

ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DE Al_2O_3 - α COMERCIAL COM ELEVADA ÁREA SUPERFICIAL UTILIZANDO Nb_2O_5 COMO AGENTE DE SINTERIZAÇÃO

L. B. Gomes*; G. Demoliner; J. Hatzfeld; A. Pokorny; C. P. Bergmann

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

RESUMO

A Al_2O_3 é amplamente utilizada pela indústria de cerâmica avançada para diversas aplicações, principalmente quando elevadas resistências mecânicas são requeridas, porém devido ao seu alto ponto de fusão, sua total densificação somente é obtida em temperaturas muito elevadas, sendo o uso de aditivos de sinterização, comumente empregados. Neste trabalho, o Nb_2O_5 em frações mássicas de 1 a 5% foi utilizado como aditivo de sinterização de Al_2O_3 - α comercial com elevada área superficial a fim de melhorar sua densificação após sinterizada. 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 adsorção molecular de nitrogênio (BET/BJH), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados preliminares indicaram que o Nb_2O_5 promoveu um aumento de até 30% na densificação da Al_2O_3 - α , confirmando-se como um excelente aditivo de sinterização.

Palavras-chave: Al_2O_3 - α , Nb_2O_5 , densificação, sinterização.

INTRODUÇÃO

A Al_2O_3 é amplamente utilizada pela indústria de cerâmica avançada para diversas aplicações, principalmente quando elevadas resistências mecânicas são requeridas ⁽¹⁾. No entanto, devido ao seu alto ponto de fusão (2596°C), sua total densificação somente é obtida em temperaturas de sinterização muito elevadas ⁽²⁾.

A resistência mecânica depende diretamente da microestrutura do material e características como densidade relativa, porosidade aparente e tamanho e distribuição de poros são de fundamental importância para o controle da microestrutura, para a melhoria de propriedades e a confiabilidade do material em suas futuras aplicações ⁽³⁾. Desta forma, a utilização de cerâmicas com elevadas densidades relativas é de grande interesse tecnológico.

Neste sentido, o uso de materiais, cujas partículas muito pequenas e áreas superficiais muito elevadas promovem uma melhora na sinterabilidade, redução de falhas e menores temperaturas de processamento, vem ganhando destaque científico ⁽⁴⁾.

Pesquisas relacionadas à sinterização de cerâmicas com elevadas áreas superficiais demonstram a dificuldade da obtenção de materiais altamente densificados sem um crescimento excessivo no tamanho dos grãos ⁽⁵⁻⁶⁾. 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 ⁽⁴⁾.

Nesse contexto, o Nb_2O_5 tem sido utilizado como aditivo para o aprimoramento da densificação da Al_2O_3 , diminuindo sua temperatura e tempo de sinterização ⁽⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram Al_2O_3 (alumina), fornecida pela Albemarle-Martinswerk, denominada MARTOXID AN/I-406 e Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) tipo HP311, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

(CBMM), cujas especificações são apresentadas na Tabela 1, de acordo com informações dos fabricantes.

O Nb₂O₅ foi incorporado à Al₂O₃ em frações mássicas de 1 a 5%. Os pós foram homogeneizados em moinho de bolas tipo planetário durante 30 min, utilizando álcool etílico como meio líquido, seguido de secagem em estufa a 85°C por 24h. Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial a 60 MPa em peças de aproximadamente 8 x 20 x 60 mm empregando 8% m/m de solução aquosa de PVA como ligante. As amostras foram então aquecidas a 550°C por 60 min para a retirada do PVA e após sinterizadas a 1500°C durante 120 min a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em forno Jung modelo 0916.

Tabela 1. Especificações das matérias-primas de acordo com informações dos fabricantes.

	Matéria-prima	
	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
Pureza (%)	98	98,5
Na ₂ O (%)	0,5	0,0005
CaO (%)	0,02	-
Fe ₂ O ₃ (%)	0,01	0,001
SiO ₂ (%)	0,01	0,001
Perda ao Fogo (%)	1	0,5

A Tabela 2 apresenta a distribuição do tamanho de partícula, determinado por dispersão a *laser* e área superficial específica, determinada pelo método BET das matérias-primas utilizadas.

Tabela 2. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica das matérias-primas.

Material	D ₁₀₍₁₎ (µm)	D ₅₀₍₁₎ (µm)	D ₉₀₍₁₎ (µm)	D _{médio(1)} (µm)	Área superficial específica ⁽²⁾ (m ² .g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	0,9	5,7	18,6	8,1	160,7
Nb ₂ O ₅	7,4	26,3	46,7	26,9	4,3

⁽¹⁾ CILAS, 1180 LIQUID

⁽²⁾ 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_e e calculadas pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda) ⁽⁷⁾ e BET (Brunauer, Emmett and Teller) respectivamente ^(7,8).

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 das fases cristalinas das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X (DRX, Philips X'Pert MPD), com ânodo fixo de Cu, radiação de CuK α , intervalo de ângulos de 20 a 80° 2 θ em passo de 0,01°/5s e fendas de divergência e anti-espalhamento de 0,5°.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi, TM3000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densificação da Al₂O₃ Sinterizada

As densidades relativas da Al₂O₃ pura (0%) e da Al₂O₃ com diferentes frações mássicas de Nb₂O₅ podem ser observadas na Figura 1.

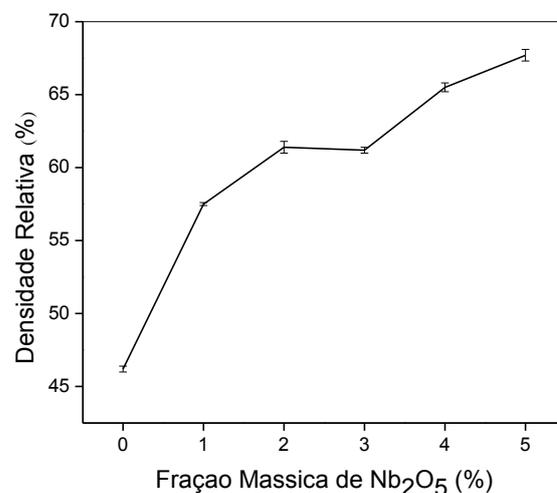


Figura 1. Densidade relativa em função da fração mássica de Nb₂O₅.

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 Nb₂O₅. Verificou-se um aumento de aproximadamente 25% na densidade relativa da amostra de Al₂O₃ pura em comparação a 1% de Nb₂O₅. A densidade relativa mostrou-se constante (variação de 0,3%) no intervalo de 2 a 3% de Nb₂O₅ com posterior elevação, tendo a formulação com 5% m/m apresentado densificação 46% superior ao material de referência, ou seja, apenas Al₂O₃.

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 Al₂O₃ totalmente densificada, de 3,986 g.cm⁻³ (3). Opostamente e como previsto, a porosidade aparente, também apresentada na Figura 2, diminuiu com o aumento do teor de Nb₂O₅.

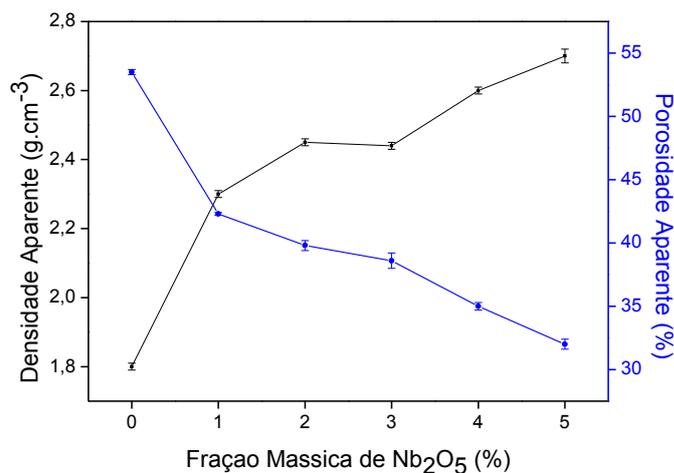


Figura 2. Densidades e porosidades aparentes em função da fração mássica de Nb₂O₅.

Segundo Matsu e colaboradores (1976) (9), o aumento da densificação da Al₂O₃ com o aumento do teor de Nb₂O₅ pode ser explicado pela diferença acentuada no tamanho dos cátions Al³⁺ e Nb⁵⁺, que impossibilita a formação de solução sólida substitucional do Nb₂O₅ na Al₂O₃, bem como sua mobilidade na Al₂O₃ (difusão volumétrica). Porém, há a transferência do Nb₂O₅ para a Al₂O₃, formando uma interface Al₂O₃.2Nb₂O₅. 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 Al₂O₃, 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_2O_3 .

Distribuição de Poros por Isotermas de Adsorção Molecular de Nitrogênio

A Figura 3 apresenta a distribuição de poros para as formulações de 0 a 5% m/m de Nb_2O_5 realizadas por isotermas de adsorção molecular de nitrogênio, método BJH.

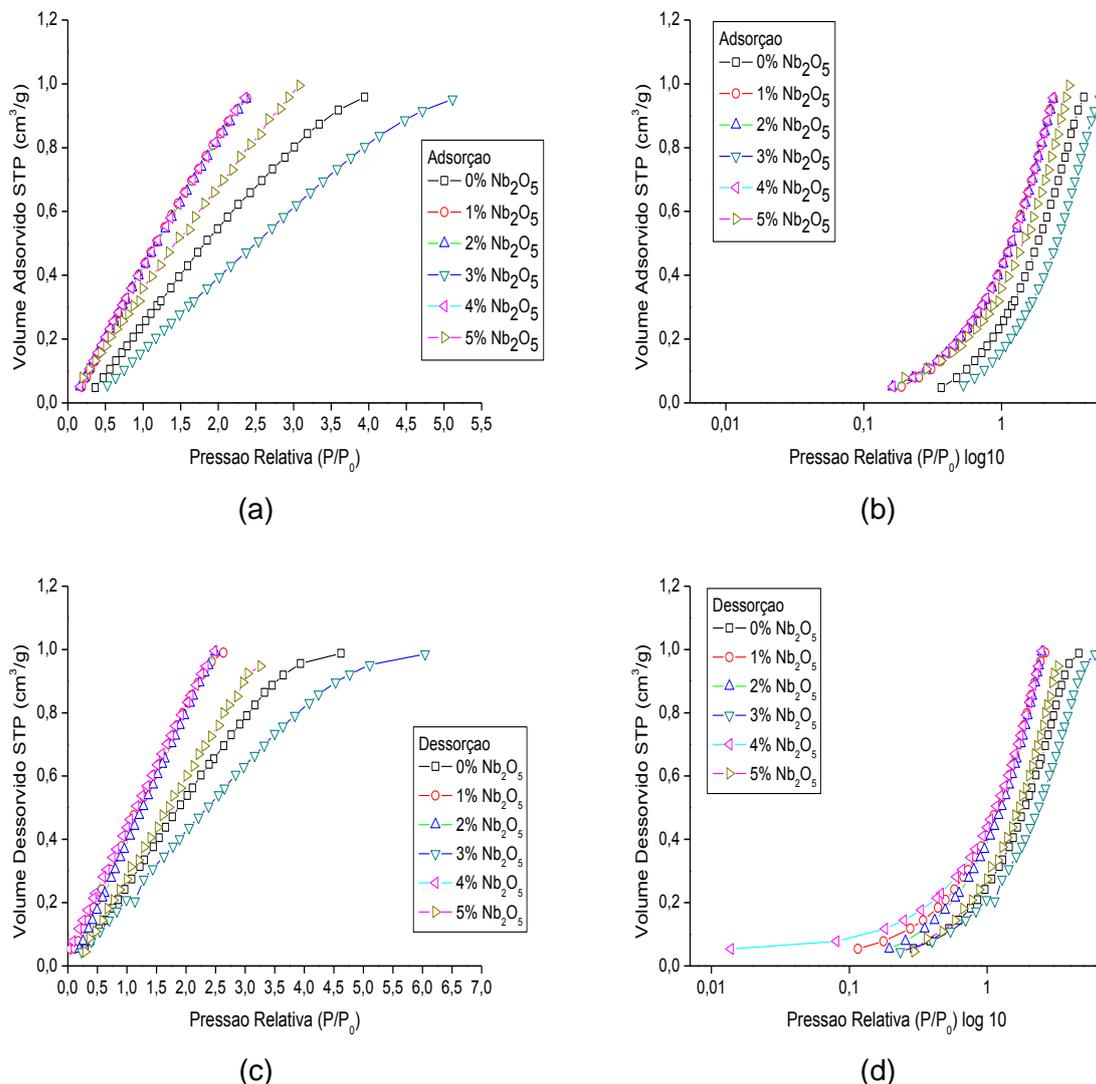


Figura 3. Isotermas de (a) adsorção e (c) desorção molecular de nitrogênio para as amostras de 0 a 5% m/m de Nb_2O_5 e detalhe das pressões relativas P/P_0 para (b) adsorção e (d) desorção em log 10.

As Figuras 3 (a) e (c) apresentam as isotermas de adsorção e dessorção molecular de nitrogênio das amostras estudadas, sendo o volume adsorvido/dessorvido em função do aumento da pressão relativa (P/P_0).

Observa-se isotermas do Tipo I de acordo com a classificação Brunauer, Derrig and Teller (BDT) ⁽¹⁰⁾, 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 ⁽¹¹⁾.

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 ⁽¹²⁾.

A curvatura na parte inicial das isotermas, que pode ser mais bem visualizada na Figura 3 (b) e (d) em escala logarítmica, é atribuída ao preenchimento dos microporos, que ocorre para pressões relativas (P/P_0) < 1 ⁽¹³⁾.

Na Figura 3 (a) e (c), também pode ser observado um comportamento constante no aumento do volume adsorvido/dessorvido em função da pressão relativa (P/P_0) para todas as formulações, até um limite de aproximadamente 0,8 e 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ do volume adsorvido e dessorvido, respectivamente. 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 ^(12,13).

Embora as isotermas de adsorção molecular de nitrogênio tenham apresentado variações no volume adsorvido/dessorvido pela pressão relativa (P/P_0), verificou-se que o volume e raio médio de poro em função da fração mássica de Nb_2O_5 (Figura 4), tanto para a adsorção (a) quanto para a dessorção (b), apresentaram pequenas flutuações. Isso sugere que, para as amostras estudadas, o aumento no teor do agente de sinterização não influenciou de maneira significativa a mudança da microporosidade do material.

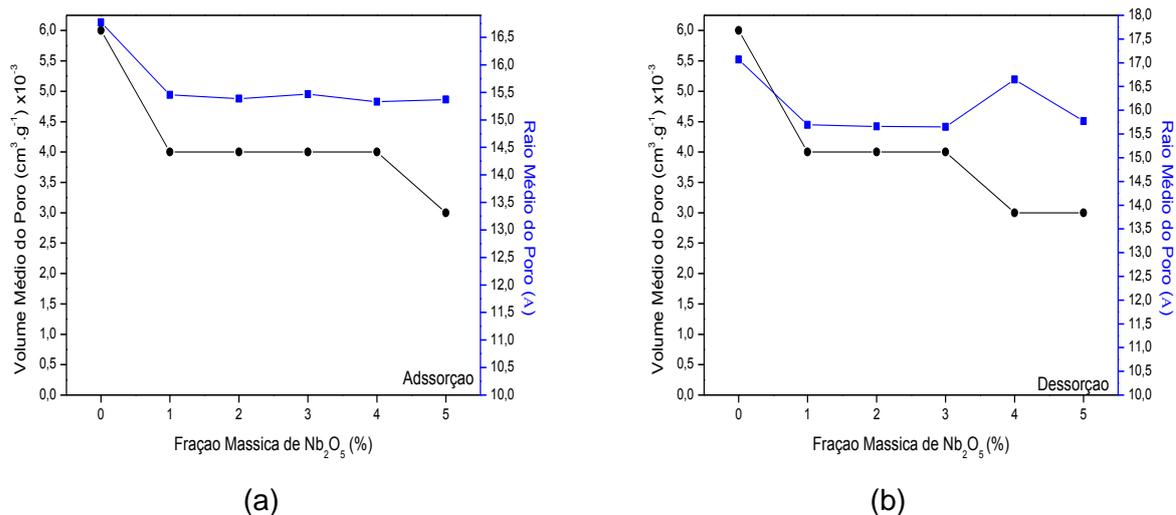


Figura 4. Volume e raio médio de poro em função da fração mássica de Nb₂O₅.

Estes resultados, no entanto, não podem ser correlacionados com os resultados de porosidade aparente determinada pelo método de Arquimedes. Embora ambos os métodos estejam focados na porosidade aberta do material, os microporos determinados pelas isotermas de adsorção molecular de nitrogênio não são preenchidos pelo meio líquido utilizado para o método de Arquimedes, justamente por se encontrarem na ordem de grandeza de angstroms (Å).

Avaliação Microestrutural

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X obtidos das formulações estudadas.

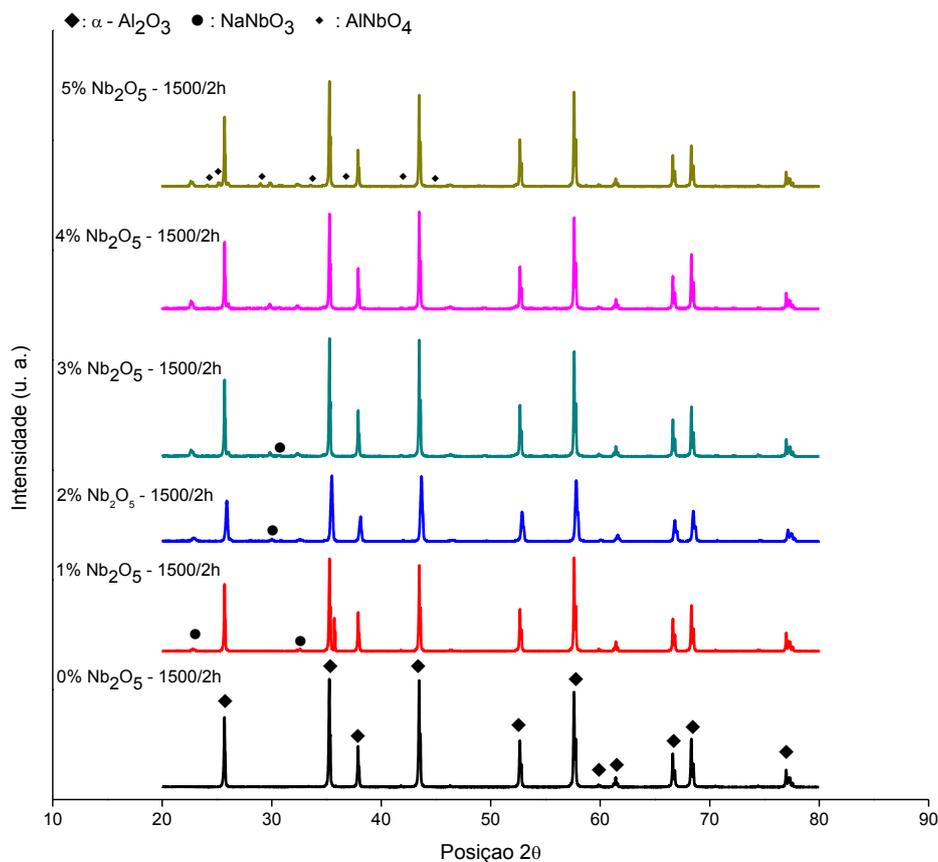


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras estudadas, sinterizadas a 1500°C por 120 min.

De acordo com a análise dos difratogramas obtidos, Figura 5, verificou-se que a partir da adição da fração mássica de 1% de Nb₂O₅ houve a formação de uma fase minoritária de NaNbO₃/NaNb₃O₈/NaNb₃O₈/Na₂Nb₄O₁₁/Na₂Nb₈O₂₁ (niobato de sódio - *lueshite*), provavelmente relacionada à reação do Nb₂O₅ com o Na₂O presente em proporções de 0,5% como impureza da Al₂O₃. A formação de AlNbO₄ (niobato de alumínio), prevista para o sistema Al₂O₃-Nb₂O₅ só foi constatada a partir da adição de 5% de Nb₂O₅, uma vez que a solubilidade do Nb₂O₅ é pequena como relatado por Roth e colaboradores^(3,14). Além disso, também podem ser observadas as reflexões características da Al₂O₃-α (corundum).

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

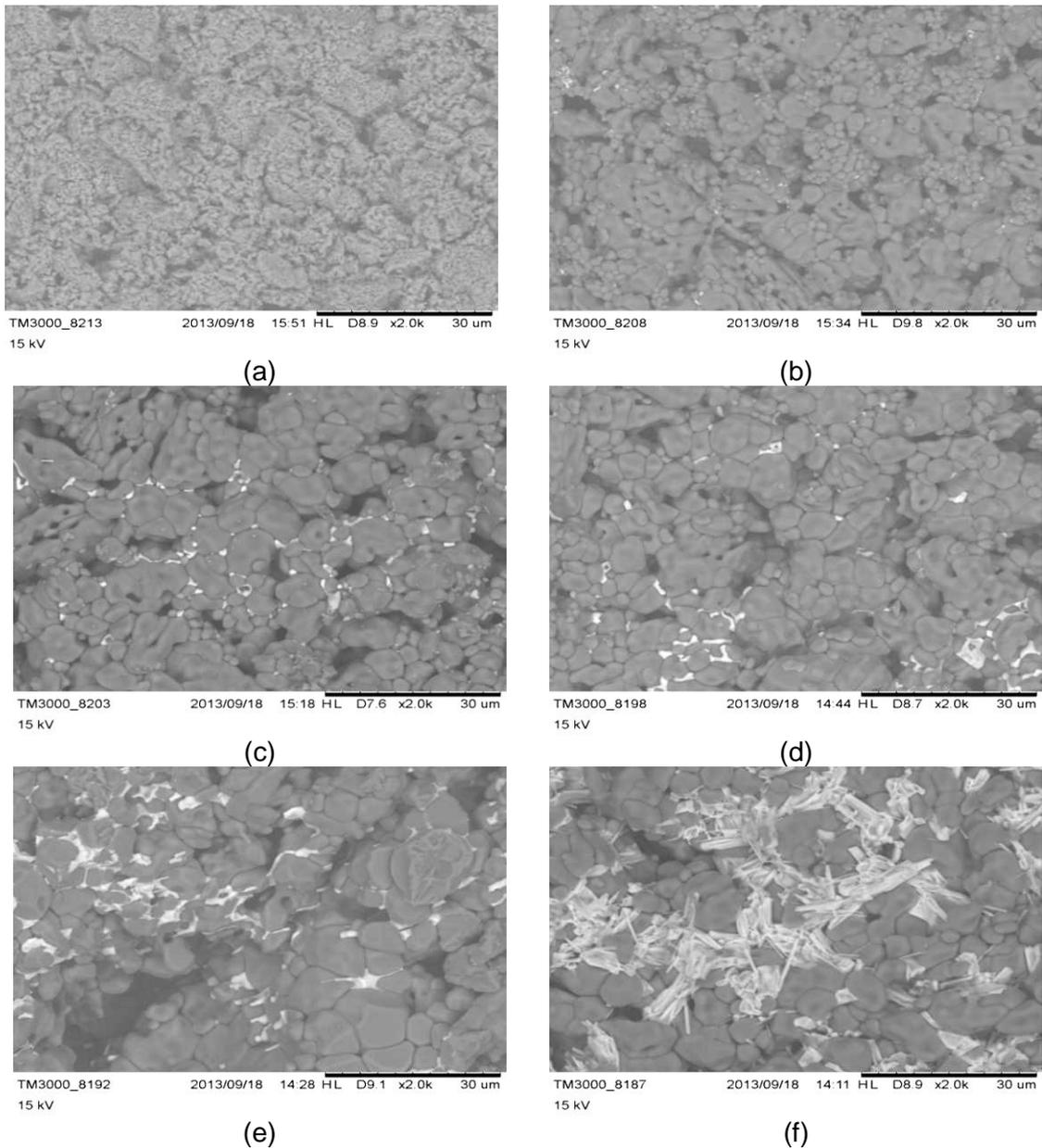


Figura 6. Microestrutura por MEV das amostras de Al_2O_3 contendo (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5% de Nb_2O_5 (2000X).

Foi observado que com o aumento da fração mássica de Nb_2O_5 à Al_2O_3 a formação de fase intergranular mostrou-se mais pronunciada ⁽²⁾.

Esta fase rica em Nb é condizente com as fases minoritárias de NaNbO_3 , NaNb_3O_8 , NaNb_3O_8 , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ e AlNbO_4 identificadas por DRX.

A adição de pequenas quantidades de Nb_2O_5 , totalmente solubilizadas na matriz de Al_2O_3 pode promover o crescimento do tamanho dos grãos. No entanto, a partir da adição de 1% m/m de Nb_2O_5 já foram observadas fases minoritárias em regiões intergranulares ($\text{NaNbO}_3/\text{NaNb}_3\text{O}_8/\text{NaNb}_3\text{O}_8/\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}/\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$), não previstas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

A partir de 5% m/m de Nb_2O_5 é evidente a formação de fase intergranular atribuída à formação de $AlNbO_4$, prevista no sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$ e identificada por DRX.

Estas fases são responsáveis por barrar o crescimento dos grãos da Al_2O_3 com o aumento da temperatura e tempo de sinterização.

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 são afetadas.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o Nb_2O_5 promoveu uma maior densificação da Al_2O_3 , tanto maior quanto maior a concentração utilizada. No entanto, para uma sinterização a $1500^\circ C$ por 120 min, a máxima densificação foi de cerca de 67%, para 5% m/m de Nb_2O_5 . Todas as formulações foram identificadas como microporosas com isoterms do Tipo I, porém não foram verificadas variações significativas na microporosidade das amostras em função do aumento do teor de Nb_2O_5 , uma vez que os volumes e raios médios de poros permaneceram praticamente constantes. Foi observado o surgimento de fases intergranulares identificadas por DRX como $NaNbO_3$, $NaNb_3O_8$, $NaNb_3O_8$, $Na_2Nb_4O_{11}$ e $Na_2Nb_8O_{21}$ a partir de 1% m/m de Nb_2O_5 . No entanto, a fase $AlNbO_4$, prevista no sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$ só foi identificada nas amostras com 5% m/m de Nb_2O_5 . As fases intergranulares também foram observadas por MEV, em maiores proporções para as amostras com maior teor de Nb_2O_5 , assim como a porosidade aberta inerente à microestrutura do material.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. FARD, F. G., MAZAHARI, M., AMINZARE, M., EBADZADEH, T. Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.31, p.2593-2599, 2011.
2. SANTOS, W. N., FILHO, P. I. P., TAYLOR, R. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p.807-811, 1998.
3. HSU, Y. Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. *Mater. Sci. Eng., A*, v.399, p.232-237, 2005.
4. AVERBACK, R. S.; HOFER, H. J.; HAHN, H.; LOGAS, J. C. Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics. *Nanostruct. Mater.*, v.1, p.173-178, 1992.
5. HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceram. Int.*, v.34, p.1183-1187, 2008.
6. MAYO, M. J.; HAGUE, D. C. Porosity-grain growth relationships in the sintering of nanocrystalline ceramics. *Nanostruct. Mater.*, v.3, p.43-52, 1993.
7. BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p.373. 1951.
8. BRUNAUER, S., EMMET, P. TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p.309, 1938.
9. MATSUO, S., HOTTA, N., OZEKI, H. Solid State Reaction Between Al₂O₃ and Nb₂O₅. *Yogyo Kyokai Shi*, v.84, p.604-609, 1976.
10. GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1991.
11. 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. *Chem. Eng. Sci.*, v.58, p.3059-3075, 2003.
12. International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.*, v.66, n.8, p.1739-1758, 1994.
13. PAYNE. D. A.; SING, K. S. W., TURK, D. H. Comparison of Argon and Nitrogen Adsorption Isotherms on Porous and Nonporous Hydroxylated Silica. *J. Coll. Int. Sci.*, v.43, n. 2, p.287-293, 1973.
14. ROTH, R. S., NEGAS, T., COOK, L. P. Phase diagrams for ceramists. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.4, p.117, 1981.

DENSIFICATION STUDY OF HIGH SURFACE AREA COMMERCIAL α - Al₂O₃ USING Nb₂O₅ AS SINTERING AGENT

ABSTRACT

Al₂O₃ is widely used in the advanced ceramic industry for various applications, especially where high mechanical resistance is required. However, due to the high melting point of alumina, its total densification is obtained only at very high temperatures, being the use of sintering additives commonly employed. In this work, Nb₂O₅, in mass fractions of 1 to 5%, was used as a sintering additive of commercial high surface area α -Al₂O₃ to improve its densification after sintering. The materials

were fired at 1500°C for 120 minutes and its densification accompanied by controlling the samples porosity, measured by Archimedes method, isothermal molecular nitrogen adsorption (BET/BJH), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Preliminary results indicated that the Nb₂O₅ promoted an increase of up to 30% on the densification of α-Al₂O₃, confirming itself as an excellent sintering additive.

Key-words: α-Al₂O₃, Nb₂O₅, densification, sintering.