

Consolidação, sinterização e propriedades térmicas e mecânicas da α -Al₂O₃

Compaction, sintering and thermal and mechanical properties of α -Al₂O₃

Claudinei dos Santos¹

Márcio Barreto Carneiro²

L. Mancic³

Bojan Marinkovic⁴

1 Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, USP-EEL.

2 Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.

3 Institute of Technical Sciences of SASA.

4 Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado processamento de cerâmicas de α -Al₂O₃ com o intuito de alcançar microestrutura e propriedades térmicas e mecânicas propícias para sua aplicação como material refratário especial em fornos de sinterização. Amostras de um pó comercial conforme recebido, e outras do mesmo pó com a adição de 3% em massa de álcool polivinílico (PVA), um aditivo ligante, foram compactadas por prensagem uniaxial a frio com 70 e 100 MPa e, em seguida, sinterizadas ao ar, a 1500 °C por 15 min. Os efeitos das condições de preparação do pó e do processo de consolidação sobre as densidades verde e sinterizada, dilatação térmica, dureza e microestrutura foram analisados. Cerâmicas com densidades relativas de aproximadamente 90% foram obtidas apresentando dureza média de 14,1±1,7 GPa. A microestrutura observada das amostras sinterizadas indica tamanhos de grão entre 1 e 2 µm e a presença de porosidade entre os aglomerados, indicando uma possível heterogeneidade na microestrutura verde.

PALAVRAS-CHAVE

Al₂O₃; sinterização; propriedades térmicas e mecânicas.

ABSTRACT

Processing of α -Al₂O₃ bulk ceramics in order to achieve favorable microstructure and, consequently, mechanical and thermal properties for application as a special refractory material in sintering furnaces has been studied. Samples of a commercial powder, as received and others made from the same powder with the addition of 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder were uniaxial dry pressed at 70 and 100 MPa and then sintered in air at 1500 °C for 15 min. The effects of the preparation conditions of the powder and consolidation process on the green and sintered densities, thermal expansion, hardness and microstructure were analyzed. Ceramics with relative density of approximately 90% and mean hardness of 14.1±1,7 GPa were obtained. The achieved microstructure shows grain sizes between 1 and 2 µm and presence of porosity between the agglomerates, indicating a possible heterogeneity in the green microstructure.

KEYWORDS

Al₂O₃; sintering; thermal and mechanical properties.

Como você deve citar?

SANTOS, C. et al. Consolidação, sinterização e propriedades térmicas e mecânicas da α -Al₂O₃. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 26, p. 31-36, dez. 2014.

1 INTRODUÇÃO

Óxido de alumínio (Al_2O_3) é um dos mais versáteis óxidos refratários, encontrando utilidade numa vasta gama de aplicações, devido a sua elevada dureza, refratariedade e boas propriedades térmicas. Existem várias fases cristalinas de Al_2O_3 que transformam para a fase alfa, mais estável, a altas temperaturas. Esta é a fase de especial interesse para aplicações estruturais e refratárias. Alfa alumina de alta pureza é utilizada em ambas as atmosferas, oxidantes ou redutoras, a temperaturas de até 1925 °C. ¹

Pós sub-micrométricos têm sido cada vez mais utilizados devido à sua excelente sinterabilidade, potencial para obtenção de microestruturas finas e homogêneas, e conseqüentemente melhores propriedades. ²

A compactação de pós é uma das técnicas comumente usadas para formação de corpos verdes. No entanto, a compactação de pós sub-micrométricos é uma tarefa desafiadora, principalmente, pela propensão de formação de aglomerados, o que torna este estágio crítico e determinante para a obtenção de cerâmicas com qualidade desejada. A compactação por prensagem uniaxial dos pós aglomerados pode introduzir dois tipos de poros na microestrutura do corpo verde, poros inter-cristalinos ou inter-aglomerados, e, portanto, resultar em microestrutura heterogênea. ³

O objetivo desse trabalho foi estudar os processos de homogeneização de um pó sub-micrônico de α - Al_2O_3 com a adição de um ligante, sua compactação por prensagem uniaxial, e os efeitos deste processamento sobre a microestrutura e as propriedades térmicas e mecânicas, adotando-se condições convencionais de sinterização.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Processamento

Pó de α - Al_2O_3 comercial (CT3000SG) da ALMATIS com tamanho médio de partícula de 0,4 μm e pureza de 99,8% foi utilizado como precursor para desenvolvimento de cerâmica monolítica.

Foi utilizado processo de consolidação por prensagem uniaxial, sem aditivo, para verificação da sinterabilidade do pó através de ensaio de dilatométria. Com a utilização de ferramenta de aço de 15 X 40 mm, sob pressão de 70 e 100 MPa, foram produzidas as amostras (1PS e 2PS), pré-sinterizadas a 1200 °C e sinterizadas no ensaio de dilatométria (1S e 2S) até temperatura de 1500 °C, Tabela 1.

Numa segunda abordagem, foi preparado pó com aditivo ligante para auxiliar na compactação. Desta forma, 3% em massa de PVA em solução aquosa (água desmineralizada) com 10% de PVA em massa foram utilizados como aditivo.

Por via úmida, foi feita homogeneização do pó de α - Al_2O_3 com o ligante, este disperso em água desmineralizada numa suspensão contendo 60% de pó, seguida de secagem ao ar e desaglomeração em almofariz de vidro e pistilo de alumina.

Pó, com ligante, desaglomerado foi utilizado para produzir as amostras denominadas 2.2 e 2.3, enquanto pó, com ligante, desaglomerado e peneirado com peneira de 100 μm foi utilizado para produzir as amostras 2.1 e 2.4 sob pressão de 70 e 100 MPa, respectivamente, Tabela 2. As amostras foram sinterizadas com as taxas de aquecimento de 1 °C/min até 400 °C, 3 °C/min até 800 °C com patamar de 1 hora para retirada do ligante e 10 °C/min até 1500 °C com patamar de 15 minutos, seguido de resfriamento a 5 °C/min até temperatura ambiente.

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As densidades dos corpos verdes foram determinadas pelo método geométrico, e as densidades dos corpos sinterizados pelos métodos geométrico e de Arquimedes. Como os corpos são porosos, foram recobertos com uma camada de esmalte para a medição da massa imersa. A densidade do esmalte foi determinada pela Equação 1 de acordo com Yoshimura et al (2005)⁴ utilizando um corpo sem poros, de aço inoxidável AISI 316, cuja densidade foi pré-determinada por imersão direta.

$$\rho_c = m_{as} \left(\frac{m_{ac} - m_{ic}}{\rho_f} - \frac{m_{ac} - m_{as}}{\rho_E} \right) \quad (1)$$

onde, ρ_c é a densidade do corpo poroso, m_{as} é a massa ao ar sem esmalte, m_{ac} é a massa ao ar com esmalte, m_{ic} é a massa imersa com esmalte, ρ_f é a densidade do fluido e ρ_E é a densidade do esmalte.

A expansão/contração térmica foi medida pelo método de dilatométrica, e os dados obtidos plotados como $\Delta L/L_0$ (deformação térmica) em relação à temperatura T (°C). O dilatômetro NETZSCH DIL 402 C, na faixa de temperatura de 30 °C a 1500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min ao ar.

Microestrutura foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, MEV de alta resolução JEOL série JSM-6510L. Para a formação das imagens, foram utilizados elétrons secundários com tensão de aceleração do feixe primário de 20 kV. As amostras foram lixadas, polidas e, por final, sofreram ataque térmico a 1450 °C por 30 min para revelação dos contornos de grãos.

A dureza foi determinada utilizando-se o método de indentação Vickers. Foram realizadas 10 impressões Vickers na superfície da amostra embutida, lixada e polida, usando-se uma carga de 1000 gf do indentador aplicada por 30s, no equipamento Digital Microhardness Tester.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Densidade

A Tabela 1 apresenta os valores de densidade relativa das amostras no estado verde, pré-sinterizadas a 1200 °C e após sinterização a 1500 °C no dilatômetro, Figura 1.

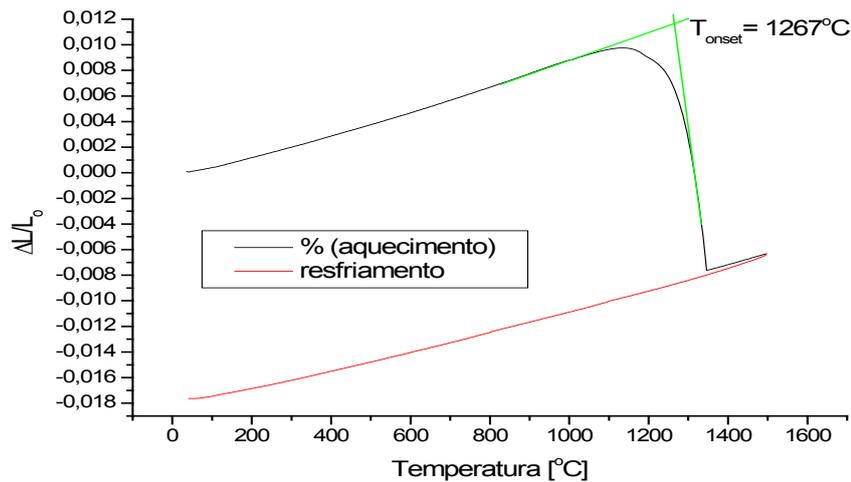
Tabela 1 - Densidade relativa das amostras 1PS, 2PS, 1S e 2S.

Amostra	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Densidade relativa (%)	
			Verde	Pré-sinterizada
1PS	70	1200	57,0	62,0
2PS	100	1200	59,0	65,2

Amostra	Temperatura (°C)	Patamar (min.)	Densidade relativa (%)
			Sinterizada
1S	1500	-	87,8
2S	1500	-	91,8

A curva de $\Delta L/L_0$ versus temperatura da amostra 2S (Figura 1) aponta a temperatura de início da contração de 1267° C, adotando o método das tangentes para determinar o início do processo de contração. Em estudo feito por Roosen et al. (1988)³ temperatura de início de contração de corpos verdes com densidade relativa de 66,2 % produzidos por compactação coloidal foi de 950 °C, enquanto as amostras compactadas por prensagem a seco mostraram um início de contração em temperaturas mais altas, coerente com os valores observados na Figura 1.

Figura 1 - Curva $\Delta L/L_0$ (deformação térmica) versus temperatura até 1500 °C no aquecimento e resfriamento, da amostra 2S.



Durante o aquecimento até 1200 °C (temperatura de pré-sinterização) no ensaio de dilatométrica (Figura 1), a dilatação térmica acompanhou os valores típicos de alfa alumina. O valor do coeficiente de expansão térmica na faixa entre 25 °C e 1200 °C, ajustado pela equação linear foi de $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

A partir desta temperatura até valor de 1350 °C, onde o processo de contração é encerrado, houve densificação do material, que em seguida voltou a dilatar com o mesmo coeficiente de expansão térmica de $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ até o final do ensaio à 1500 °C.

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidades relativas, verde e sinterizada, obtidas pelos métodos geométrico e de Arquimedes das amostras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4. A provável causa da diferença dos resultados entre os métodos de medição de densidade é a distorção de forma, inevitável devido à contração na sinterização.

Tabela 2 - Densidade relativa das amostras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

Amostra	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pressão (MPa)	Densidade relativa verde (%)	Densidade relativa sinterizada (%)	
				Geométrico	Arquimedes
2.1	Peneirado	70	57,9	83,5	87,5
2.2	Não peneirado	70	57,0	81,0	85,0
2.3	Não peneirado	100	59,4	84,5	89,0
2.4	Peneirado	100	59,4	86,5	91,0

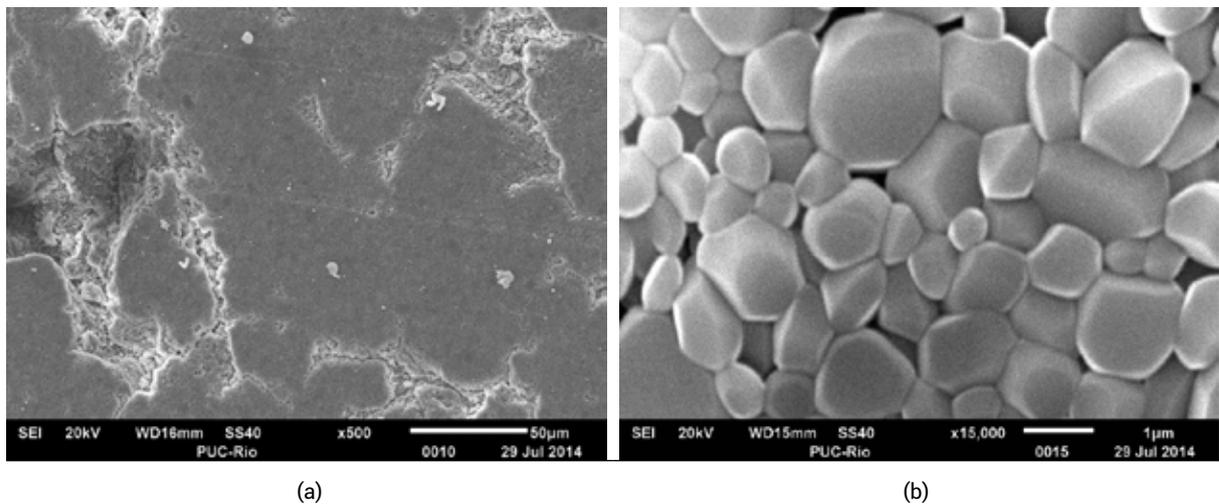
A amostra 2.4, obtida a partir do pó com aglomerados de no máximo 100 µm e prensada com 100 MPa, alcançou 91 % de densidade relativa, em acordo com os valores apresentados por Yoshimura et al. (2005)⁴ e Daguano et al. (2009)⁵ para α -Al₂O₃ consolidada por prensagem uniaxial e sinterizada a 1500 °C.

Esta amostra foi a selecionada para a avaliação microestrutural e de dureza, devido a uma integridade mecânica superior em comparação com as amostras não-peneiradas.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As Figuras 2 (a) e (b) ilustram a microestrutura da amostra 2.4 em escalas distintas.

Figura 2 - Microestrutura da amostra 2.4.



As imagens obtidas do MEV mostram a presença de poros inter-aglomerados (Figura 2a), um defeito característico do processo adotado neste trabalho para a produção da cerâmica monolítica. Além disso, observa-se porosidade inter-granular e os tamanhos de grão entre 1 e 2 µm. Experiências realizadas por Ma et al. (2002)⁶ com pó de partida de tamanho médio de partículas de 0,4 µm sinterizado a 1500 °C mostraram tamanhos de grãos de 1 a 2 µm e a densidade das amostras entre 90 e 95 %.

A Tabela 3 apresenta os dados de microdureza Vickers da amostra 2.4, alcançando valores entre 12,4 e 15,8 GPa, com o valor médio de 14,1±1,7 GPa. Este resultado é bastante coerente com valores apresentados por Yoshimura et al. (2005)⁴ de 12,5 GPa e Gonzales et al. (2000)⁷ de 14,8 GPa para α -Al₂O₃ com 90 % de densidade relativa.

Tabela 3 - Resultados de microdureza Vickers da amostra 2.4.

Identação	1	2	3	4	5
HV	1616,0	1461,2	1406,2	1592,4	1263,3
Identação	6	7	8	9	10
HV	1503,0	1327,5	1487,1	1530,1	1435,8
Dureza	Menor valor		Maior valor		Média
HV1	1263,3		1616,0		1462,3
GPa	12,4		15,8		14,1

5 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados pôde ser observado no ensaio de dilatométrica que o coeficiente de expansão térmica foi igual até 1200 °C aos valores típicos para alfa alumina, dando início a retração em torno de 1267 °C que finalizou na temperatura de 1350 °C. Estes dados sugerem que a sinterização por meio de difusão pelos contornos de grãos e por crescimento de grãos ocorreu até 1350 °C. Acima desta temperatura até 1500 °C, o coeficiente de expansão térmica do compacto acompanhou o padrão de alumina. A porosidade entre os aglomerados observada na microestrutura da amostra 2.4 mostra a importância do controle do tamanho destes poros e da distribuição dos tamanhos dos poros como indicadores do empacotamento das partículas no compacto verde, influenciando o comportamento na sinterização.

Os resultados deste trabalho sugerem que os compactos produzidos possuíam uma distribuição de densidade verde não homogênea, causada pelas aglomerações dos grãos no pó. Um futuro aumento da homogeneidade da microestrutura verde de cerâmicas, necessita de estudo e desenvolvimento que envolva o controle da distribuição do tamanho de grãos e de aglomerados do pó precursor, a partir de uma suspensão bem-dispersa e estável, por meio de técnicas de formação coloidal.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a UniFOA, PUC-Rio, UERJ e a INB pelo apoio dado ao desenvolvimento desse projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 Meena Seema N., **Effects of Particle Size Distribution on the Properties of Alumina Refractories**. Thesis (Bachelor of Technology in Ceramic Engineering) National Institute of Technology, India, 2011.
- 2 Briscoe B. J. *et al.*, Compaction behavior of agglomerated alumina powders. Imperial College of Science Technology and Medicine. London. **Powder Technology** 90 (1997) 195-203.
- 3 Roosen A. *et al.*, Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders. Massachusetts Institute of Technology. **J. Am. Ceram. Soc.** 71 [11] 970-77 (1988).
- 4 Yoshimura, H. N. *et al.*, **Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT. Cerâmica 51 (2005) 239-251.
- 5 Daguano, J. K. M. F. *et al.*, Efeito da Pressão de Compactação na Sinterização de Cerâmicas Dentárias à Base de α - Al_2O_3 . In: 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá-SP. **Anais do 53 CBC**, 2009. v. 1. p. 1-10.
- 6 Ma, J. *et al.*, Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. **Journal of the European Ceramic Society** 22 (2002) 2197-2208.
- 7 Gonzales, E. J. *et al.*, Effects of Microstructural Evolution on the Thermal Conductivity of α - Al_2O_3 Prepared from Nanosize - Al_2O_3 . **Powder. J. Mater. Res.** 15 (2000) 744-750.