

SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG COM ADITIVAÇÃO DO Nb_2O_5

Ricardo de Freitas Cabral^{ab*}, Marcelo Henrique Prado da Silva^a e Eduardo Sousa Lima^a

^aSeção de Engenharia Elétrica (SE/4) – Instituto Militar de Engenharia (IME)
Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, 22.290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
* ricardof@ime.eb.br

^bCentro Universitário Estadual da Zona Oeste
Rua Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Benjamim do Monte - Campo Grande, 23070-200, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ABSTRACT

The ceramic composite Al_2O_3 -YAG has been employed in industries that require components that act as refractories. Among its highlights are the applications of aeronautics and space industries. In this research, the compositions were prepared by weight of 63.65% from 36.35% Al_2O_3 and Y_2O_3 . After grinding the mixture, it was calcined at 1300 °C for 2 h to obtain the composite Al_2O_3 -YAG. The composite was ground and then added with 4 wt% Nb_2O_5 . In this same work, were also prepared samples of Al_2O_3 with the same content of Nb_2O_5 . The Al_2O_3 -YAG composite was sintered at 1400 and 1450 °C, for 2, 3, and 4 h, with Al_2O_3 and Nb_2O_5 material to 1450 °C for 3 h. Powders and sintered samples were characterized by density, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) with by Rietveld refinement. In the process of sintering of Al_2O_3 , Nb_2O_5 was additive with the formation of liquid phase AlNbO_4 , which promoted better densification of Al_2O_3 , while the composite Al_2O_3 -YAG additive also Nb_2O_5 , there was the formation of phase YNbO_4 which resulted in insufficient sintering. Keywords: Modeling, Control, Unmanned Aerial Vehicles, Mission Planning.

Keywords: Composite, Al_2O_3 -YAG, Al_2O_3 , Nb_2O_5

RESUMO

O compósito cerâmico Al_2O_3 -YAG vem sendo empregado nos setores que exigem componentes que atuem como refratários. Dentre suas aplicações destacam-se as das indústrias aeronáutica e espacial. Nesta pesquisa, foram preparadas as composições em peso de 63,65% de Al_2O_3 e 36,35% de Y_2O_3 . Após a moagem da mistura, a mesma foi calcinada à 1300 °C, durante 2 h, para a obtenção do compósito Al_2O_3 -YAG. O compósito então foi moído e aditivado com 4% em peso de Nb_2O_5 . Neste mesmo trabalho, foram preparados também amostras de Al_2O_3 com o mesmo teor de Nb_2O_5 . O compósito Al_2O_3 -YAG foi sinterizado à 1400 e 1450 °C, por 2, 3, e 4 h, e o material Al_2O_3 com Nb_2O_5 à 1450 °C, por 3 h. Os pós e as amostras sinterizadas foram caracterizados por densidade, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX) com refinamento por Rietveld. No processo de sinterização de Al_2O_3 com o aditivo Nb_2O_5 houve a formação da fase líquida AlNbO_4 ,

que promoveu melhor densificação do Al_2O_3 , enquanto que no compósito Al_2O_3 -YAG aditivado também com Nb_2O_5 , houve a formação da fase YNbO_4 que resultou em insuficiente sinterização.

Palavras-Chave: Compósito, Al_2O_3 -YAG, Al_2O_3 , Nb_2O_5

INTRODUÇÃO

O compósito bifásico cerâmico Al_2O_3 -YAG possui a possibilidade de ser utilizado nas indústrias aeronáutica e espacial, a fim de promover o aumento da eficiência térmica dos motores a jato e o desenvolvimento de turbinas a gás de alto desempenho ^{(1),(2),(3)} (Palmero, 2006, Ochiai, 2001, Parthasarathy, 2004).

A literatura prevê a obtenção deste compósito por reação em estado sólido em temperaturas acima de 1600 °C, utilizando prensagem a quente ^{(4),(5)}.

Nesta pesquisa, por meio da mistura eutética dos pós de Al_2O_3 - Y_2O_3 , preparou-se o compósito investigado neste trabalho. Como pode ser visto na FIG. 1, o diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 ⁽⁶⁾ é composto pelos óxidos cerâmicos, YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – “Yttrium Aluminum Garnet”), YAP (YAlO_3 – “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – “Yttrium Aluminum Monoclinic”). As linhas tracejadas indicam a reação eutética metaestável, onde a composição de 23 mol% de Y_2O_3 possibilita obter o compósito Al_2O_3 -YAP (ponto E') ^{(7),(8)}. Por outro lado, as linhas cheias representam o diagrama de equilíbrio eutético estável, cuja composição eutética entre 18,5 e 20,5 mol% de Y_2O_3 permite a formação do compósito Al_2O_3 -YAG, que funde à 1826 °C (ponto E).

O objetivo deste trabalho foi realizar a sinterização do compósito Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG aditivado com Nb_2O_5 , em temperaturas mais baixas quando comparados aos trabalhos da literatura ⁽⁹⁾. Para compará-lo com o Al_2O_3 com 4% em peso de Nb_2O_5 , sinterizado em condições semelhantes. Trabalhos anteriores ^{(10),(11)} confirmam a eficácia do Nb_2O_5 como aditivo de sinterização do Al_2O_3 quando sinterizado em baixas temperaturas.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os óxidos cerâmicos Al_2O_3 e Y_2O_3 , foram homogeneizados nos valores em peso de 63,65 e 36,35% para o Al_2O_3 e o Y_2O_3 , respectivamente, conforme mostrado na TAB. 1, a fim de obter a composição do eutético estável, no sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , conforme a Figura 1.

das amostras foi medida em uma balança eletrônica modelo HS4 de precisão de 1×10^{-2} g.

Para o cálculo da densidade dos pós processados e sinterizados, foi usado o método de Rietveld, cujo refinamento foi realizado por meio do programa Topas versão acadêmica. Este método utiliza um algoritmo baseado no ajuste de curvas por mínimos quadrados ^{(12),(13)}. Pelo uso da regra das misturas (EQ. 1), por meio das composições em peso e densidades das fases, ambas obtidas pelo método de Rietveld encontram-se a densidade teórica dos materiais (ρ_r). O cálculo da densidade percentual relativa foi obtido por meio do quociente entre o ρ_g/ρ_r .

A densidade de massa aparente foi obtida pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Para tal, foi utilizada uma balança do tipo METTLER, modelo AE 200, cuja precisão é de 1×10^{-4} g.

Tabela 1. Percentual estequiométrico em peso do compósito Al_2O_3 -YAG.

Fases	$Y_3Al_5O_{12}$	Al_2O_3	Al_2O_3 -YAG
Densidade (g/cm ³)	4,53	3,97	4,45
Número de mols	13,67	45,33	59,00
Massa (g)	81,16	46,24	127,44
Peso (%)	63,70	36,30	100,00

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

Para a observação de imagens no MEV, as amostras sinterizadas foram recobertas com ouro, por 3 min, na evaporadora Balzers, modelo FL-9496. Utilizou-se o modelo JEOL, modelo JSM-5800 LV, equipado com o EDS (“Energy Dispersive X-ray Spectrometer” - Espectrômetro de Dispersão de Energia”), Noran System SIX, modelo 200.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Como pode ser visto na Tabela 3, os valores de densidade dos corpos verdes estão coerentes com os valores encontrados na literatura para os materiais cerâmicos^{(14),(15)}.

Tabela 2. Medidas da densidade geométrica percentual dos corpos verdes

Compactos	ρ_g	ρ_r	$\rho_{gr}(\%)$	DP
Al_2O_3 - YAG	2,30	4,30	0,53	0,010
Al_2O_3 - YAG com Nb_2O_5	2,27	4,29	0,53	0,008
Al_2O_3 com Nb_2O_5	2,13	4,03	0,53	0,003

A Tabela. 4 apresenta os resultados da quantificação de fases por meio do método de Rietveld dos compósitos Al_2O_3 -YAG com e sem Nb_2O_5 , sinterizados por 2, 3 e 4 h, à 1400 e 1450 °C e do Al_2O_3 com Nb_2O_5 sinterizado por 3 h, à 1450 °C.

Por meio da análise da Tabela 4, é possível constatar que o valor do percentual em peso do Al_2O_3 presente nos compósitos apresentou valores superiores a 62%. Isto é, o valor esperado para este material é de 36,30% em peso, como pode ser visto na Tabela 2. Este valor acima do esperado provém das bolas de moagem de Al_2O_3 ^{(10), (16)}, desde a moagem da mistura inicial até a do compósito.

Nas amostras de Al_2O_3 com Nb_2O_5 (Tabela 4), não houve a formação completa do AlNbO_4 restando ainda 1,4% em peso de Nb_2O_5 . Provavelmente deveria ter sido utilizada uma temperatura de sinterização maior com uma taxa de aquecimento mais lenta, a fim de que todo o Nb_2O_5 pudesse reagir com o Al_2O_3 para a completa formação do AlNbO_4 .

Na análise de densidade de Arquimedes, foram apresentados os valores dos compósitos Al_2O_3 -YAG, Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 e Al_2O_3 com Nb_2O_5 . Como pode ser visto na Figura 2 (a) e (b), houve um aumento da densidade na condição de maior temperatura. Em todas as condições de sinterização, os resultados do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 apresentaram menor densificação. Porém, de uma forma geral, os resultados de densidade ficaram abaixo do esperado para as suas possíveis aplicações estruturais⁽¹⁵⁾.

Tabela 4 – Quantificação em peso de fases por meio do método de Rietveld

Material	Tempo (h)	Al_2O_3	YAG	Nb_2O_5	YNbO_4	AlNbO_4
Al_2O_3 -YAG 1400 °C	2	62,6	37,4	-	-	-
	3	63,4	36,6	-	-	-
	4	62,9	37,1	-	-	-
Al_2O_3 -YAG 1450 °C	2	63,3	36,7	-	-	-
	3	62,5	37,5	-	-	-
	4	63,3	36,7	-	-	-
Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_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_2O_3 -YAG com Nb_2O_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_2O_3 com Nb_2O_5 1450 °C	3	97,4	-	1,4	-	1,2

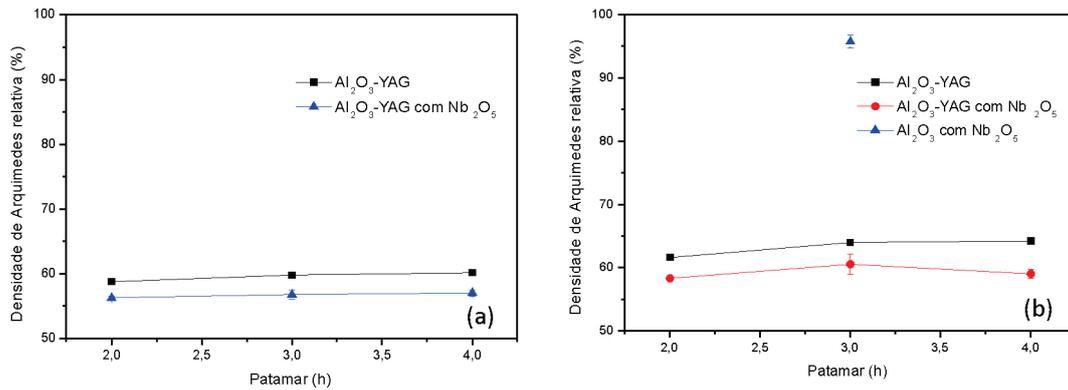


Figura 2 – Densidade do compósito sinterizado Al₂O₃-YAG, Al₂O₃-YAG com Nb₂O₅ e Al₂O₃ com Nb₂O₅: (a) 1400 °C e (b) 1450 °C

Os resultados de Rietveld (TAB. 4) para o compósito com aditivo revelaram a presença do niobato de ítrio (YNbO₄) e de niobato de alumínio (AlNbO₄) para o Al₂O₃ com Nb₂O₅, como pode ser visto na FIG. 3 em meio aos contornos de grão. A FIG. 4 apresenta o EDS da região rica em nióbio (Nb) que provém da fase AlNbO₄. Provavelmente a melhor densificação do Al₂O₃ com Nb₂O₅ em relação ao compósito, seja devido a formação da fase líquida AlNbO₄.

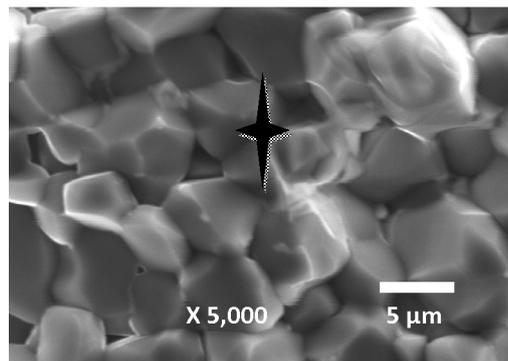


Figura 3 - Microestrutura do Al₂O₃ com Nb₂O₅ sinterizado, analisado por elétrons secundários

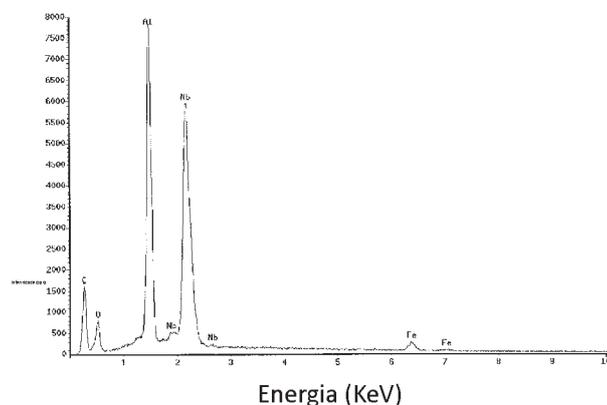


Figura 4 – EDS do ponto indicativo de uma região rica em AlNbO₄

CONCLUSÕES

O compósito Al_2O_3 -YAG aditivado com Nb_2O_5 , que formou a fase YNbO_4 , não apresentou densificação eficiente.

Na sinterização de Al_2O_3 com Nb_2O_5 , ocorreu a formação da fase líquida AlNbO_4 , que mostrou-se efetiva, pois ocorreu elevada densificação.

A densidade dos compósitos Al_2O_3 -YAG com e sem aditivo foi baixa porque a temperatura de sinterização foi insuficiente para promover densificação satisfatória.

Atualmente, as pesquisas com o compósito Al_2O_3 -YAG prosseguem em outras condições de sinterização e de aditivação, cujos resultados serão apresentados oportunamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- *Palmero, P., et al*, Comparasion among different sintering routes for preparing alumina-YAG nanocomposites, *Journal of European Ceramic Society*, v. 26, p. 941-947, **2006**.
- *Ochiai, S., et al*, Deformation and Fracture Behavior of an Al_2O_3 /YAG Composite from Room Temperature to 2023 K, *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 2117-28, **2001**.
- *Parthasarathy, T. A., et al* Processing, Structure and Properties of Alumina-YAG Eutectic Composites, *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 5, n. 4, p. 380-390, **2004**.
- *Palmero, P. et al*, Thermal and Mechanical-Induced Phase Transformations During YAG and Alumina-YAG Syntheses, *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, v. 88, p. 261-267, **2007**.
- *Torrecillas, R., et al*, Creep behaviour of alumina/YAG nanocomposites obtained by a colloid processing route, *Journal of the European Ceramic Society*, p. 1-8, **2006**.
- *Wang, S., et al.*, Metastable precipitation in isothermally solidified YAG-alumina composites with off-eutectic composition *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 3489-3494, **1999**.
- *Li, W. Q., et al*, Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG- Al_2O_3 nanocomposites, *NanoStructured Materials*, v. 11, p. 1073-1080, **1999**.
- *Waku, Y., et al*, High Temperature Strength and Thermal Stability of Unidirectionally Solidified Al_2O_3 /YAG Eutectic Composite, *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 1217-1225, **1998**.
- *Kong, L. B., et al*, Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process, *Materials Letters*, v. 56, p. 344-348, **2002**.
- *Cabral, R.F., et al*, Processamento e caracterização morfológica do compósito Al_2O_3 -YAG aditivado com Nb_2O_5 , *Revista Cerâmica*, v. 56, p. 129-134, **2010**.
- *Santos, W. N., et al* Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina *Journal of European Ceramic Society*, v. 18, p. 807-811, **1998**.
- *Young, R. A.*, The Rietveld Method, 1ª Ed., *Orford University Press, USA*, p. 5, **2005**.
- *Ortiz, A. L., et al*, 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. 1237-1248, **2001**.
- *Reed, J. S.*, Principles of Ceramics Processing, *John Wiley & Sons*, **1995**.
- *German, R. M.*, Sintering Theory and Practice, *John Wiley & Sons*, **1996**.
- *Lima, E. S.*, Sinterização do SiC com adição do compósito Al_2O_3 -YAG. 2006, *Tese de doutorado, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*, **2006**.