

# Formação da fase $YNbO_4$ na sinterização do compósito Alumina-YAG com $Nb_2O_5$

*YNbO<sub>4</sub> phase formation in Alumina-YAG composition synterization with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

- 1 Ricardo de Freitas Cabral [ricardo.cabral@foa.org.br](mailto:ricardo.cabral@foa.org.br)
- 2 José Brant de Campos
- 3 Carlos Eduardo Vidal da Silva
- 3 Giovani Meirelles Fonseca
- 3 Weslen Neri de Lima
- 4 Eduardo de Sousa Lima

- 
- 1 Professor responsável Doutor - UniFOA
  - 2 UERJ/Professor Adjunto.
  - 3 UniFOA/Discente do Curso de Mestrado Profissional em Materiais
  - 4 IME/Professor Adjunto

## Resumo

O compósito cerâmico  $Al_2O_3$ -YAG possui alta resistência à corrosão e à fluência em ambientes agressivos, o que permite vislumbrar aplicações bastante atrativas, tais como aletas de motores a jato e de turbinas a gás. Esse compósito também apresenta elevada dureza e alta resistência à abrasão, possibilitando o seu emprego em blindagens balísticas. Uma de suas rotas de produção é por meio da sinterização de pós de  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  ou YAG. Neste estudo, os pós-precusores de  $Al_2O_3$  e YAG foram sinterizados em presença de fase líquida, com uso de  $Nb_2O_5$  como aditivo de sinterização. O objetivo desta pesquisa foi analisar o comportamento das propriedades físicas e morfológicas, desse produto final. Os pós foram cominuídos em moinho de bolas planetário por 4h, secados em estufa a 120°C por 48h, desaglomerados e peneirados. A mistura obtida foi, em seguida, compactada a 70 MPa, por 20s e os corpos verdes produzidos foram sinterizados a 1450°C por 180min. Os materiais sinterizados foram caracterizados por difração de Raios X (DRX) com a determinação semiquantitativa de fases pelo Método de Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com avaliação por Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), densidade e porosidade. A densidade medida, de 64%, revelou que a densificação completa não foi atingida e que ainda são necessários ajustes nas condições de sinterização.

## Palavras-chave

$Al_2O_3$ -YAG. Processamento.  $Nb_2O_5$ . Sinterização.

## Abstract

*Ceramic composite  $Al_2O_3$ -YAG has high resistance to corrosion and creep in aggressive environments, which allows to see very attractive applications, such as jet engine fins and gas turbines. This composite also presents high hardness and high resistance to abrasion, allowing its use in ballistic shields. One of its production routes is by the sintering of powders of  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$  or YAG. In this study, the precursor powders of  $Al_2O_3$  and YAG were sintered in the presence of liquid phase with the use of  $Nb_2O_5$  as a sintering additive. And the objective of this research was to analyze the behavior of the physical and morphological properties of this final product. The powders were comminuted in a planetary ball mill for 4h, dried in an oven at 120°C for 48h, deagglomerated and sieved. The obtained mixture was then compacted at 70 MPa for 20s and the green bodies produced were sintered at 1450°C for 180min. The sintered materials were characterized by X - ray diffraction (XRD) with the semiquantitative determination of phases by the Rietveld Method, Scanning Electron Microscopy (SEM) with evaluation by Energy Dispersion Spectrometry (EDS), density and porosity. The measured density of 64% showed that complete densification was not achieved and that adjustments to the sintering conditions are still required.*

## Keywords

$Al_2O_3$ -YAG. Processing.  $Nb_2O_5$ . Sintering.

## Como você deve citar?

CABRAL, Ricardo de Freitas et al. Formação da fase  $YNbO_4$  na sinterização do compósito Alumina-YAG com  $Nb_2O_5$ . **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 36, p. 29-35, abr. 2018.

## 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos cerâmicos, em especial o YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$  – “Yttrium Aluminum Garnet”), apresentam como vantagem em relação aos demais uma alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas (MIZUTANI, 2002). Estudos desenvolvidos na década de 90 (LI, 1999) mostraram que esse óxido possui a maior resistência à fluência dentre os cerâmicos. O YAG também é um componente em potencial para uso em compósitos, tanto como matriz quanto como reforço, em particular com o  $Al_2O_3$ . A produção do compósito  $Al_2O_3$ -YAG tem se mostrado bastante atrativa, uma vez que várias pesquisas confirmaram a manutenção de sua resistência mecânica em temperaturas superiores a  $1500^\circ C$  (MIZUTANI, 2002; LI, 1999).

O  $Nb_2O_5$  tem sido empregado como um eficaz aditivo para a sinterização do  $Al_2O_3$  (ACCHAR, 1986; SANTOS, 1998; GOMES, 2006). Esses resultados serviram como ponto de partida para o seu estudo na sinterização do compósito  $Al_2O_3$ -YAG nesta pesquisa.

Não foram encontradas referências anteriores do uso de  $Nb_2O_5$  na sinterização desse compósito que tenham resultado em produtos densos. Normalmente, a sua sinterização é realizada por HP (“Hot Pressing” – Prensagem a Quente), sem aditivos, em atmosfera controlada ou a vácuo e em uma faixa de temperaturas entre  $1400$  e  $1600^\circ C$ , por um tempo de patamar entre 60 e 240 min [MIZUTANI, 2002; LI, 1999; WANG, v. 27, 2001; WANG, v. 21, 2001]. Os aditivos, quando utilizados, são o MgO (WANG, 2000; PALMERO, 2006) e o TEOS (tetraetilortossilicato) (WEN, 2004).

O objetivo desta pesquisa foi produzir o compósito bifásico  $Al_2O_3$ -YAG em pó e sinterizá-lo com o uso da nióbia ( $Nb_2O_5$ ) como aditivo de sinterização, a fim de explorar as suas propriedades físicas e morfológicas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O compósito  $Al_2O_3$ -YAG em pó foi produzido, segundo a metodologia descrita em trabalhos anteriores (CABRAL, 2010; CABRAL, 2012)). Nesta pesquisa, três misturas foram processadas, a saber: apenas o compósito  $Al_2O_3$ -YAG, outra com adição de 4% em peso de  $Nb_2O_5$  e outra composição, de controle, com 96% em peso de  $Al_2O_3$  e 4% em peso de  $Nb_2O_5$  (ACCHAR, 1986; SANTOS, 1998; GOMES, 2006).

Os pós foram cominuídos por 4h em moinho de bolas planetário Retsch, modelo PM-400, com corpos moedores de  $Al_2O_3$ .

As análises por difração de Raios-x (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro. Foi utilizada radiação  $CuK\alpha$  de comprimento de onda  $1,5453 \text{ \AA}$ , com uma tensão de tubo de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura com  $2\theta$  entre  $20$  e  $80^\circ$ . O tempo de coleta dos pós, que possuem uma faixa granulométrica de 1 a  $2 \mu m$ , foi de 5s por passo, com  $1, 1$  e  $0,3^\circ$  para a fenda incidente, divergente e programável, respectivamente. Também foi realizada a determinação semiquantitativa de fases dos resultados de DRX pelo Método de Rietveld, pelo uso do programa TOPAS Academic, versão 4.1.

Em seguida, os pós foram desaglomerados, peneirados e compactados a 70 MPa, por 20s, em uma matriz cilíndrica de aço com 20 mm de diâmetro interno.

A densidade a verde ( $\rho_v$ ) foi calculada como o percentual de sua densidade geométrica ( $\rho_g$ ) em relação à densidade teórica da composição ( $\rho_t$ ), por meio da medida de cinco corpos-de-prova para cada composição. O seu dimensionamento consistiu na medida do diâmetro e da espessura de cada

amostra, com o uso de um micrômetro Starrett modelo 444, com precisão de  $1,0 \times 10^{-2}$  mm e também na medida da massa, com a utilização de uma balança eletrônica GEHAKA modelo BK 300, com precisão de  $1 \times 10^{-2}$  g. A densidade teórica ( $\rho_t$ ) de cada composição foi calculada pela regra das misturas (CABRAL, 2012).

A sinterização foi realizada a  $1450^\circ\text{C}$ , por 3h, em um forno NETZSCH modelo 417/1, com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera oxidante.

Os corpos-de-prova sinterizados foram cortados na cortadeira Minitom, marca Struers, para análise por DRX e Rietveld nas mesmas condições usadas para o pó.

As amostras sinterizadas foram observadas por elétrons retroespalhados (BSE – “Back-Scattered Electrons”) no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-5800 LV, equipado com o EDS (“Energy Dispersive Spectrometer” - Espectrômetro de Dispersão de Energia”) Noran System SIX, modelo 200.

A densidade relativa foi obtida por meio do quociente entre a densidade aparente e a densidade teórica do produto ( $\rho_r$ ). A densidade aparente e a porosidade foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Para essa medida, foi utilizada uma balança METTLER, modelo AE 200, com precisão de  $1,0 \times 10^{-4}$  g, onde o fluido utilizado foi água destilada.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor da densidade a verde para todas as misturas situou-se em torno 53% da densidade teórica, compatível com os resultados da literatura, com um desvio padrão de 0,01%. Esses valores permitiram uma boa sinterização (BARSOUM, 1997; GERMAN, 1996) e também foram obtidos por outros autores (PALMERO, 2006; CABRAL, 2010; CABRAL, 2012).

A Tabela 1 apresenta os resultados da determinação semiquantitativa de fases pelo Método de Rietveld, na qual é indicado o percentual em peso das fases das amostras sinterizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 1) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

O valor esperado da composição final da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG seria de 36,35% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CABRAL, 2010; CABRAL, 2012), mas foi de 62,50% devido à aditivação secundária dos corpos moedores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  revelaram a presença das fases intermediárias  $\text{YNbO}_4$  e  $\text{AlNbO}_4$ , respectivamente.

Nas condições utilizadas, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou maior afinidade com o Y do que com o Al, ao formar  $\text{YNbO}_4$  e não  $\text{AlNbO}_4$ . Esse comportamento já havia sido observado anteriormente (PALMERO, 2006). O percentual de  $\text{YNbO}_4$  nessa amostra foi de 4,3%, com 31,4 e 64,4% de YAG e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Por outro lado, na mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi formado 1,2% de  $\text{AlNbO}_4$  e 1,4% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Em trabalhos similares, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não foi detectado (ACCHAR, 1986; SANTOS, 1998; GOMES, 2006). Possivelmente, para a sua eliminação, deveria ter sido usada uma temperatura maior e uma taxa de aquecimento menor, conforme foi observado no trabalho de Acchar (1986), Santos (1998) e Gomes (2006).

Tabela 1 Quantificação de fases pelo Método de Rietveld (em peso)

Composições/fases	$\text{Al}_2\text{O}_3$	YAG	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{YNbO}_4$	$\text{AlNbO}_4$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG	62,50	37,50	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	64,40	31,40	0,00	4,30	0,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$	97,40	-	1,40	-	1,20

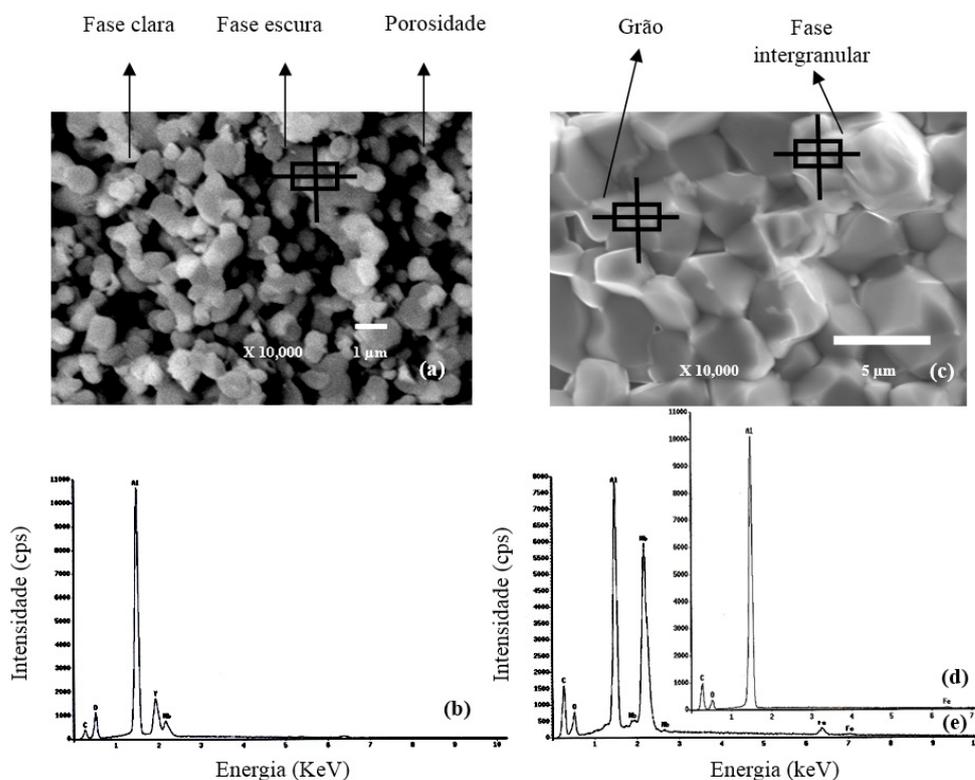
Fonte: dos autores, 2018.

Na análise por MEV da amostra sinterizada  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram observadas duas fases: clara e escura, como mostrado na Figura 1 (a). É possível ainda observar a porosidade presente na amostra (HARADA, 2008), que não apresentou boa densificação (PALMERO, 2006; HARADA, 2008; LIMA, 2005). A fase clara provavelmente é proveniente do ítrio das fases YAG (LI, 1999; WANG, 2001; HARADA, 2008; TORRECILLAS, 2006) ou  $\text{YNbO}_4$ , ou ainda do nióbio do  $\text{YNbO}_4$ , uma vez que ambos os elementos possuem peso atômico superior ao do alumínio.

A análise por EDS na fase escura revelou uma elevada fração de alumínio, referente às fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (HARADA, 2008) e/ou  $\text{AlNbO}_4$ , como pode ser visto na Figura 1 (b).

A Figura 1 (c) apresenta a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com a indicação dos grãos e da fase intergranular. O Al da Figura 1 (d) é proveniente do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente nos grãos. Por outro lado, a presença de Nb nos contornos de grãos, como resultado do EDS (Figura 1 e), indica as fases  $\text{AlNbO}_4$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , segundo a Tabela 1.

Figura 1- (a) Amostra sinterizada  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com uma região indicativa da análise por EDS; (b) EDS da fase escura, rica em alumínio; (c) Amostra sinterizada  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; (d) EDS do grão; (e) EDS da fase intergranular rica em Nb



Fonte: dos autores, 2018.

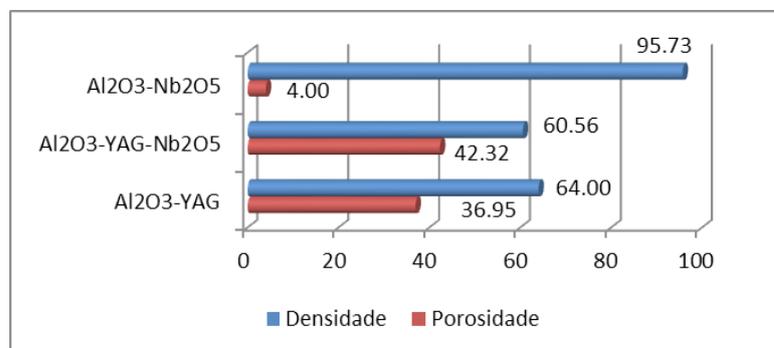
A Figura 2 apresenta os valores de porosidade aparente e de densidade das composições sinterizadas. A densificação do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG foi baixa, de 64%. Como a sinterização sem pressão do compósito não possui referência anterior, é provável que seja necessário tempo ou, mais provavelmente, temperatura maior para a obtenção de um resultado mais satisfatório.

O compósito sinterizado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também não apresentou boa densificação, sendo ainda menor, de 60%. É possível que a formação da fase secundária  $\text{YNbO}_4$ , de acordo com a Tabela 1, tenha inibido o avanço da sinterização. Aparentemente, essa fase não molhou as partículas do compósito, o que mantém os poros maiores, com tendência de maior coordenação, pois, de acordo com o trabalho de Alckerman (2003), essa fase funciona como um inibidor da sinterização. Poros desse tipo tendem a crescer e não a desaparecer (BARSOUM, 1997; GERMAN, 1996).

Por outro lado, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou densificação de 96%. Esse resultado foi coerente com trabalhos anteriores (ACCHAR, 1986; SANTOS, 1998; GOMES, 2006) que indicaram a formação da fase líquida  $\text{AlNbO}_4$  como o principal agente de sinterização. Essa fase também foi identificada nesta pesquisa, como pode ser verificado na Tabela 1.

Os resultados de porosidade foram coerentes com aqueles de densidade. Novamente, o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG sinterizado com e sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou resultados insatisfatórios, de 37 e 42%, respectivamente. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou baixa porosidade, de 4%, que, da mesma forma que o resultado de densidade, é similar ao de pesquisas realizadas anteriormente com essa composição (ACCHAR, 1986; SANTOS, 1998; GOMES, 2006; CABRAL, 2012).

Figura 2 - Valores de densidade das misturas e de porosidade aparente



Fonte: dos autores, 2018.

## 4 CONCLUSÕES

A sinterização do compósito com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultou na presença de  $\text{YNbO}_4$ , que proporcionou a formação de um produto com porosidade maior e densidade menor em comparação ao compósito sem aditivação.

A adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , embora seja uma rota tradicional para a sinterização de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nessa temperatura, não foi eficaz para sinterizar o compósito. Isso pode ter ocorrido tanto pelo fato de que, provavelmente, a temperatura de sinterização empregada não tenha sido suficiente para promover uma eficiente densificação, quanto pela própria formação da fase  $\text{YNbO}_4$ . Na sinterização do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a fase  $\text{AlNbO}_4$  auxilia na densificação pela formação de uma fase líquida, mas a literatura não apresenta informações consistentes quanto à atuação do  $\text{YNbO}_4$ .

## REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W.; DEVEZAS, T. C. Redução da temperatura de sinterização da alumina através da adição de nióbia. **Cerâmica**, V. 32, p. 171-176, 1986.
- ACKERMAN, J. F.; SPITSBERG, I.; VENKATARAMANI, V. S.; DAROLINA, R. Article protected by thermal barrier coating having a sintering inhibitor, and its fabrication, **European patent EP 1295965**, 2003.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. first ed. Texas: The Mc Graw-Hill Companies Inc: 1997.
- CABRAL, R. F.; LOURO, L. H. L.; PRADO da SILVA, M. H.; CAMPOS, J. B.; LIMA, E. S. Síntese e caracterização do compósito  $Al_2O_3$ -YAG e do  $Al_2O_3$ -YAG e  $Al_2O_3$  aditivados com  $Nb_2O_5$ . **Cerâmica**. v. 58, p. 14-19, 2012.
- CABRAL, R. F.; PRADO da SILVA, M. H.; LOURO, L. H. L.; CAMPOS, J. B.; COSTA, C. R. C.; LIMA, E. S. Processamento e caracterização morfológica do compósito  $Al_2O_3$ -YAG aditivado com nióbia. **Cerâmica**, v. 56, p. 129-134, 2010.
- GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**, first ed. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- GOMES, A. V.; LOURO, L. H. L. Ballistic Behavior of Alumina with Niobia Additions. **Journal Physics**. V. 134, p. 1009-1014, 2006.
- HARADA, Y.; NAOFUMI, U.; TAKASHI, K.; KAZUYUKI, K. Fabrication of  $Y_3Al_5O_{12} - Al_2O_3$  eutectic materials having ultrafine microstructure. **Journal European Ceramics Society**, v. 28, p. 235-240, 2008.
- LI, W. Q.; GAO, L. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG- $Al_2O_3$  Nanocomposites. **NanoStructure Materials**, v. 11, p. 1073-1080, 1999.
- LIMA, E. S.; LOURO, L. H. L.; COSTA, C. R. C.; CAMPOS, J. B.; COSTA, C. A. Microstructure of  $Al_2O_3$ /YAG eutectic composite. **Brazilian Journal Morphology Science**, p. 316-317, 2005.
- MIZUTANI, Y.; MAEDA, N.; OHNAKA, I.; WAKU, Y.; YASUDA, H. Coupled Growth of Unidirectionally Solidified  $Al_2O_3$ -YAG Eutectic Ceramics. **Journal Crystal Grow**, v. 244, p. 384-392, 2002.
- PALMERO, P.; SIMONE, A.; ESMOUF, C.; FANTOZZI, G.; MONTANARO, L. Comparasion among different sintering routes for preparing alumina-YAG nanocomposites. **Journal European Ceramics Society**, v. 26, p. 941-947, 2006.
- SANTOS, W. N.; FILHO, P. I. P.; TAYLOR, R. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina. **Journal European Ceramics Society**. v. 18, p. 807-811, 1998.
- TORRECILLAS, R.; SCHEHL, M.; DÍAZ, L. A.; MENÉNDEZ, J. L.; MOYA, J. S. Creep behavior of alumina/YAG nanocomposites obtained by a colloid processing route. **Journal European Ceramics Society**, v. 27, p. 143-150, 2006.
- WANG, H.; GAO, L. Mechanical properties and microstructures of  $Al_2O_3$ -5vol%-YAG composites. **Journal European Ceramics Society**, v. 21, p. 779-783, 2001.

WANG, H.; GAO, L. Preparation and Microstructure of Polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG Composites. **Ceramics International**, v. 27, p. 721-723, 2001.

WANG, S.; AKATSU, T.; TANABE, Y.; YASUDA, E. Phase Compositions and Microstructural Characteristics of Solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rich Spinel Solid solution YAG composite. **Journal European Ceramics Society**, v. 20, p. 39-43, 2000.

WEN, L.; SUN, X.; XIU, Z. Synthesis of Nanocrystalline Yttria Powder and Fabrication of Transparent YAG Ceramics. **Journal European Ceramics Society**, v. 24, p. 2681-2688, 2004.