

# SÍNTESE DE ALNBO<sub>4</sub> E SEU COMPORTAMENTO COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA\*

Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal<sup>1</sup>

Jheison Lopes dos Santos<sup>2</sup>

Luis Henrique Leme Louro<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do niobato de alumínio (AlNbO<sub>4</sub>) como aditivo na sinterização de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O composto AlNbO<sub>4</sub> foi sintetizado através de reação no estado sólido dos compostos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 Mol) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5 Mol). A técnica de difração de raios X foi utilizada para comprovar o sucesso da síntese. Para o estudo da sinterização, o composto sintetizado (AlNbO<sub>4</sub>) foi adicionado à alumina nas concentrações de 0, 1, 2 e 3 % em peso e prensados uniaxialmente à 60MPa. A sinterização foi conduzida à 1400 °C. Os corpos sinterizados foram caracterizados quanto a densificação, pelo método de Arquimedes, e microdureza superficial Vickers. Os resultados demonstraram clara influência do composto AlNbO<sub>4</sub> na sinterização da alumina elevando os valores de densificação e microdureza quando comparados à alumina sem adição.

**Palavras-chave:** Sinterização; Alumina; Niobato de Alumínio.

## SYNTHESIS OF ALNBO<sub>4</sub> AND ITS BEHAVIOR AS AN ALUMINA SINTERING ADDITIVE

### Abstract

The aim of this work was to evaluate the behavior of aluminum niobate (AlNbO<sub>4</sub>) as a sintering additive of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The compound AlNbO<sub>4</sub> was synthesized by solid-state reaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 Mol) and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.5 Mol). The X-ray diffraction technique was used to support the synthesis success. For the sintering study, the synthesized compound (AlNbO<sub>4</sub>) was added to alumina at concentrations of 0, 1, 2 and 3%wt and uniaxially pressed at 60MPa. The sintering was conducted at 1400 °C. The sintered bodies were characterized by its densification by Archimedes method and Vickers superficial microhardness. The results indicate a strong influence of AlNbO<sub>4</sub> compound on alumina sintering, increasing the densification and microhardness values when compared to alumina without addition.

**Key words:** Sintering; Alumina; Aluminum Niobate.

<sup>1</sup> Doutor em Ciência dos Materiais, Pesquisador, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor em Ciência dos Materiais, Pesquisador, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia de Materiais, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1. INTRODUÇÃO

O óxido de alumínio, ou alumina ( $Al_2O_3$ ), é um dos mais importantes cerâmicos de engenharia [1-6]. No processamento desta cerâmica, é habitual a utilização de concentrações relativamente baixas de aditivos, para efeito do controle da microestrutura e melhoria de suas propriedades [7,8]. Entre os vários aditivos, aqueles que atuam como agentes de sinterização podem contribuir para reduzir a temperatura de sinterização, elevando a densificação da cerâmica. O óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) foi descoberto como sendo capaz de reduzir significativamente a temperatura de sinterização da  $Al_2O_3$  [9-16]. Além disso, uma consequência específica é a precipitação de  $AlNbO_4$  nos contornos de grão da  $Al_2O_3$ .

A fragilidade, baixa resistência à tração e baixa tenacidade da alumina [17-20] motivam esforços em otimizar suas propriedades. Dentre estes, podem ser citados o uso de aditivos de sinterização, e reforços de segunda fase [21-26]. Gomes [15] adicionou diferentes frações de nióbia à alumina, utilizando diferentes temperaturas de sinterização. Seus resultados indicaram que a adição de 4% em peso de  $Nb_2O_5$  na alumina possibilitou a redução da temperatura de sinterização para 1450 °C, pela formação da fase  $AlNbO_4$ . Hassan e colaboradores [4] adicionaram frações menores de  $Nb_2O_5$  (0,25%, 0,50% e 0,75% em peso) à  $Al_2O_3$  e utilizou temperaturas de sinterização de 1500 °C e 1650 °C. Para a maior temperatura, a adição de 0,25% já apresentou densificação superior a 90% do valor teórico. Entretanto, a temperatura utilizada é relativamente alta, considerando-se que o uso de aditivos de sinterização busca reduzir esta temperatura. Recentemente, Santos [27] investigou, diferentes adições de LiF, e otimizou a adição em 0,5% em peso, obtendo cerca de 90% da densificação teórica, reduzindo ainda mais a temperatura de sinterização para 1300 °C.

Neste trabalho, buscou-se sintetizar o composto  $AlNbO_4$ , para ser utilizado como matéria-prima. Adicionou-se frações de 1,0, 2,0 e 3,0% em peso de  $AlNbO_4$ . Todas as composições foram sinterizadas a 1400 °C por 2 horas. Como caracterizações, foram investigados os efeitos dessas adições na densificação e na microdureza das amostras sinterizadas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese de $AlNbO_4$

Para a síntese do composto  $AlNbO_4$  foi utilizado pós de alumina (Treibacher Scheifmittel) e nióbia (CBMM), de pureza superiores à 98,5%. Para obter a estequiometria da reação, 0,5 Mol de alumina foi adicionado a 0,5 Mol de nióbia. O pó, homogeneizado em moinho de bolas por 8 horas, foi conduzido ao forno à 1200 °C para que ocorra a reação no estado sólido entre a alumina e a nióbia, obedecendo uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

#### 2.1.1 Caracterização do produto da síntese

A identificação das fases do resultado da síntese foi determinada pela técnica de difração de raios X, utilizado um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD. A

varredura foi realizada no intervalo  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  com fenda incidente de  $1^\circ$  e divergente de  $1/2^\circ$ , tempo por passo de 2s e passo de coleta de  $0,02^\circ$  com fonte de cobre e potência de 45 kV e 40 mA.

## 2.2 Processamento cerâmico

Os pós de alumina e niobato de alumínio, já descritos, foram misturados ao ligante orgânico polietileno glicol (PEG) 400 (Vetec), para conferir maior resistência mecânica do corpo cerâmico a verde. A moagem foi realizada em meio úmido (água ultrapura), com a mistura de  $Al_2O_3$  e  $AlNbO_4$ , nas concentrações estudadas, e o ligante orgânico (1,53%), utilizando diferentes tamanhos de bolas de alumina como elemento de moagem por 8 horas. Depois disso, o pó úmido foi seco a  $70^\circ C$  durante 48 h, sendo então macerado e desaglomerado em almofariz e pistilo cerâmicos. Para a conformação dos corpos de prova, utilizou-se a prensagem uniaxial a frio com matriz de camisa flutuante, com pressão de compactação de 60 MPa em uma matriz metálica, com 20 mm de diâmetro e 2 g de material. As amostras assim confeccionadas foram utilizadas para o ensaio de medida de densificação pelo método de Arquimedes e microdureza Vickers. A sinterização das amostras foi realizada num forno modelo FE-1700, da marca INTI, com o ciclo térmico adotado na sinterização descrito a seguir:

- 1) Aquecimento de  $25^\circ C$  a  $158^\circ C$  à razão de  $1^\circ C/min$ ;
- 2) Patamar de  $158^\circ C$  durante 1 h;
- 3) Aquecimento de  $158^\circ C$  a  $375^\circ C$  à taxa de  $1^\circ C/min$ ;
- 4) Aquecimento de  $375^\circ C$  a  $1000^\circ C$  à taxa de  $8^\circ C/min$ ;
- 5) Aquecimento de  $1000^\circ C$  a  $1400^\circ C$  à taxa de  $5^\circ C/min$ ;
- 7) Patamar de sinterização a  $1400^\circ C$  durante 2h.
- 8) Arrefecimento a uma taxa de  $3^\circ C/min$  até  $700^\circ C$ , quando o forno foi desligado e arrefecido por sua própria inércia.

### 2.2.1 Caracterização dos corpos sinterizados

#### 2.2.1.1 Densificação

Os valores de densificação foram obtidos através ensaio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220:2011. Na realização desse ensaio, as amostras foram fervidas em água deionizada por uma hora, para remoção de ar e impureza dos poros. O aquecimento foi feito em uma placa quente da marca Quimis (Q261).

As amostras foram imersas em água pura, suspensas por um suporte, a fim de se obter os valores de massa imersa ( $m_i$ ) de cada amostra. Em seguida, retirou-se a umidade superficial das amostras com o auxílio de um tecido levemente umedecido para então aferir-se a massa úmida ( $m_u$ ). Então, as amostras foram secas em estufa, por 24 horas, para obter a massa seca ( $m_s$ ). Assim, foi possível calcular o volume aparente ( $V_{ap}$ ) e a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ), através das Equações (1) e (2), respectivamente. Adotou-se o valor de  $1,0\text{ g/cm}^3$  para a densidade da água ( $\rho_{liq}$ ) utilizada no ensaio. A densificação foi obtida dividindo a densidade aparente pela densidade teórica, calculada pela regra das misturas, relativa para cada adição de  $AlNbO_4$ .

$$V_{ap}(cm^3) = \frac{m_u - m_i}{\rho_{liq}} \quad (1)$$

$$\rho_{ap}(g/cm^3) = \frac{m_s}{V_{ap}} \quad (2)$$

### 2.2.1.2 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza, com base na norma ASTM C1327-03, foi realizado no CEPEL (Centro de Pesquisas em Engenharia Elétrica), utilizando o microdurômetro Buehler MICROMET 5104. As amostras foram lixadas com lixas diamantadas com gramaturas de 45 e 18  $\mu\text{m}$ , sendo posteriormente polidas com pasta de diamante nas granulometrias de 9, 6, 3, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ . Foi aplicada uma carga de 1 kgf, pelo tempo de 15 segundos. As medidas das diagonais das pirâmides, marcadas na superfície, foram realizadas através de um microscópio óptico e o auxílio de um software, ambos, nativos do equipamento.

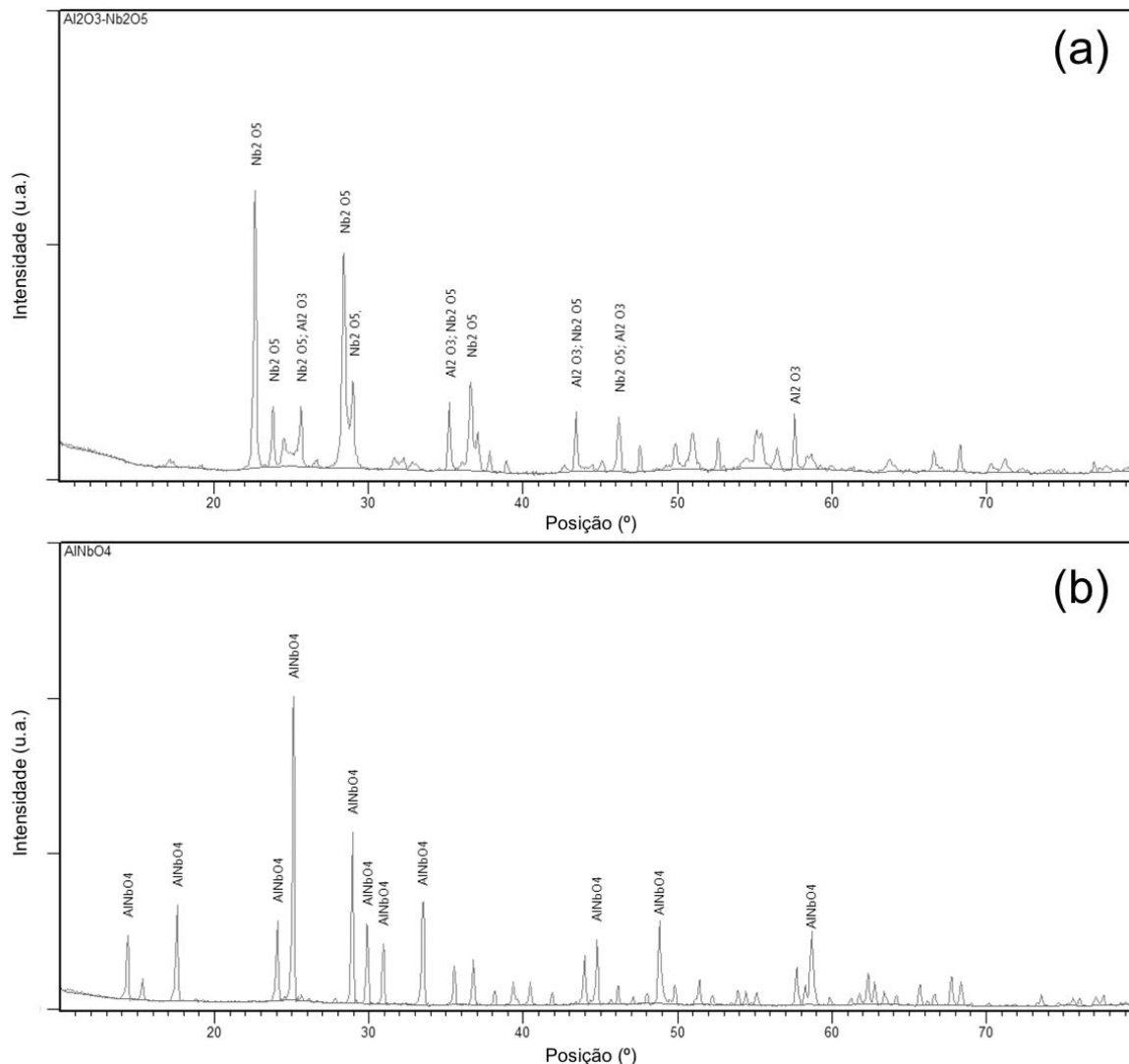
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Síntese

#### 3.1.1 Difração de raios X

É possível observar na Figura 1 a fase obtida após a síntese dos compostos alumina e nóbia. As condições de síntese se mostraram eficientes, produzindo com sucesso o pó de  $\text{AlNbO}_4$ .

Na Figura 1 (a) é mostrado as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dos pós de partida. As fichas utilizadas para a identificação dos picos foram JCPDS 00-030-0873 (óxido de nióbio) e JCPDS 01-071-1241 (óxido de alumínio). Na Figura 1(b) é representado os picos de difração característicos do composto niobato de alumínio em conformidade com a ficha JCPDS 00-041-0347. Percebe-se o sucesso da síntese ao se comparar as Figuras 1(a) e 1(b) onde os picos do composto sintetizado ( $\text{AlNbO}_4$ ) substituem em sua totalidade os picos previamente encontrados nos pós misturados antes da síntese.



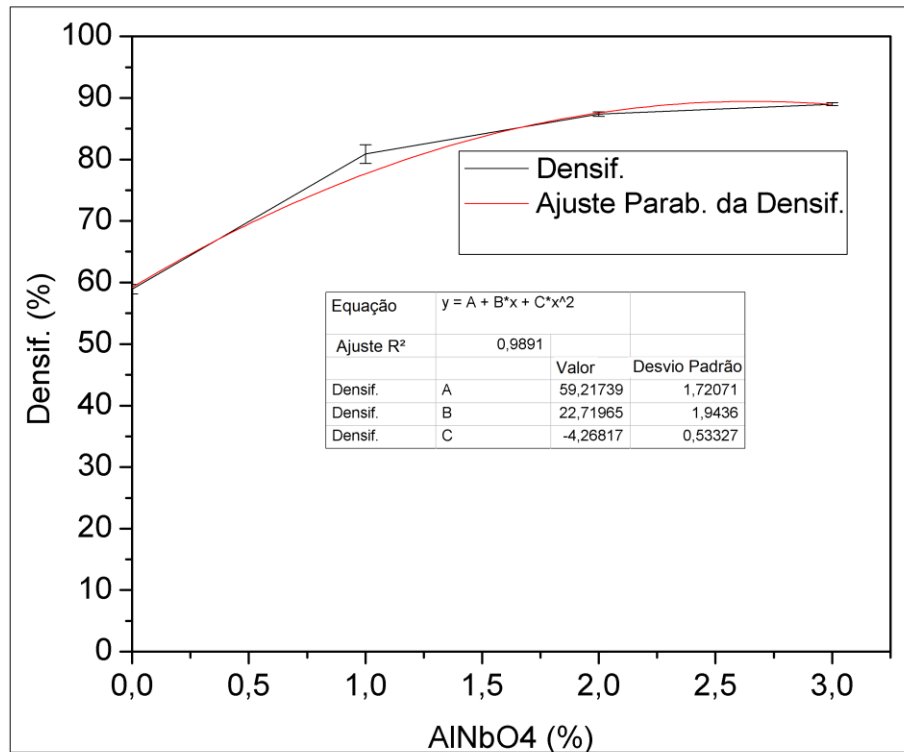
**Figura 1.** (a) Difratoograma de raios X da mistura dos pós Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) difratoograma de raios X do composto sintetizado AlNbO<sub>4</sub>.

### 3.2 Densificação

Na Tabela 1 são apresentados os valores de densificação obtidos após a sinterização. Os resultados mostram que todas as adições de AlNbO<sub>4</sub> foram benéficas para elevar a sinterabilidade da alumina. O maior valor de densificação, de aproximadamente 89%, foi obtido para a adição de 3,0% de AlNbO<sub>4</sub>, embora a fração de 2,0% adicionada tenha promovido densificação bem próxima (cerca de 87%). O considerável aumento da densificação está relacionado com a maior presença do niobato de alumínio, que ocupa preferencialmente os contornos de grão [9]. Dessa forma, a difusividade aumenta, promovendo o aumento da densificação, aliado à redução da barreira energética para promover a sinterização. A Figura 2 apresenta o gráfico dos valores constantes na Tabela 1. O comportamento da curva parece indicar um ponto ótimo de adição desta fase, cujo maior aumento pode ocasionar o afastamento das partículas, dificultando a densificação.

**Tabela 1.** Valores de densificação

AINbO <sub>4</sub> (%)	Densificação (%)
0,0	58,93 ± 0,78
1,0	80,90 ± 1,51
2,0	87,39 ± 0,37
3,0	88,99 ± 0,24

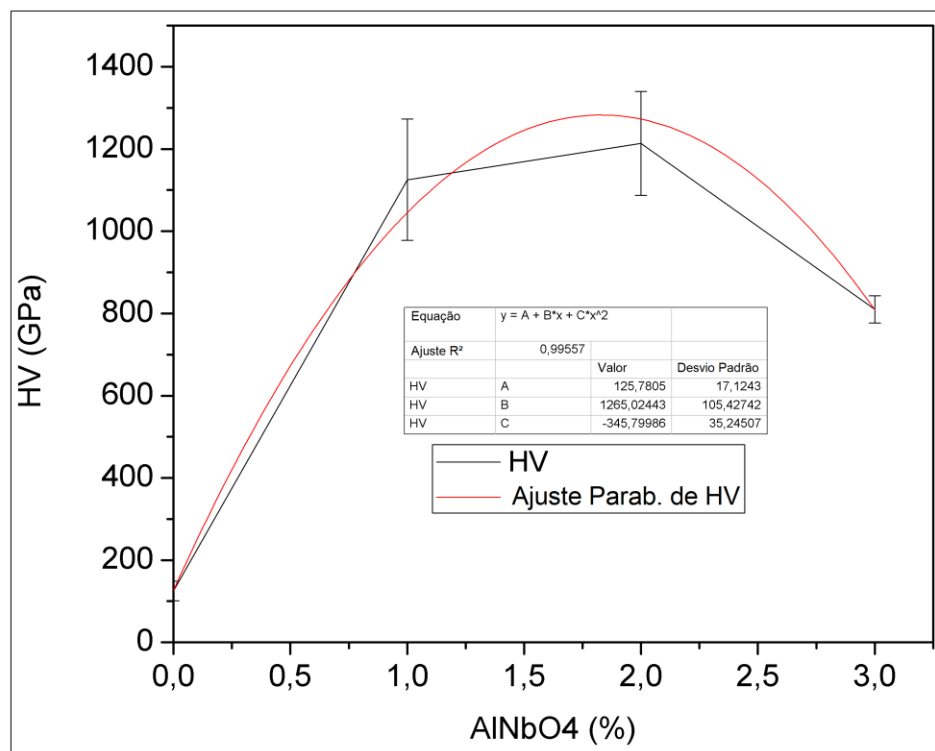
**Figura 2.** Gráfico da densificação em função das adições de AINbO<sub>4</sub>.

### 3.2 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers estão apresentados na Tabela 2. Os dados demonstram um crescimento da microdureza com o aumento da concentração de aditivo, este comportamento pode ser explicado pelo aumento expressivo de densificação observado anteriormente. Porém, a adição de 3% de AINbO<sub>4</sub> ocasiona uma perda significativa na dureza, comportamento não observado na densificação, explicado pelo excesso de aditivo nos contornos de grão deixando a superfície do material mais macia, a Figura 3 apresenta esta tendência.

**Tabela 2.** Valores das leituras de microdureza, média dos valores e desvio padrão

AlNbo4	Leituras							Média	$\sigma$
	1	2	3	4	5	6	7		
0%	211	132,7	162,6	111	118	98	101,1	118,1	26,1
1%	1189	1289,1	1207	1002	1360	939,2	908,4	1083,3	193,5
2%	924,2	1181	1161	1536	1063	1401	1263	1284,8	188,1
3%	723,5	802,8	832,5	887,5	850,5	763,3	801	827	47,4

**Figura 3.** Gráfico da microdureza Vickers (HV) em função das adições de AlNbo4.

Para comprovar a diferença estatística entre os grupos, os valores de dureza foram submetidos à análise de variância e ao tratamento estatístico Tukey HSD para demonstrar estatisticamente se há diferença honestamente significativa. O valor de confiança para as análises foi fixado em 95%.

A análise de variância demonstrou haver diferença significativa entre todas as leituras. Exibindo o valor  $F = 86,57$  e o valor  $F_{\text{crítico}} = 3,01$ . Sendo assim,  $F_{\text{crítico}} \ll F$ , comprovando a existência de diferença significativa entre as leituras.

Para a análise entre grupos, o teste Tukey HSD demonstrou que há diferenças significativas, os valores estão exibidos na Tabela 3. Cabe ressaltar que quanto menor o valor de p mais significativa é a diferença.

**Tabela 3.** Teste Tukey HSD exibindo o comparativo entre grupos

		Aditivo			
		0%	1%	2%	3%
Aditivo	0%	-	p<0,00000	p<0,00000	p<0,00000
	1%		-	p<0,6250	p<0,0015
	2%			-	p<0,00001
	3%				-

Como pode ser observado na Tabela 3, os únicos grupos que são estatisticamente iguais são os 1% e 2%, todos os demais, nas comparações dois a dois, são diferentes estatisticamente com relevância mínima de 99,8%. Esta análise comprova estatisticamente a queda da dureza exibida na amostra com 3% de aditivo.

#### 4. CONCLUSÃO

A síntese de  $\text{AlNbO}_4$  foi realizada com êxito, como comprovado pela difração de raios X. O produto da síntese foi adicionado com sucesso como aditivo de sinterização nas proporções de 1, 2 e 3 % em peso. As medidas de densidade exibiram um comportamento crescente de acordo com a adição de niobato de alumínio, exibindo uma curva de saturação na densificação. O ensaio de microdureza Vickers exibiu um aumento da microdureza com o aumento da concentração de aditivos. A máxima microdureza foi obtida com 2% de aditivo, demonstrando ser uma aditivação ideal ao comparar-se os resultados de densificação e microdureza.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro; ao Instituto Militar de Engenharia (IME). Os autores declaram não haver qualquer conflito de interesse para a realização deste trabalho.



## REFERÊNCIAS

- 1 Guo W-M, Zhang Z-L, Li J-X, et al. Improvement of densification and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C ceramics. *Ceramics International*. 2016;42:11486-11489.
- 2 Li B, Xu Y, Zhang S. The size-effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the sinterability, microstructure and properties of glass-alumina composites. *Glass Physics and Chemistry*. 2015;41:503-508.
- 3 Zang W, Guo F, Liu J, et al. Lightweight alumina based fibrous ceramics with different high temperature binder. *Ceramics International*. 2016;42:10310-10316.
- 4 Hassan AM, Awaad, M, Bondioli F, Densification Behavior and Mechanical Properties of Niobium-Oxide-Doped Alumina Ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014;5:51-56.
- 5 Liu Y, Min F, Zhu J, Zhang M. Effect of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder on microstructure and properties of alumina ceramics by microwave sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;546:328-331.
- 6 Zhu B, Zhu Y, Li X, Zhao F. Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories. *Ceramics International*. 2013;39:6069-6076.
- 7 Hsu YF, Wang SF, Wang YR, Chen SC. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International*. 2008;34:1183-1187.
- 8 N. Louet N, Gonon M, Fantozzi G. Influence of the amount of Na<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder. *Ceramics International*. 2005;31:981-987.
- 9 Nogueira FGE, Asencios YJO, Rodella CB, Porto ALM, Assaf EM. Alternative route for the synthesis of high surface-area η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst from aluminum waste. *Materials Chemistry and Physics*, 2016;184:23-30.
- 10 Oliveira LNL, Campos RVB, Gouveia DX, Silva MAS, Sombra ASB. Microwave Dielectric Properties Study Of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Composite For Dielectric Resonator Antenna Applications. *Microwave and Optical Technology Letters*. 2016;58:1473-1479.
- 11 Rocha AS, Forrester AMS, Lachter ER, Sousa-Aguiar EFS. Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. *Catalysis Today*. 2012;192:104-111.
- 12 Jang JH, Kim TY, Kim NJ, Lee CH, Park EM, Park C, Suh SJ. Preparation and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxide formed by cathodic electroplating and anodizing. *Materials Science and Engineering B*. 2011;176:1505-1508.
- 13 Uhl A, Sainio J, Lahtinen J, Shaikhutdinov S, Freund H-J. Preparation and structure of alumina supported niobia model catalysts. *Surface Science*. 2007;601:5605-5610.
- 14 Abdel-Rehim MA, dos Santos ACB, Camorim VLL, Faro Jr. AC. Acid-base reactions on alumina-supported niobia. *Applied Catalysis A: General*. 2006;305:211-218.
- 15 Gomes AV. Comportamento balística da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo. Tese de doutorado – IME. Rio de Janeiro. 2004.
- 16 Silva CLT, Camorim VLL, Zotin JL, Pereira MLRD, Faro Jr. AC. Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. *Catalysis Today*. 2000; 57:209-217.
- 17 Nevarez-Rascon A, González-Lopez A, Acosta-Torres LS, Nevarez-Rascon MM, Orrantia-Borunda E. Synthesis, biocompatibility and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics composites. *Dental Materials Journal*. 2016; 35: 392-398.
- 18 Ai YL, N Jiang, He F, Liang BL, He W. Mechanical properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by microwave sintering. *Key Engineering Materials*. 2013; 544: 281-285.
- 19 Lima ES, Santos APO, Itaboray LM, Santos C, Cabral RF. Development and Characterization of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG. *Ceramic Composites*. *Materials Science Forum*. 2014;798-799: 383-385.

- 20 Liu H, , Huang C, Zou B, Chai Y. Effects of MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Key Engineering Materials*. 2013;589-590:572-577.
- 21 Zhang HX, Zhao CZ, Hong CQ. Aligned and porous alumina ceramics prepared by camphene-based freeze-casting route: microstructure and properties. *Materials Research Innovations*. 2015; 19: S34-S38.
- 22 Fan J, Lin T, Hu F, Yu Y, Ibrahim M, Zheng R, Huang S, Ma J. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics. *Ceramics International*. 2017;43:3647-3653.
- 23 Rittidech A, Somrit R, Tunkasiri T. Effect of adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structural and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics. *Ceramics International*. 2013;39:S433-S436.
- 24 Fan K, Pastor JY, Ruiz-Hervias J, et al. Determination of mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composites: Influence of testing method and residual stresses. *Ceramics International*. 2016;42:18700-18710.
- 25 Ivashutenko AS, Kabyshev AV, Martyushev NV, Vidayev IG. Investigation of the Properties of Alumina-Zirconia Ceramics. *High Technology: Research and Applications*. Ed. Anna Bodgan and Nikita Martyushev. 2014;1040:245-249.
- 26 Ohji T, Fukushima M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*. 2012; 57: 115-131.
- 27 Santos JL. Comportamento balístico de componente cerâmico à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LiF em blindagem multicamada. Tese de doutorado – IME. Rio de Janeiro, 2016.