

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG COM ADIÇÃO DE Nb_2O_5

¹ CABRAL, R.F.; ¹ PRADO DA SILVA; M. H., ¹ LOURO, L. H. L.;
² CAMPOS, J. B.; ¹ SANTOS, S.A.S.; ¹ LIMA, E. S.

Praça general Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha, Rio de Janeiro – RJ
CEP: 22290-270

¹ ricardof@ime.eb.br

¹ Instituto Militar de Engenharia; ² Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

RESUMO

O Al_2O_3 , quando reforçado com YAG, tem suas propriedades mecânicas e resistência à fluência incrementadas, o que garante o seu emprego estrutural em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas, por períodos de tempo ainda maiores. Isso possibilita o seu uso na indústria aeroespacial e energética, além de abrir perspectivas para a sua utilização em blindagens balísticas. Neste trabalho, foram preparados pós de Al_2O_3 e do compósito Al_2O_3 -YAG, ambos aditivados com 4% em peso de Nb_2O_5 , e de Al_2O_3 -YAG sem aditivos, por meio de moagem de alta energia. Os corpos verdes foram compactados à 70 MPa e sinterizados à 1400 e 1450 °C, por 2, 3 e 4h. Os produtos foram caracterizados por DRX com refinamento de Rietveld, MEV, densidade, retração e perda de massa. O compósito de Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1400 e 1450 °C apresentou densidade percentual relativa em torno de 58% e uma retração em torno de 2%. Isto indica que ainda são necessários ajustes no seu processamento.

Palavras-chave: Compósito, sinterização, Al_2O_3 -YAG, Nb_2O_5 e Rietveld

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 atraente em relação a outros cerâmicos ⁽¹⁾. Na década de 90, diversos pesquisadores ^(2,3) mostraram o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ – “Yttrium Aluminum Garnet”) como sendo o óxido de maior resistência à fluência em elevadas temperaturas. Esta propriedade permite o seu emprego na formação

de compósitos cerâmicos óxidos, como matriz ou reforço. O YAG é quimicamente estável em contato com o Al_2O_3 , possui coeficiente de expansão térmica semelhante 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 que permite um processamento por fusão ^(2,3). Isto torna o compósito Al_2O_3 -YAG bastante atrativo. Vários estudos indicaram propriedades mecânicas superiores deste material em temperaturas acima de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ^(2,3,4,5).

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , como apresentado na FIG. 1.1 ⁽⁶⁾, mostra as composições YAG, YAP (YAlO_3 - “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ - “Yttrium Aluminum Monoclinic”). As linhas pontilhadas indicam a reação eutética metaestável ⁽⁶⁾. Na pesquisa de Wang (1999) a temperatura de equilíbrio eutético estável do sistema Al_2O_3 -YAG foi determinada em torno de $1820\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de equilíbrio eutético metaestável do sistema Al_2O_3 -YAP, em torno de $1700\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser visto na FIG. 1.1 ⁽⁶⁾.

O objetivo deste trabalho foi investigar a formação do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG em pó e sinterizá-lo sem aditivos e em presença de fase líquida com o uso do Nb_2O_5 como aditivo de sinterização.

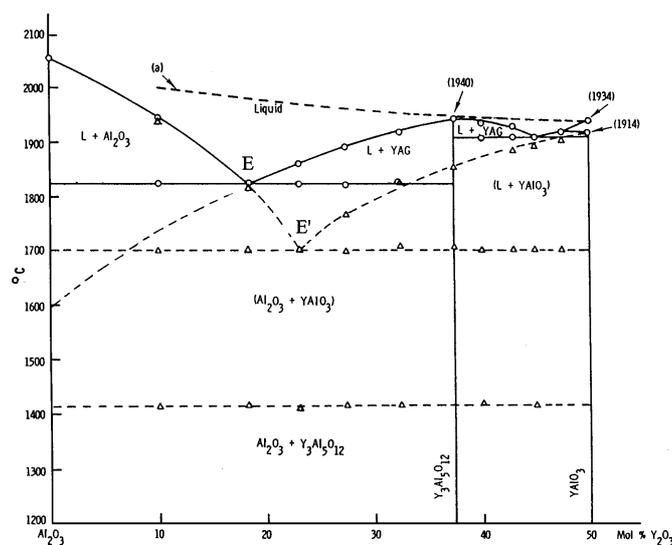


FIG. 1.1 Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 ⁽⁶⁾

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 foram misturados na composição eutética (FIG. 1.1) de 63,65 e 36,35% em peso de Al_2O_3 e Y_2O_3 , respectivamente, como pode ser visto na TAB. 2.1. O compósito Al_2O_3 -YAG em pó foi obtido de acordo com metodologia descrita em trabalho anterior ⁽⁷⁾. Foram preparadas três misturas: Al_2O_3 e YAG, Al_2O_3 e YAG com 4% em peso de Nb_2O_5 e Al_2O_3 aditivada com 4% em peso de Nb_2O_5 . Os materiais foram homogeneizados e moídos em moinho planetário por 4h. Após a moagem foi adicionado aos pós 1,5% em peso do ligante polietilenoglicol. Posteriormente estas amostras foram desaglomeradas, peneiradas e compactadas uniaxialmente à 70 MPa. A sinterização foi realizada à 1400 e 1450 °C, por 2, 3 e 4 h, para os dois primeiros materiais e a 1450 °C, por 3h, para o último.

A TAB. 2.2 apresenta a densidade teórica e o percentual em peso calculado do compósito Al_2O_3 -YAG obtido da composição da Tab. 2.1.

TAB. 2.1 Composição eutética da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3

Mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	Mols (%)	Massa (g)	Peso (%)
Y_2O_3	20,50	46,29	36,35
Al_2O_3	79,50	81,06	63,65
	Total	127,35	100,00

TAB. 2.2 Proporção estequiométrica em peso do compósito Al_2O_3 -YAG

Composição	Densidade (g/cm^3)	Número de mols	Massa (g)	Peso (%)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4,53	13,67	81,16	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

Nas análises por difração de raios-X, o tempo de coleta das amostras sinterizadas foi de 5s por passo, com 1° , 1° e $0,3^\circ$ para a fenda incidente, divergente e programável, respectivamente. Foi utilizado um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda $1,5453 \text{ \AA}$, com uma tensão de tubo de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura com 2θ entre 20 e 80° .

Os resultados das análises por difração foram refinados pelo método 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 ^(8,9).

As amostras sinterizadas foram recobertas com ouro por 3 min na evaporadora Balzers, modelo FL-9496 e observadas no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), JEOL, modelo JSM-5800 LV, equipado com o EDS (“Energy Dispersive X-ray Spectrometer” - Espectrômetro de Dispersão de Energia), Noran System SIX, modelo 200.

A porosidade e a densidade foram obtidas pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Foi usada uma balança do tipo METTLER, modelo AE 200, cuja precisão é de 1×10^{-4} g.

Foram medidas as dimensões do diâmetro e da espessura do corpo verde e do corpo sinterizado com um micrômetro com precisão de 1×10^{-2} mm. Também foi pesada a massa dos corpos verdes e dos sinterizados para se verificar a perda percentual de massa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TAB. 3.1 mostra a quantificação de fases obtida pelo método de Rietveld dos compósitos Al_2O_3 -YAG com e sem Nb_2O_5 , sinterizados por 2, 3 e 4h, a 1400 e 1450 °C e do Al_2O_3 com Nb_2O_5 sinterizado por 3h, a 1450 °C.

O percentual em peso de Al_2O_3 presente nos compósitos situou-se acima de 62%. Este valor é superior ao esperado para este material, de 36,30% em peso, como pode ser observado na TAB. 2.2. Isso deve-se à aditivção secundária proveniente das bolas de moagem de Al_2O_3 ^(7,10), tanto na moagem da mistura inicial quanto na do compósito.

TAB. 3.1 Quantificação de fases pelo método de Rietveld (em peso)

Material	Tempo (h)	Al ₂ O ₃	YAG	Nb ₂ O ₅	YNbO ₄	AlNbO ₄
Al ₂ O ₃ -YAG 1400 °C	2	62,6	37,4	-	-	-
	3	63,4	36,6	-	-	-
	4	62,9	37,1	-	-	-
Al ₂ O ₃ -YAG 1450 °C	2	63,3	36,7	-	-	-
	3	62,5	37,5	-	-	-
	4	63,3	36,7	-	-	-
Al ₂ O ₃ -YAG com Nb ₂ O ₅ 1400 °C	2	64,1	31,5	0,0	4,4	0,0
	3	64,8	30,4	0,0	4,9	0,0
	4	64,6	31,0	0,0	4,4	0,0
Al ₂ O ₃ -YAG com Nb ₂ O ₅ 1450 °C	2	63,2	30,2	0,0	6,6	0,0
	3	64,4	31,4	0,0	4,3	0,0
	4	63,2	29,7	0,0	7,1	0,0
Al ₂ O ₃ com Nb ₂ O ₅ 1450 °C	3	97,4	-	1,4	-	1,2

As amostras de Al₂O₃ com Nb₂O₅ apresentaram a formação de 1,2% em peso de AlNbO₄ com 1,4% de Nb₂O₅ não reagida. Em outros trabalhos ^(11, 12) houve a formação completa do AlNbO₄. É provável que a temperatura de sinterização empregada neste trabalho não tenha sido alta o suficiente, assim como a taxa de aquecimento poderia ter sido menor. Na pesquisa de Gomes (2004) foi utilizado também Nb₂O₅ como aditivo de sinterização do Al₂O₃ nas proporções de 1 a 6% em peso. As condições de sinterização foram 1400 °C, por 3 h, 1450 °C, por 3 h e 1600 °C, por 1 h, a melhor condição de sinterização foi a de 1450 °C, por 3h. No trabalho de Santos (1998) a adição de Nb₂O₅ ao Al₂O₃ foi também de 1 a 6% em peso, à 1400 e 1550 °C, por 2 h, ao ar.

Por meio da análise no MEV por elétrons retroespalhados (BSE – “Back-Scattered Electrons”) foi observada a presença de duas fases no compósito, uma clara e outra escura (FIG. 3.1).

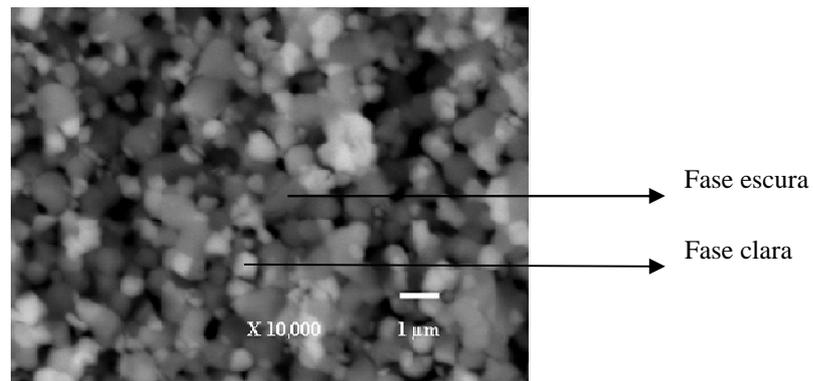


FIG. 3.1 Microestrutura do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG a 1450 °C, por 2h, observado por BSE

O EDS permitiu relacionar esta fase escura à maior presença do alumínio (Al), de acordo com a FIG. 3.2. Desta forma, esta fase está associada ao Al_2O_3 , coerente com os resultados da literatura ^(7,10).

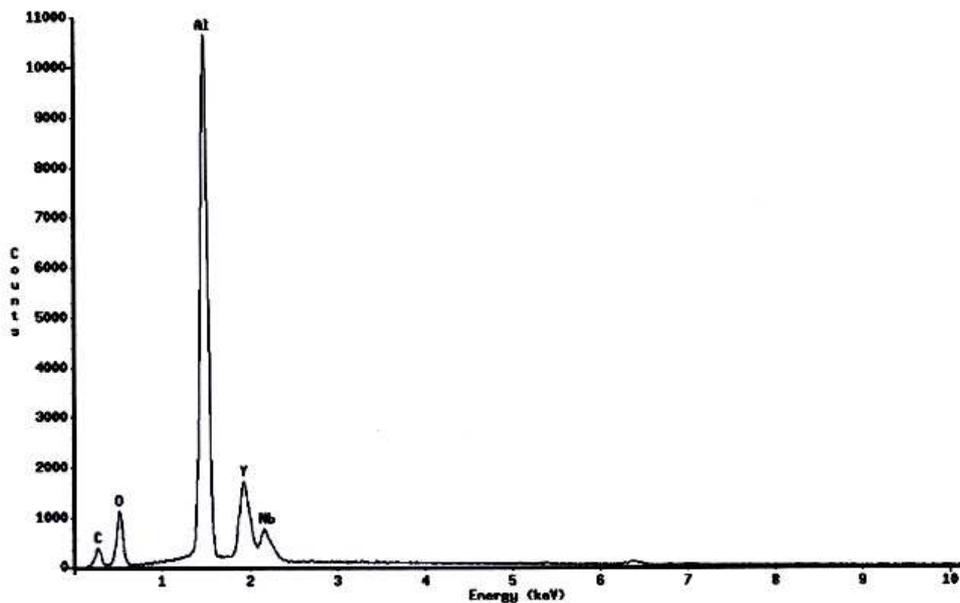


FIG. 3.2 EDS da fase escura da FIG. 3.1, rica em Al

Nas amostras de Al_2O_3 sinterizadas com Nb_2O_5 , como apresentado na FIG. 3.3, foi possível observar por elétrons secundários, SE, a presença de uma fase intergranular. Confirmou-se, por EDS, que esta fase é rica em Nb, como ilustrado na FIG. 3.4 e provavelmente é constituída por AlNbO_4 , conforme a TAB. 3.1.

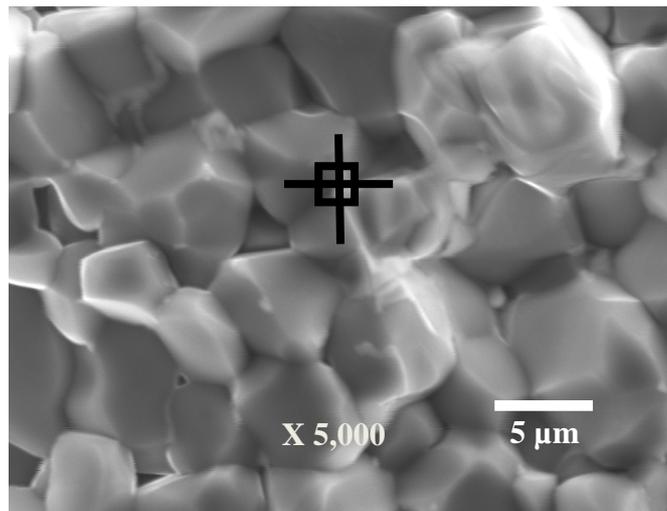


FIG. 3.3 Microestrutura da mistura Al_2O_3 - Nb_2O_5 sinterizada, usando SE, com os pontos indicativos do EDS, com aumento de 5.000 X

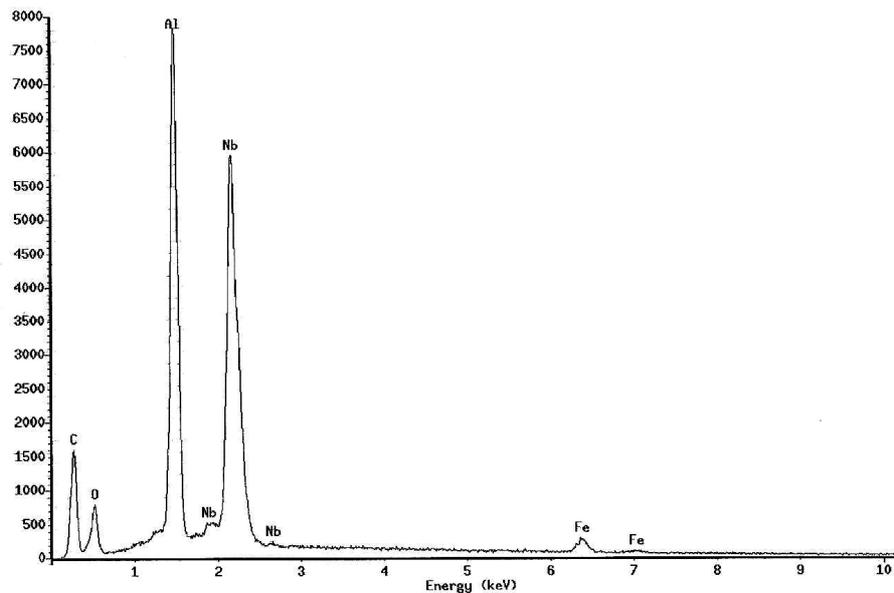


FIG. 3.4 EDS da fase intergranular formada rica em Nb

O Al_2O_3 sinterizado com Nb_2O_5 apresentou baixa porosidade aparente. Este resultado satisfatório provavelmente ocorreu devido a eficiência da fase AlNbO_4 formada. Já os resultados de porosidade dos compósitos não foram satisfatórios, como pode ser visto nas FIG. 3.5 (a) e (b) que apresentam os gráficos de porosidade aparente (Pa) em função da temperatura dos compósitos Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , respectivamente. Em ambas, observa-se uma redução na porosidade aparente com o aumento da temperatura. No entanto, o compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 apresentou maiores valores de porosidade, como pode ser visto na FIG. 3.5 (b). Este resultado pode ser oriundo da formação do YNbO_4 , que, como apresentado na TAB. 3.1, é a única fase distinta entre ambos.

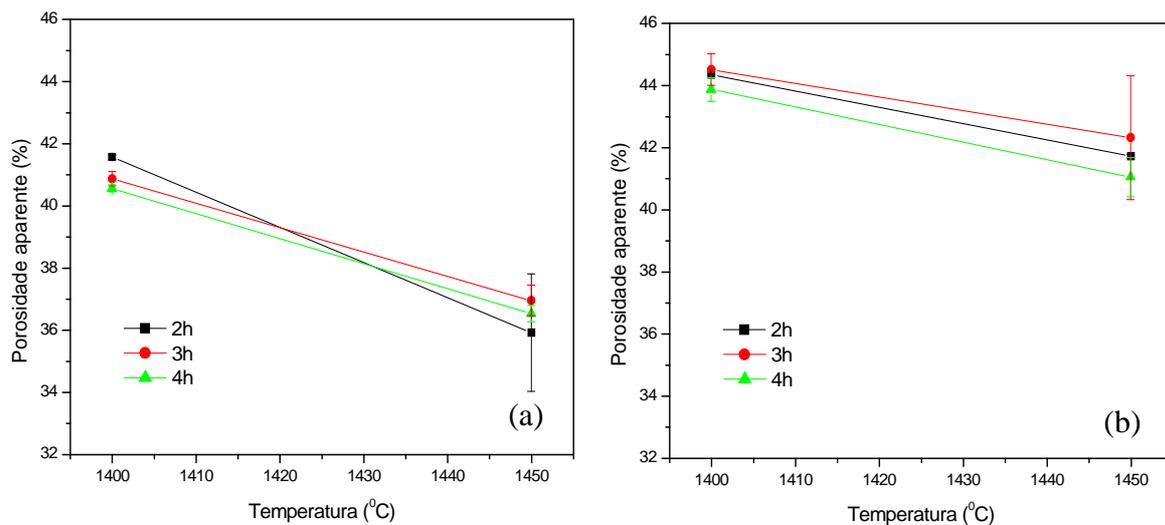


FIG. 3.5 Porosidade aparente do compósito sinterizado: (a) Al_2O_3 -YAG e (b) Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5

Na sinterização do Al_2O_3 com Nb_2O_5 foi obtido um material com densificação de 96%. Por outro lado, a densificação dos compósitos ficou abaixo do esperado, como pode ser visto nas FIG. 3.6 (a) e (b). De acordo com os valores de densidade dos compósitos Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , é possível verificar um aumento em função da temperatura. Para cada uma das condições de temperatura, os resultados do segundo compósito foram

inferiores. Estes resultados foram coerentes com as medidas de porosidade aparente.

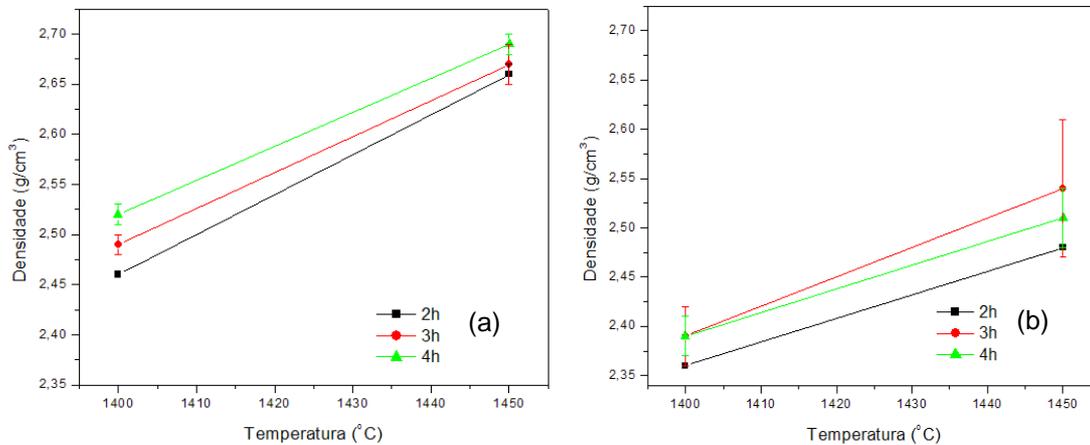


FIG. 3.6 Valores de densidade do compósito sinterizado: (a) Al₂O₃-YAG e (b) Al₂O₃-YAG com Nb₂O₅

A retração linear do diâmetro e da espessura Al₂O₃ sinterizado Nb₂O₅ foi de cerca de 19% para o diâmetro e 15% para a espessura. Por outro lado, a retração dos compósitos Al₂O₃-YAG e Al₂O₃-YAG com Nb₂O₅ foram menores, entre 1,5 e 4,5%.

A perda de massa para os compósitos com YAG não variou com a temperatura, tendo apresentado valor em torno de 1,5%. Nas amostras de Al₂O₃ com Nb₂O₅ o valor foi de 2,58%.

4 CONCLUSÕES

As amostras apresentaram alta porosidade, entre 36 e 45%. Contudo, sua redução com o aumento de temperatura indica que valores superiores aos utilizados nesta pesquisa poderiam proporcionar uma redução ainda maior.

Além destes fatores, a formação da fase YNbO₄ no compósito aditivado com Nb₂O₅ foi, provavelmente, a principal responsável por sua densidade ainda menor.

Embora a sinterização de Al₂O₃ e YAG com Nb₂O₅ 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.

Na sinterização do Al_2O_3 com Nb_2O_5 à 1450 °C houve a formação da fase AlNbO_4 em meio aos contornos dos grãos, o que promoveu uma retração do diâmetro e espessura satisfatórias, de aproximadamente 19 e 15%, respectivamente.

5 REFERÊNCIAS

- (1) MIZUTANI, Y.; YASUDA, H., Coupled growth of unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic ceramics, *Journal of Crystal Growth*, v. 242, p. 384-392, 2002.
- (2) LI, W.Q., GAO, L., Processing, Microstructure and mechanical properties of 25vol % YAG- Al_2O_3 nanocomposites, *NanoStructure Materials*, v. 11, p. 1073-1080, 1999.
- (3) PARTHASARATHY, T. A., MAH, T., MATSON, L. E., Processing, structure and properties of alumina-YAG eutectic composites, *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 5, p.380-90, 2004.
- (4) WAKU, Y., NAKAGAWA, N., High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic composite, *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 1217-1225, 1998.
- (5) WANG, H., GAO, L., Preparation and Microstructure of Polycrystalline Al_2O_3 -YAG composites, *Ceramics International*, v. 27, p. 721-723, 2001.
- (6) WANG, S., YAMAMOTO, F., et al., Metastable precipitation in isothermally solidified YAG-alumina composites with off-eutectic composition, *Journal of Materials Science*, p. 3489-3494, 1999.
- (7) CABRAL, R. F., **Produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG com adição de Nb_2O_5** , 2008. Tese(Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/RJ, Rio de Janeiro, Brasil.J, Brasil.
- (8) YOUNG, R. A., **The Rietveld Method**, Orford University Press, USA, 2005
- (9) ORTIZ, A. L., SÁNCHEZ-BAJO, F., PADTURE, N. P., CUMBRERA, F. L., GUIBERTEAU, F., Quantitative Polytype-Composition Analyses of SiC Using X-Ray Diffraction: a Critical Comparison Between the Polymorphic and the Rietveld Methods, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 1237-48, 2001.
- (10) LIMA, E. S., **Sinterização do SiC com adição do compósito Al_2O_3 -YAG**, 2006. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/RJ, Rio de Janeiro, Brasil.J, Brasil.
- (11) GOMES, A. V., **Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo**, 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/RJ, Rio de Janeiro, Brasil.J, Brasil.
- (12) SANTOS, W. N., FILHO, P. I. P. and TAYLOR R., Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 807-811, 1998.

Sintering Study of Al₂O₃-YAG Composite with Nb₂O₅ Addition

ABSTRACT

Alumina exhibits an increase of its mechanical properties and creep resistance when it is reinforced with YAG. These effects guarantee its structural applications under aggressive environments and elevated temperatures even for longer times. These features enable alumina to be used in the aerospace and energetic industries, in addition to open perspectives for its employment as ballistic armors. In this work powders of alumina and of Al₂O₃-YAG composite were prepared with 4wt% Nb₂O₅ addition, as well as Al₂O₃-YAG with no additions. The mixing processes were accomplished by using high energy milling. The green bodies were 70 MPa pressed, and later sintered at 1400 and 1450 °C for 2, 3, and 4 hours. The obtained products were characterized using DRX with Rietveld refinement, SEM, density, shrinkage, and loss of mass. The Al₂O₃-YAG composite sintered at 1400 and 1450 °C presented relative density around 58% of the composite theoretical density, while the shrinkage was of the order of 2%. These pointed out the necessity of additional adjustments in the composite processing.

Key-words: Composite, sintering, Al₂O₃-YAG, Nb₂O₅, Rietveld