriz para a sinterização não possibilitou a redução da área de superfície pela substituição das altas energias das interfaces sólido-vapor pelas menores energias das interfaces sólido-sólido [15, 16]. Para cada tempo de

sinterização, os resultados do compósito com Nb_2O_5 foram ainda inferiores ao do compósito. Isto pode ser atribuído à presença do YNbO_4 , que provavelmente inibiu a sinterização. 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 [15, 16]. Foi demonstrado que esta fase funciona como um inibidor da sinterização [17]. O autor aditivou com Nb_2O_5 a ZrO_2 estabilizada com o Y_2O_3 .

Caracterização morfológica

A análise de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados BSE (Back-Scattered Electrons) revelou a presença de duas fases no compósito, uma clara e outra escura (Fig. 3).

Nas amostras sinterizadas de Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , obtidas por BSE, visualizou-se além dessas duas fases, uma

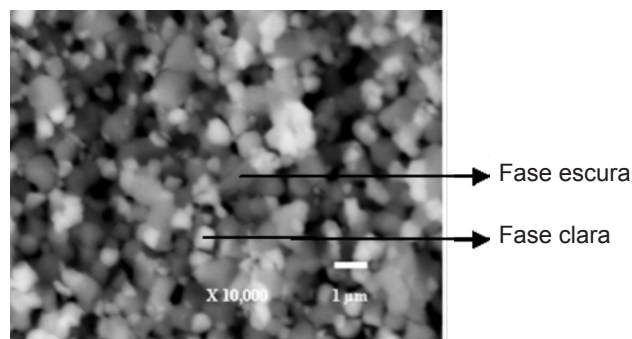


Figura 3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C por 2 h, observada por BSE.

[Figure 3: SEM micrograph of the composite Al_2O_3 -YAG sintered at 1450 °C for 2 h, observed by BSE.]

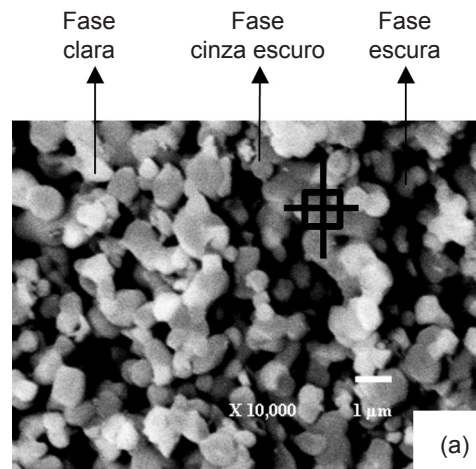


Figura 4a: Imagem por BSE da amostra sinterizada Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , com uma região indicativa da presença de YNbO_4 , e aumento de 10.000X.

[Figure 4a: BSE image of the sample Al_2O_3 -YAG sintered with Nb_2O_5 , with an indicative region of the presence of YNbO_4 and magnification of 10.000X.]

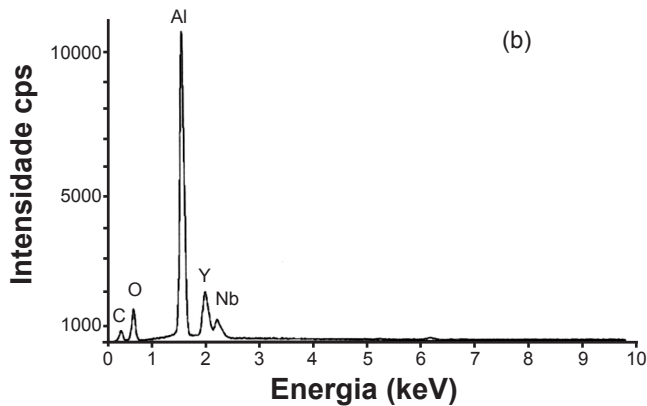


Figura 4b: EDS da região do contorno da partícula rica em Al.
[Figure 4b: EDS of the boundary region of the particle rich in Al.]

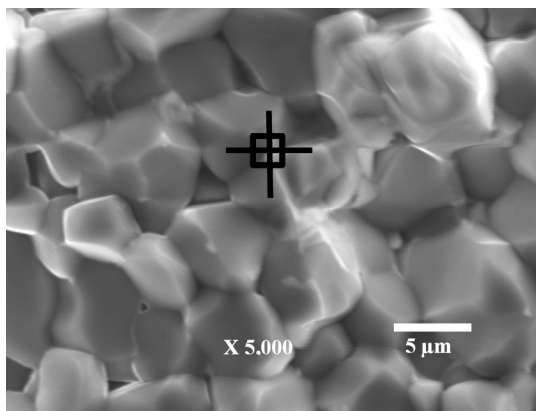


Figura 5: (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da mistura $Al_2O_3-Nb_2O_5$ sinterizada, usando SE, com os pontos indicativos do EDS, com aumento de 5.000 X.

[Figure 5: (a) SEM micrograph of the sintered mix $Al_2O_3-Nb_2O_5$, by SE, with the EDS indicative points, with magnification of 5,000 X.]

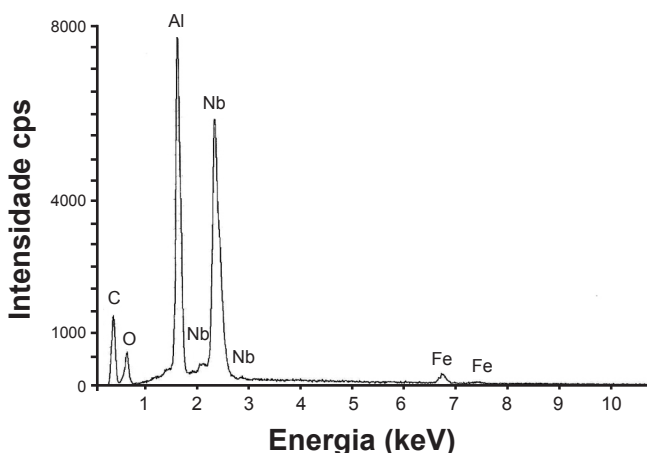


Figura 5: (b) EDS da fase intergranular formada rica em Nb.
[Figure 5: (b) EDS from the intergranular, Nb-rich phase.]

terceira, de cor cinza escuro, entre partículas, conforme mostrado na região identificada por uma seta da Fig. 4a. O EDS permitiu associar esta fase (cinza escuro) à maior presença do alumínio (Al), de acordo com a Fig. 4 b. Assim sendo, esta fase está associada ao Al_2O_3 , coerente com resultados de literatura [6, 14].

Nas amostras de Al_2O_3 sinterizada com Nb_2O_5 , como mostrado na Fig. 5a, foi possível observar por elétrons secundários, SE, a presença de uma fase intergranular. Comprovou-se, por EDS, que esta fase é rica em Nb, como ilustrado na Fig. 5b, provavelmente constituída por $AlNbO_4$.

CONCLUSÕES

Nesta pesquisa pós de Al_2O_3 e YAG foram sinterizados na composição eutética a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ com 2, 3 e 4 h de patamar e taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram utilizadas misturas sem aditivo e com 4% em peso de Nb_2O_5 . O Al_2O_3 também foi sinterizado com Nb_2O_5 nas mesmas condições, exceto pelo tempo, de 3 h somente. As amostras com Al_2O_3 e YAG apresentaram baixa densidade, 65%, provavelmente devido ao tamanho de partícula elevado ($1,74\text{ }\mu\text{m}$) e à baixa temperatura de sinterização ($1450\text{ }^\circ\text{C}$). Além destes fatores, a formação de $YNbO_4$ nas amostras aditivadas com Nb_2O_5 foi possivelmente a principal responsável por sua densidade ainda menor. Embora a sinterização de Al_2O_3 e YAG com Nb_2O_5 não possua referência na literatura, estes resultados mostraram que são necessários ainda ajustes nas condições de processamento e de sinterização para minimizar a sua baixa densificação. Em Al_2O_3 sinterizado com Nb_2O_5 a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, houve a formação de $AlNbO_4$ nos contornos dos grãos, que promoveu densificação de 96%.

AGRADECIMENTOS

À COPPE, Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da UFRJ, pela moagem dos pós. Ao IPqM, Instituto de Pesquisas da Marinha, pelas medidas de densidade de Arquimedes. Ao CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelas análises de DRX e Rietveld.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Mizutani, H. Yasuda, J. Crystal Growth **244** (2002) 384.
- [2] T. A. Parthasarathy, T. Mah, L. E. Matson, J. Ceram. Proc. Res. **5** (2004) 380.
- [3] W. Q. Li, L. Gao, NanoStructured Mater. **11** (1999) 1073.
- [4] Y. Waku, N. Nakagawa, J. Mater. Sci. **33** (1998) 1217.
- [5] H. Wang, L. Gao, Ceram. Int. **27** (2001) 721.
- [6] R. F. Cabral, E. S. Lima, L. H. L. Louro, M. H. Prado Da Silva, J. B. Campos, C. R. C. Costa, Anais 52º Cong. Bras. Cerâmica, Florianópolis, SC (2008).
- [7] P. Palmero, A. Simone, C. Esnouf, G. Fantozzi, L. Montanaro, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 941.
- [8] L. H. L. Louro, A. V. Gomes, C. R. C. Costa, 19th Int. Symp. Ballistics, Interlaken, Suíça (2001) TB 40.il.
- [9] W. N. Santos, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 807.
- [10] X. H. Jin, L. Gao, Y. R. Chen, Q. M. Yuan, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2007) 321.
- [11] R. A. Young, The Rietveld Method, 1ª Ed., Orford University Press, EUA (2005) 5.

- [12] A. L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, N. P. Padture, F. L. Cumbreira, F. Guiberteau, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1237.
- [13] A. H. Jiménez, A. L. Ortiz, F. S. Bajo, F. Guiberteau, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 5 (2004) 943.
- [14] E. S. Lima, L. H. L. Louro, *Braz. J. Morphological Sci.*, supl. (2005) 316.
- [15] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA (1996) 78.
- [16] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, 1st Ed., The Mc Graw-Hill Companies Inc., Texas, EUA (1997) 333, 341-342.
- [17] J. F. Ackerman, I. Spitsberg, V. S. Venkataramani, R. Darolina, Article protected by thermal barrier coating having a sintering inhibitor, and its fabrication, European Patent EP1295965 (2003).
(*Rec.* 26/05/2009, *Ac.* 28/08/2009)