

FORMAÇÃO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG ADITIVADO COM Nb_2O_5

Eduardo de Sousa Lima^{a*}, Ricardo de Freitas Cabral^{ab}, Luis Henrique Leme Louro^a, Marcelo Henrique Prado da Silva^a e José Brant de Campos^c

^aSeção de Engenharia Mecânica e Materiais (SE/4) – Instituto Militar de Engenharia (IME)
Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, 22.290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* sousalima@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.

^cDepartamento de Engenharia Mecânica – UERJ/Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rua São Francisco Xavier, 524 - Maracanã, 20550-013/Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 - Urca - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - 22290-180

ABSTRACT

Currently, in aeronautics and space engineering sectors, the two-phase composite Al_2O_3 -YAG presents the possibility of being applied to jet engines and gas turbines due to its excellent properties at high temperatures. Beyond these applications, this composite has also favorable prospects in its use as a ballistic armor because of its high hardness and abrasion resistance. The green bodies of Al_2O_3 and Al_2O_3 -YAG, both with 4 wt% Nb_2O_5 , were compacted at 70 MPa and sintered at 1450 °C for 3 and 2, 3 and 4h, respectively. These materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Rietveld phase quantification, Scanning Electron Microscopy (SEM) and density. The Al_2O_3 presented a density of 96% while the composite, 60%. This result shows that it is still necessary optimize their processing in order to achieve better densification and to make possible its use in structural applications.

Keywords: ceramic, sintering, Al_2O_3 -YAG, Nb_2O_5

RESUMO

Atualmente, no sector da engenharia aeronáutica e espacial, o compósito bifásico Al_2O_3 -YAG apresenta a possibilidade de ser aplicado a motores a jato e em turbinas a gás, devido às suas excelentes propriedades a altas temperaturas. Além destas aplicações, este composto possui também perspectivas favoráveis em blindagem balística devido à sua elevada dureza e resistência à abrasão. Os corpos verdes de Al_2O_3 e Al_2O_3 -YAG, ambos com 4% em peso de Nb_2O_5 , foram compactados a 70 MPa e sinterizados a 1450 °C durante 3 e 2, 3 e 4 h, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), quantificação de fases por Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e densidade. O

Al_2O_3 apresentou uma densidade de 96% enquanto que o compósito 60%. Este resultado mostra que ainda é necessário otimizar o seu processamento, a fim de conseguir uma melhor densificação, para tornar possível o seu uso em aplicações estruturais.

Palavras-Chave: cerâmica, sinterização, Al_2O_3 -YAG, Nb_2O_5

INTRODUÇÃO

Os óxidos cerâmicos, em especial o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – “Yttrium Aluminum Garnet”), apresentam como vantagem em relação a outros cerâmicos uma alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas [Mizutani, 2002]. Estudos desenvolvidos na década de 90 [Parthasarathy, 2004; Li, 1999] mostraram que este óxido possui a maior resistência à fluência dentre os cerâmicos. Este material também é um componente em potencial em compósitos, tanto como matriz quanto como reforço. Sendo assim, a produção do compósito Al_2O_3 -YAG torna-se bastante atrativa para o mercado. Várias pesquisas confirmaram a manutenção da resistência mecânica deste material em temperaturas superiores à 1500 °C [Waku, 1998; Li, 1999; Parthasarathy, 2004; Won, 2011].

A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [Parthasarathy, 2004], formado pelos compostos YAG, YAP (YAlO_3 – “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – “Yttrium Aluminum Monoclinic”). As linhas cheias representam o diagrama de equilíbrio eutético estável, com composição eutética de 20,5 e 79,5, em percentual molar de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente. Nesta composição ocorre a formação do compósito Al_2O_3 -YAG, que possui uma temperatura de fusão de 1824 °C. Por outro lado, as linhas pontilhadas representam a reação eutética metaestável, onde a composição de 77 e 23% em mols de Al_2O_3 e de Y_2O_3 , respectivamente, possibilita obter a formação do compósito Al_2O_3 -YAP à 1702 °C [Parthasarathy, 2004; Li, 1999; Waku, 1998].

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

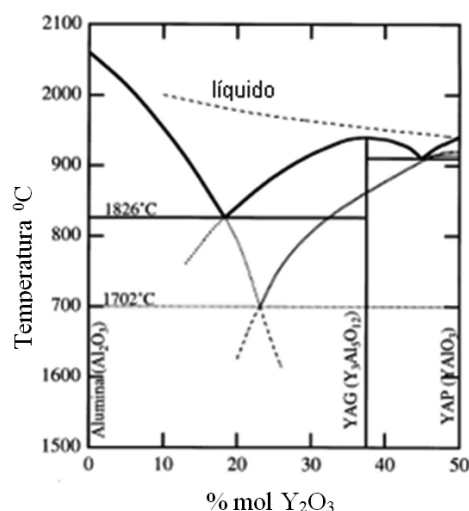


Figura 1 Porção rica em Y_2O_3 do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [Parthasarathy, 2004]

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A mistura de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 foi preparada na estequiometria correspondente ao eutético, conforme a Tabela. 1 e segundo a Figura. 1. A densidade teórica da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 foi obtida por meio da regra das misturas (Equação 1).

Tabela 1 Densidade, número de mols e proporção estequiométrica em massa e peso da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3

Fases	Al_2O_3	Y_2O_3	Mistura Al_2O_3 - Y_2O_3
Densidade (g/cm ³)	4,00	5,06	4,33
Mols (%)	79,50	20,50	100,00
Massa (g)	81,06	46,29	127,35
Peso (%)	63,65	36,35	100,00

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

onde:

ρ é a densidade (g/cm³);

i , é a i -ésima fase; e

w_i , o percentual em peso da fase i .

A mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 foi moída em moinho de bolas planetário da marca Retsch, modelo PM-400, equipado com copos de aço de 10 cm de diâmetro interno, volume de 500 ml e revestimento interno de WC. Os corpos moedores utilizados foram bolas de Al_2O_3 com diâmetros na faixa de 2 a 3 mm. Em seguida, os pós foram secos à 120 °C, por 48 h. Após a secagem, foram desaglomerados em gral e pistilo de Al_2O_3 e peneirados em peneiras de 80 mesh (0,177 mm), por meio de um vibrador de peneiras, marca TWB.

Os pós de Al_2O_3 -YAG foram produzidos de acordo com procedimentos descritos anteriormente [Cabral, 2010]. Nesta etapa, os mesmos procedimentos para secagem, desaglomeração e peneiramento foram empregados. Foram produzidos dois materiais, Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 , ambos aditivados com 4% em peso de Nb_2O_5 . Nesta fase, o tempo de moagem foi maior, de 4 h, a fim de garantir uma maior eficiência de redução do tamanho de partícula.

A prensagem uniaxial foi realizada à 70 MPa, com 20 s de aplicação de carga em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL 10000. Os corpos verdes do compósito foram sinterizados no forno NETZSCH, modelo 417/1, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera ao ar, à 1450 °C, com 2, 3 e 4 h de patamar. Já a mistura Al_2O_3 com Nb_2O_5 foi sinterizada somente à 1450 °C, por 3 h.

As análises por DRX dos compactos sinterizados foram obtidas em difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda 1,5453 Å, com uma tensão de tubo de 40 kV, uma corrente de 40 mA e varredura com 2θ entre 20° e 80°. As análises foram realizadas com tempo de coleta de 5 s por passo, com 1°, 1° e 0,3° para a fenda incidente, divergente e programável, respecti-

vamente. O método de Rietveld foi empregado para a quantificação de fases, usando o programa Topas versão acadêmica [Young, 2005; Jiménez, 2004 ; Ortiz, 2001].

A densidade relativa foi obtida por meio do quociente da densidade de massa aparente (d_{ma}) pela densidade teórica (ρ_r). A d_{ma} foi determinada pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Para esta medida foi usada uma balança do tipo METTLER, modelo AE 200, com precisão de 1×10^{-4} g. A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas, por meio da Equação 1, onde os valores de percentual em peso e densidade da fase i (w_i e ρ_i , respectivamente), são fornecidos pela metodologia de Rietveld.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi analisada por meio do microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-5800 LV, equipado com o EDS (“Energy Dispersive X-ray Spectrometer” - Espectrômetro de Dispersão de Energia”), Noran System SIX, modelo 200. As amostras foram recobertas com ouro, durante 3 min, na evaporadora Balzers, modelo FL-9496

RESULTADO E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a quantificação de fases, pelo método de Rietveld, dos produtos sinterizados.

O percentual de Al_2O_3 presente no primeiro material situou-se acima de 62%. Este resultado foi superior ao esperado para este compósito, como apresentado na TAB. 3. Este valor foi oriundo da aditivação secundária proveniente das bolas de moagem de Al_2O_3 [Lima, 2005; Cabral, 2010; Cabral, 2012], tanto na moagem da mistura inicial quanto na do compósito.

O Al_2O_3 com Nb_2O_5 apresentou a formação de 1,17% em peso de $AlNbO_4$ e a presença de 1,39% de Nb_2O_5 . Em outras pesquisas [Gomes, 2004; Santos, 1998] ocorreu a formação completa do $AlNbO_4$, também à 1450 °C, por 3 h de patamar. Possivelmente, este material deveria ter sido sinterizado com uma taxa de aquecimento mais lenta, a fim de garantir a reação de todo o Nb_2O_5 com o Al_2O_3 para a completa formação do $AlNbO_4$.

Por outro lado, no compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 ocorreu ainda a formação da fase $YNbO_4$, com valores em peso na faixa de 4,28 e 7,05%. Porém, não houve a formação de $AlNbO_4$, como observada na amostra de Al_2O_3 sinterizada com Nb_2O_5 , provavelmente devido ao Y (ítrio) ter se ligado preferencialmente ao Nb (nióbio) em relação ao Al (alumínio).

Tabela 2 Quantificação percentual em peso pelo método de Rietveld

Fases	Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5			Al_2O_3 com Nb_2O_5
Tempo (h)	2	3	4	3
Al_2O_3	63,22	64,35	63,21	97,44
YAG	30,20	31,40	29,70	-
Nb_2O_5	0,00	0,00	0,00	1,39
$YNbO_4$	6,58	4,28	7,05	-
$AlNbO_4$	0,00	0,00	0,00	1,17

Tabela 3 Proporção estequiométrica, em peso, do compósito Al_2O_3 -YAG

Fases	YAG	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

Os valores da densidade relativa do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 e também do Al_2O_3 sinterizado com Nb_2O_5 são apresentadas na Figura 2.

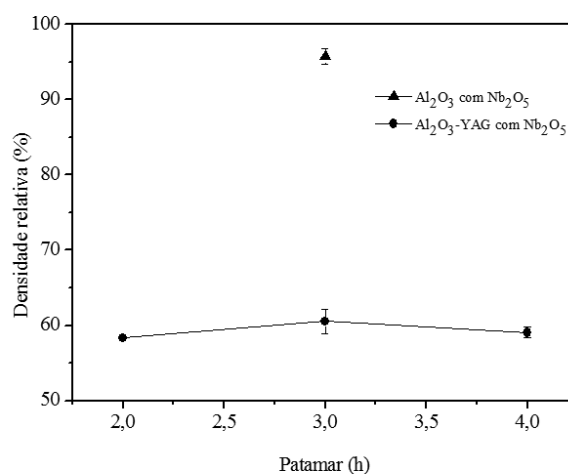


Figura 2 - Densidade do compósito Al_2O_3 -YAG e do Al_2O_3 sinterizados com Nb_2O_5

O Al_2O_3 sinterizado com Nb_2O_5 apresentou uma densidade de 96%, o que corrobora os resultados já descritos para este material [Gomes, 2004; Santos, 1998]. Esse resultado satisfatório deve-se, possivelmente, à formação da fase líquida AlNbO_4 , intergranular, que preenche os espaços entre os grãos de Al_2O_3 , ajudando no processo de densificação [German, 1996; Barsoum, 1997].

A densificação do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , entretanto, foi insuficiente. Provavelmente, a temperatura de sinterização de 1450 °C foi baixa. Além disso, a formação de YNbO_4 provavelmente inibiu o avanço da sinterização. Aparentemente, esta fase cristalina não molhou as partículas do compósito, o que mantém os poros maiores, com tendência de maior coordenação. Poros desse tipo tendem a crescer, e não a desaparecer [German, 1996; Barsoum, 1997].

Na amostra sinterizada de Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , foram observadas, durante a análise microscópica por elétrons retroespalhados, três tonalidades de fases: clara, cinza escura, e escura, como mostrado na Figura 3 (a). A análise por EDS na fase cinza escura revelou uma elevada fração de alumínio, referente à fase Al_2O_3 (Figura 3(b)). A fase clara provavelmente é proveniente do ítrio da fase YAG, que possui elevado peso atômico. A fase escura possivelmente refere-se ao nióbio presente no niobato de alumínio.

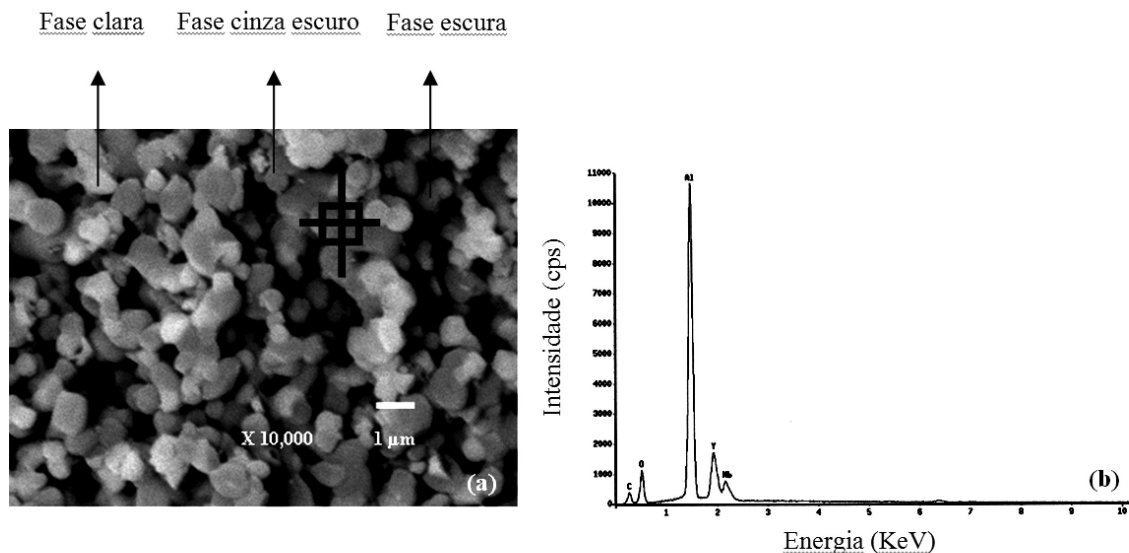


Figura 3 (a) Imagem por elétrons retroespalhados da amostra sinterizada Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 , com uma região indicativa da presença de YNbO_4 , com aumento de 10.000X e (b) EDS do contorno da partícula rica em alumínio.

Na sinterização do Al_2O_3 com Nb_2O_5 , foi possível verificar a presença de uma fase intergranular formada nos contornos de grãos, por meio de elétrons secundários, como indicada na Figura 4 (a). Pela análise de EDS, comprovou-se que esta fase é rica em Nb, como ilustrado na Figura 4 (b). Este resultado está de acordo com os de DRX, que indicaram a presença da fase AlNbO_4 . A formação dessa fase líquida na sinterização permitiu maior densificação.

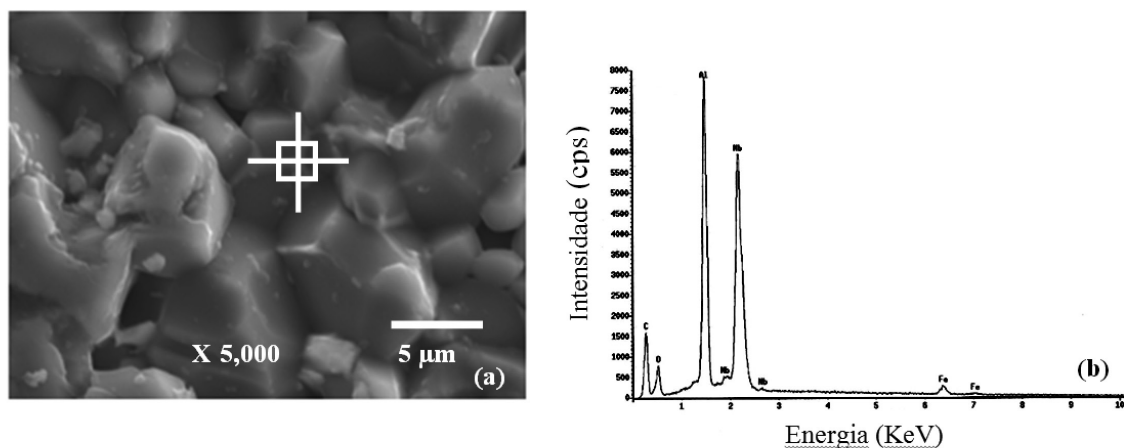


Figura. 4 (a) Microestrutura da mistura sinterizada Al_2O_3 com Nb_2O_5 , usando elétrons secundários, com os pontos indicativos do EDS, com aumento de 5.000 X e (b) EDS da fase intergranular rica em Nb

CONCLUSÕES

As amostras Al_2O_3 -YAG aditivadas com Nb_2O_5 mostraram uma densidade menor, provavelmente pelo não molhamento da fase sólida pela fase líquida formada de YNbO_4 .

Nas amostras de Al_2O_3 com Nb_2O_5 sinterizadas à 1450 °C, houve a formação da fase líquida de AlNbO_4 , que molhou os contornos dos grãos e promoveu a ótima densificação, de 96%.

Os resultados mostraram que são necessários ainda ajustes nas condições de processamento e de sinterização, como um novo aditivo de sinterização, que melhore a densificação de Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARSOU, M. W., *Fundamentals of Ceramics*, The Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997, cap. 4.
- CABRAL, R.F., PRADO DA SILVA, M. H., LOURO, L. H. L.; CAMPOS, J. B.; COSTA, C. R. C. and LIMA, E. S, *Processamento e caracterização morfológica do compósito Al_2O_3 -YAG aditivado com Nb_2O_5* , *Revista Cerâmica*, **2010**, 56, 129.
- GERMAN, R. M., *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, New York, 1996, cap. 6.
- GOMES, A. V., *Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo*, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2004.
- JIMÉNEZ, A. H., ORTIZ, A. L., BAJO, F. S. and GUIBERTEAU F., *Determination of Lattice Parameters of Polytypes in Liquid-Phase-Sintered SiC Using the Rietveld Method*, *Journal of American Ceramic Society*, **2004**, 87, 943.
- LI, W.Q. and GAO, L, *Processing, Microstructure and mechanical properties of 25vol % YAG- Al_2O_3 nanocomposites*, *NanoStructured Materials*, **1999**, 11, 1073.
- MIZUTANI, Y., MAEDA, N., OHNAKA, I., WAKU Y., YASUDA, H, *Coupled growth of unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic ceramics*, *Journal of Crystal Growth*, **2002**, 242, 384.
- 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*, **2001**, 21, 1237.
- PARTHASARATHY, T. A., MAH, T. and MATSON, L.E., *Processing, structure and properties of alumina-YAG eutectic composites*, *Journal of Ceramic Processing Research*, **2004**, 5, 380.
- SANTOS, W. N., *Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina*, **1998**, 18, 807.
- WAKU, Y., NAKAGAWA, N., WAKAMOTO, T., OTSUBO, H., SHIMIZU, K., KOHTOKU, Y., *High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic composite*, *Journal of Materials Science*, **1998**, 33, 1217.
- WON, C. W., NERSISYAN, H. H., WON, H. I., *Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG: Ce phosphor particles*, *Journal of Alloyos and compounds*, **2011**, 509, 2621.
- YOUNG, R. A., *The Rietveld Method*, Orford University Press, USA, 2005, cap. 5.