

## EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> EM ALUMINAS NANOESTRUTURADAS OBTIDAS POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

L. B. Gomes (1)\*; J. C. Toniolo (2); D. Machado (1); J. Hatzfeld (1);  
A. Pokorny (1); C. P. Bergmann (1)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos. Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190, Porto Alegre - RS.

\*[lucas.gomes@ufrgs.br](mailto:lucas.gomes@ufrgs.br)

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Caxias do Sul, Rua Avelino Antônio de Souza, 1730. CEP 95043-700, Caxias do Sul – RS.

### RESUMO

*A utilização de cerâmicas com altas densidades relativas é de grande interesse tecnológico, especialmente quando elevadas resistências mecânicas são requeridas. Neste sentido, o uso de cerâmicas avançadas, cujos tamanhos de partículas encontram-se sob regime nanométrico e áreas superficiais elevadas promovem melhoras na sinterabilidade e menores temperaturas de processamento. Alumina- $\alpha$  sintetizada por combustão em solução e calcinada a 1100°C foi analisada por difração de raios X e o tamanho de cristalito nanométrico foi determinado pelo método Single-Line. Neste trabalho, destaca-se a influência da alumina nanoestruturada aditivada com 1-5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, visando à obtenção de materiais com elevadas densidades relativas. Os materiais foram sinterizados a 1500°C, durante 120 minutos e sua densificação acompanhada pelo controle da porosidade do material, avaliada pelo método de Arquimedes, por isotermas de BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoveu o aumento da densificação dos materiais produzidos, assim como facilitou sua conformação.*

Palavras-chave: alumina nanoestruturada, síntese por combustão em solução (SCS), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, densificação, sinterização.

## INTRODUÇÃO

A síntese por combustão em solução (SCS) é um método frequentemente utilizado para a preparação de pós altamente puros e homogêneos, especialmente aplicados na obtenção de pós nanocristalinos.

A SCS faz uso de sais reagentes oxidantes (nitratos metálicos) e reagentes redutores (combustíveis solúveis em água, tal como a glicina). A síntese por combustão em solução de alumina nanocristalina, com base no par glicina-nitrato, foi originalmente investigada por Mimani & Patil (2001) <sup>(1)</sup>, sendo um processo exotérmico e autopropagante, de expressiva liberação de calor, podendo ser explosivo e devendo ser empreendido sob cautela.

Pesquisas relacionadas à sinterização da alumina demonstram a dificuldade da obtenção de materiais altamente densificados sem um crescimento excessivo no tamanho dos grãos <sup>(2-3)</sup>. No entanto, as propriedades microestruturais de materiais com elevada densificação não dependem apenas do diminuto tamanho das partículas das matérias-primas, mas sim de uma combinação de fatores, que envolvem a aglomeração das partículas, distribuição do tamanho de poros, parâmetros de sinterização e impurezas <sup>(4)</sup>.

Como consequência, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem sido utilizado como aditivo para o aprimoramento da densificação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminuindo sua temperatura e tempo de sinterização <sup>(5)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α

Nitrato de alumínio nanohidratado Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O (Vetec Química, 98% P.A.) e glicina NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (Synth Química, 98,5% P.A.) foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α por combustão em solução.

Os reagentes foram homogeneizados em 5 mL de água deionizada em uma proporção deficiente em combustível (-33,3%) ou razão combustível:oxidante deficiente 0,37, de acordo com os valores calculados pela teoria dos propelentes <sup>(6)</sup>.

Para a combustão, foi empregado um queimador, tipo bico de *Bunsen*, e um recipiente de aço inox, como aparato para a coleta do pó sintetizado. As reações

foram executadas em uma capela. A mistura precursora, sob aquecimento contínuo, apresentou evaporação de água e autoignição, sofrendo combustão espontânea acompanhada da formação de um pó esponjoso.

O pó como sintetizado foi calcinado a 1100°C em forno elétrico tipo mufla durante uma hora sob uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min<sup>-1</sup>, a fim de se obter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua fase α (alfa), também conhecida como corundum/coríndon <sup>(7)</sup>.

### Preparação das Amostras

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentóxido de nióbio) tipo HP311 (98,5% P.A.), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) foi incorporado à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada por combustão em solução após calcinação em frações mássicas de 1 a 5%. Os pós foram homogeneizados em moinho de bolas tipo planetário durante 30 min, e conformados por prensagem uniaxial a 60 MPa em pastilhas de aproximadamente 0,8 cm de diâmetro x 0,1 cm de espessura empregando 8% m/m de solução aquosa de PVA como ligante. As amostras foram então aquecidas a 500°C por 60 min para a retirada do PVA e após sinterizadas a 1500°C durante 120 min a uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min<sup>-1</sup> em forno Jung modelo 0916.

A Tabela 1 apresenta a distribuição do tamanho de partícula, determinado por dispersão a *laser* e a área superficial específica, determinada pelo método BET das matérias-primas utilizadas.

Tabela 1. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica das matérias-primas.

Material	D <sub>10(1)</sub> (µm)	D <sub>50(1)</sub> (µm)	D <sub>90(1)</sub> (µm)	D <sub>médio(1)</sub> (µm)	Área superficial específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	26,9	53,2	27,8	8,7
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,4	26,3	46,7	26,9	4,3

<sup>(1)</sup> CILAS, 1180 LIQUID

<sup>(2)</sup> Quantachrome, NOVA 1000e

## Caracterização

As densidades e porosidades aparentes foram medidas pelo método de Arquimedes utilizando-se água deionizada como meio de imersão.

A distribuição dos tamanhos dos poros e a determinação de área superficial foram realizadas por isotermas de adsorção molecular de nitrogênio a 77K (-196,15°C) em equipamento Quantachrome, NOVA 1000<sub>e</sub> e calculadas pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda) <sup>(8)</sup> e BET (Brunauer, Emmett and Teller) respectivamente <sup>(8,9)</sup>.

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um granulômetro por dispersão a *laser* CILAS, modelo 1180 LIQUID, com faixa de análise de 0,04 µm a 2500 µm.

A análise da fase cristalina e do tamanho de cristalito foi realizada por Difração de Raios X (DRX, Philips X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operando a 40kV e 50 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K<sub>α</sub> em passo 0,17°/s para análise de fases e 0,002°/s para determinação do tamanho de cristalito. Para a análise *Single-Line* foram utilizadas as reflexões (*h k l*) (1 0 4) e (1 1 0) da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α. Foi utilizado o *software* WinFit<sup>®</sup> para a determinação do tamanho de cristalito e a função empregada para ajuste da forma do perfil foi a Pearson VII.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Hitachi, TM3000).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Densificação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sinterizada

As densidades relativas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada pura (0%) e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes frações mássicas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser observadas na Figura 1.

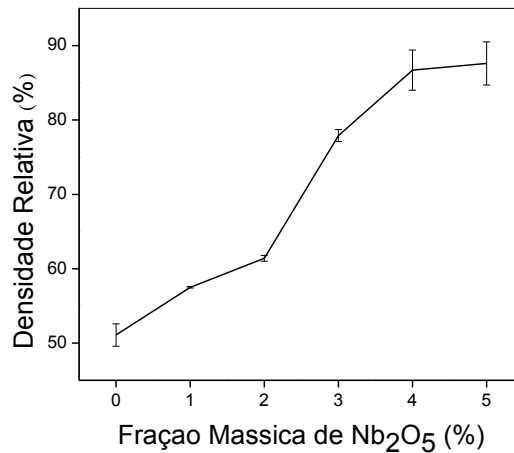


Figura 1. Densidade relativa em função da fração mássica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Como observado na Figura 1, a densidade relativa das amostras após sinterização a 1500°C por 120 min se elevou com o aumento da fração mássica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Verificou-se que o maior aumento da densidade relativa da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deu após a adição de 3% m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Foram obtidas densidades relativas próximas a 90% para as formulações contendo 4 e 5 % m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 86,7 ± 2,7 e 87,6 ± 2,9, respectivamente, 58,3% superiores à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, porém considerando-se o desvio-padrão, pode-se afirmar que a diferença de 1% m/m entre as duas últimas formulações não alterou de maneira significativa a densidade relativa das amostras.

O mesmo comportamento foi observado para a densidade aparente das amostras após sinterização, apresentada no gráfico da Figura 2. No entanto, os valores obtidos estão abaixo do estabelecido na literatura para a densidade teórica da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> totalmente densificada, de 3,986 g.cm<sup>-3</sup> (2). Opostamente e como previsto, a porosidade aparente, também apresentada na Figura 2, diminuiu com o aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

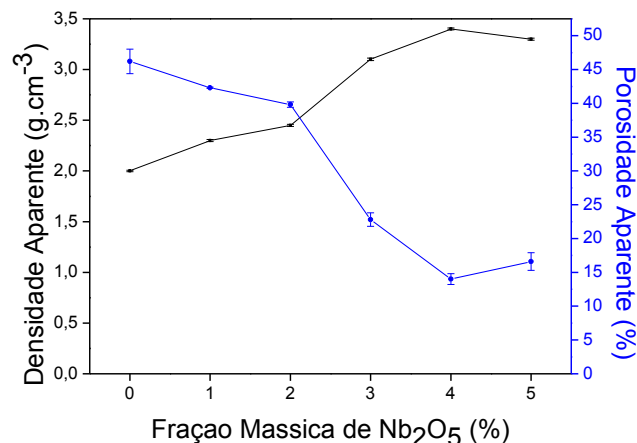


Figura 2. Densidades e porosidades aparentes em função da fração mássica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Segundo Matsu e colaboradores (1976), o aumento da densificação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser explicados pela diferença acentuada no tamanho dos cátions Al<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup>, o que impossibilita a formação de solução sólida substitucional do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como sua mobilidade na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (difusão volumétrica). Porém, há a transferência do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formando uma interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esta transformação é dependente da temperatura, portanto, termicamente ativada e o processo é controlado pela difusão. As taxas de reação obtidas são função da densidade da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou seja, a difusão envolvida é difusão superficial e por contorno de grão, proporcionando a formação de uma segunda fase por entre os grãos da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(11)</sup>.

#### Tamanho de Cristalito pelo método *Single-Line*

A determinação do tamanho de cristalito e sua distribuição foram realizadas através do método *Single-Line* e do software WinFit<sup>®</sup>. Selecionou-se a faixa angular de interesse da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α para o *fitting* (incluído a cauda dos picos), aproximadamente entre 35,28° e 37,90° 2θ e foram selecionadas as reflexões (*h k l*) (1 0 4) e (1 1 0), respectivamente, como pode ser observado na Figura 3. O método *Single-Line* considerou a separação de contribuições, devido ao tamanho de cristalito (representada pela função matemática Lorentziana) e a presença de microdeformações (representada pela função Gaussiana). Sendo assim, optou-se pela função matemática Pearson VII, pois esta função assumiu um caráter Lorentziano e Gaussiano aos mesmos picos de difração analisados.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , previamente tratados termicamente a  $1100^\circ\text{C}$ , apresentaram estrutura nanométrica média de 90,3 nm. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantificação devido à técnica de Difração de Raios X empregada.

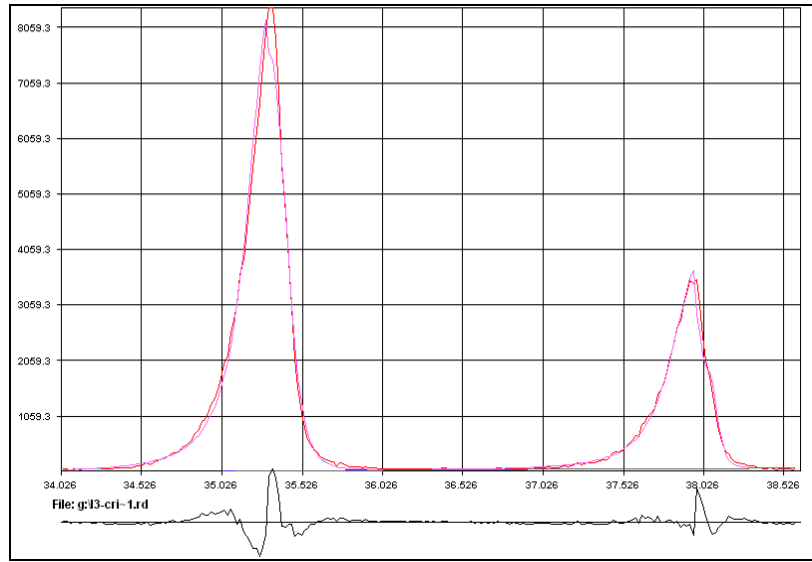


Figura 3. Ajuste do pico de difração da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  através do *software* WinFit<sup>®</sup>, em contagens.s<sup>-1</sup> em função da posição  $2\Theta$ .

### Distribuição de Poros por Isotermas de Adsorção Molecular de Nitrogênio

A Figura 4 apresenta a distribuição de poros para as formulações com 0, 3, 4 e 5% m/m de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  realizadas por isotermas de adsorção molecular de nitrogênio, método BJH.

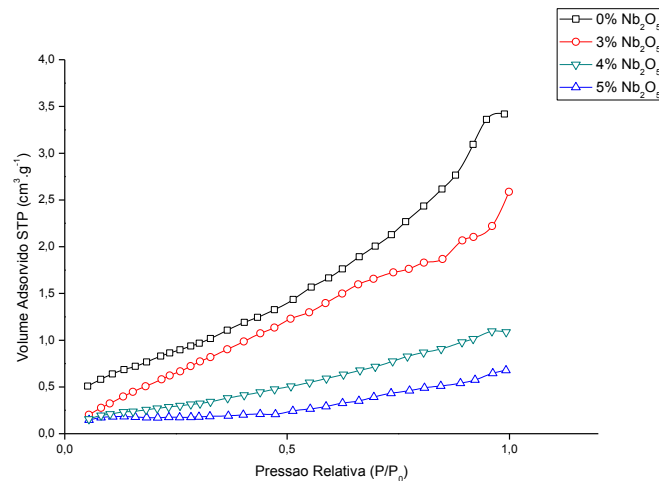


Figura 4. Isotermas de adsorção molecular de nitrogênio para as amostras de 0, 3, 4 e 5% m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção molecular de nitrogênio das amostras estudadas, sendo o volume adsorvido em função do aumento da pressão relativa ( $P/P_0$ ).

Observam-se isotermas do Tipo I de acordo com a classificação Brunauer, Derrington and Teller (BDT) <sup>(10)</sup>, características da sorção de sólidos microporosos. Nas isotermas do Tipo I, também conhecidas como pseudo-isotermas de Langmuir, os poros são tipicamente microporosos e suas áreas expostas estão quase que exclusivamente dentro da estrutura do microporo. Quando este microporo está totalmente preenchido de adsorbato, pouca ou nenhuma área externa é deixada para outra adsorção, ou seja, a adsorção ocorre em apenas uma camada <sup>(12)</sup>.

Os microporos de isotermas do Tipo I, apresentam larguras menores que 2 nm, onde os poros excedem em pouco o próprio diâmetro da molécula do adsorbato <sup>(13)</sup>.

De maneira geral, verificou-se um maior volume adsorvido para as amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura e com 3% m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este comportamento era esperado, uma vez que essas duas composições apresentaram menores densidades relativas e maiores porosidades aparentes. As formulações com 4 e 5% m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram menores volumes adsorvidos, indicando que o aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> propicia a diminuição da microporosidade do material e, conseqüentemente, um menor volume adsorvido.

Também pode ser observado um comportamento constante no aumento do volume adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para todas as formulações,



até um limite de aproximadamente  $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do volume adsorvido. Nesta região linear das isotermas, a adsorção física nos poros de dimensões moleculares está associada ao aprimoramento das interações adsorvente-adsorbato e acontece em relativas baixas  $P/P_0$ . Pode, também, ocorrer um processo de preenchimento dos microporos em  $P/P_0$  mais elevadas e a partir do fim do comportamento linear em  $P/P_0$  mais elevadas, passam a ser observados desvios decorrentes da condensação capilar em adição à camada já adsorvida <sup>(13,14)</sup>.

### Avaliação Microestrutural

A Figura 5 apresenta o difratograma de raios X (DRX) do pó obtido por combustão em solução após calcinação a  $1100^\circ\text{C}$  por 60 min.

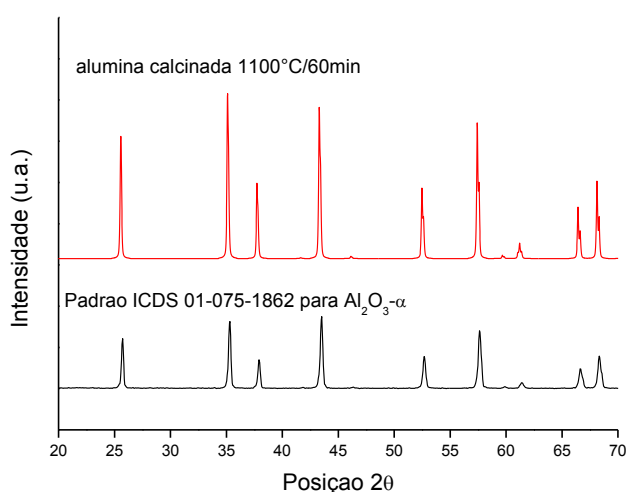


Figura 5. Difratograma de raios X do pó obtido via combustão em solução após calcinação a  $1100^\circ\text{C}$  por 60 min.

De acordo com a análise do difratograma, Figura 5, verificou-se que a calcinação do pó obtido por combustão em solução e calcinado a  $1100^\circ\text{C}$  por 60 min promoveu a formação da fase  $\alpha$  (alfa) da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resultado comprovado a partir da simulação do padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  ICDS (*Inorganic Crystal Structure Database*) 01-075-1862, em que todas as reflexões características desta fase são percebidas.

As microestruturas por MEV das amostras estudadas são apresentadas na Figura 6.

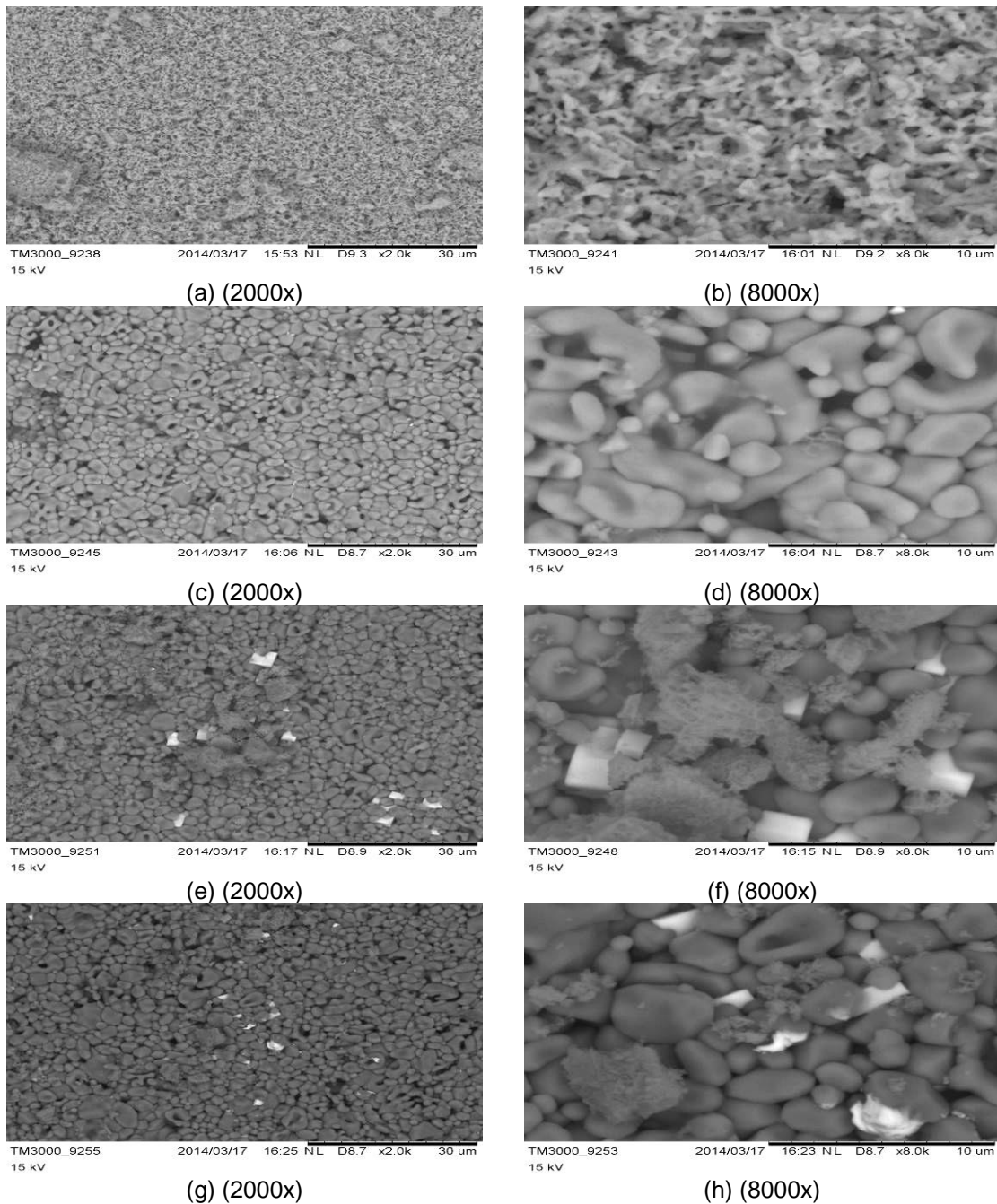


Figura 6. Microestrutura por MEV das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada contendo (a) e (b) 0%, (c) e (d) 3%, (e) e (f) 4%, e (g) e (h) 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (2000x e 8000x).

Foi observado que com o aumento da fração mássica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  há um aumento no crescimento de grão. A adição de pequenas quantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , totalmente solubilizadas na matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode promover o crescimento do tamanho dos grãos<sup>(2)</sup>.

Para as micrografias somente com  $Al_2O_3$  as partículas possuem formato de esponja e tem estruturas irregulares. Foram observadas partículas aglomeradas, que não foram eliminadas totalmente na etapa de moagem.

É possível evidenciar, a partir de 3% m/m de  $Nb_2O_5$  a precipitação de fases minoritárias intergranulares (pontos brancos), que vão se mostrando mais perceptíveis com o aumento do teor de  $Nb_2O_5$  incorporado.

Observaram-se, ainda, poros inerentes à microestrutura do material. Estes poros, abertos e possivelmente interconectados ao longo de toda a estrutura do material, são responsáveis pelas interações com o meio líquido para as medidas do método de Arquimedes, ou seja, são responsáveis pela porosidade aparente e absorção de água do material.

Este tipo de porosidade também limita o aumento da densificação do material e, por consequência, suas propriedades mecânicas também podem ser afetadas.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o  $Nb_2O_5$  promoveu a melhor sinterização da  $Al_2O_3$ , sendo seu efeito observado mesmo em baixas concentrações e otimizado com o aumento do seu teor. Seu uso possibilitou a obtenção de materiais com densidades relativas próximas a 90% e menores porosidades aparentes, (maiores densificações), embora aquém dos valores previstos para a  $Al_2O_3$  totalmente densificada. Todas as formulações foram identificadas como microporosas com isotermas do Tipo I, com maiores volumes adsorvidos para as amostras com menores teores de  $Nb_2O_5$ . Foi observado o surgimento de fases minoritárias intergranulares, em maiores proporções para as amostras com maior teor de  $Nb_2O_5$ , assim como a porosidade aberta inerente à microestrutura do material, além da aglomeração das partículas nanoestruturadas, que influenciam o processo de sinterização do material.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento das matérias-primas.

## REFERÊNCIAS

1. MIMANI, T.; PATIL, K.C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, *Mater. Phys. Mech.* 4, 2001, p. 134-137.
2. HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International*, 34, 2008, p. 1183-1187.
3. MAYO, M. J.; HAGUE, D. C. Porosity-grain growth relationships in the sintering of nanocrystalline ceramics. *Nanostructured Materials*, 3, 1993, p. 43-52.
4. AVERBACK, R. S.; HOFER, H. J.; HAHN, H.; LOGAS, J. C. Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics. *Nanostructured Materials*, 1, 1992, p. 173-178.
5. HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International*, 34, 2008, p. 1183-1187.
6. MAYO, M. J.; HAGUE, D. C. Porosity-grain growth relationships in the sintering of nanocrystalline ceramics. *Nanostructured Materials*, 3, 1993, p. 43-52.
7. JAIN, S.R.; ADGO, K.C.; PAIVERNEKER, V.R. *Combust. Flame* 40, 1981, p. 71.
8. LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of American Ceramic Society*, 81, 1998, p. 1995-2012.
9. BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA. *Journal of American Chemistry Society*, 73, 1951, p. 373.
10. GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, surface área and porosity. London: Academic Press, 1991.
11. MATSUO, S., HOTTA, N., OZEKI, H. Solid State Reaction Between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . *Yogyo Kyokai Shi*, 84, 1976, p. 604-609.
12. GIL, A.; GANDÍA, L. M. Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of na alumina-pillared Clay from nitrogen adsorption at 77K and carbon dioxide adsorption at 273K. *Chemical Engineering Science*, 58, 2003, p. 3059-3075.
13. International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.*, vol 66, No. 8, pp 1739-1758, 1994.
14. PAYNE. D. A.; SING, K. S. W., TURK, D. H. Comparison of Argon and Nitrogen Adsorption Isotherms on Porous and Nonporous Hydroxylated Silica.

### **EFFECT OF THE ADDITION OF $\text{Nb}_2\text{O}_5$ IN NANOSTRUCTURED ALUMINA OBTAINED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS**

#### ABSTRACT

*The use of ceramics with high relative densities is of great technological interest, especially when high mechanical strength is required. In this sense, the use of advanced ceramics with particle sizes in the order of nanometers and high surface areas can improve sinterability with lower processing temperatures.  $\alpha$ -alumina synthesized by solution combustion synthesis and calcined at 1100°C was analyzed by X-ray diffraction and the size of the nanosized crystallites was determined by the Single-Line method. This study highlights the influence of the nanostructured alumina doped with 1-5% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in obtaining materials with high relative densities. The materials were sintered at 1500°C for 120 min and its densification accompanied by controlling the porosity of the samples, measured by the Archimedes method, by BET isotherms and by scanning electron microscopy (SEM). The results indicated*

*that the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoted an increase in the densification of the materials produced, as well as the facilitation of its conformation.*

Keywords: nanostructured alumina, solution combustion synthesis (SCS), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, densification, sintering.