

VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TENSÃO DE COMPACTAÇÃO NA DENSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE Al_2O_3 PURA E DE Al_2O_3 COM 4% p/p Nb_2O_5 E 0,5% p/p LiF COMO ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Clara Luz de Souza Santos¹

Jheison Lopes dos Santos²

Suzana Barreto Noronha Ribeiro³

Ricardo Leite Dias⁴

Marcelo Henrique Prado da Silva⁵

Resumo

Amostras de alumina (Al_2O_3) pura e aditivada com 4% p/p nióbia (Nb_2O_5) e 0,5% p/p fluoreto de lítio (LiF) foram preparadas por prensagem uniaxial a frio com cargas aplicadas de 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 toneladas. Os corpos verdes obtidos foram sinterizados a 1400 °C por duas horas. As curvas de compactação dos corpos verdes foram obtidas e a densificação e a retração linear foram calculadas para as cerâmicas sinterizadas. A morfologia final foi observada por microscopia eletrônica de varredura. O sistema composto por Al_2O_3 aditivada com Nb_2O_5 e LiF apresentou valores de densificação e retração linear superiores aos observados para as amostras de Al_2O_3 pura, sendo o valor máximo observado para a carga aplicada de 2,0 toneladas.

Palavras-chave: Alumina (Al_2O_3); Nióbia (Nb_2O_5); Fluoreto de Lítio (LiF); Aditivo de Sinterização.

EFFECT OF COMPACTION PRESSURE ON DENSIFICATION PROCESS OF ALUMINUM OXIDE (Al_2O_3) AND Al_2O_3 ADDED WITH 4.0 wt % NIOBIUM OXIDE (Nb_2O_5) AND 0.5 wt % LITHIUM FLUORIDE (LiF) AS SINTERING AGENTS

Abstract

Aluminum oxide (Al_2O_3) samples and Al_2O_3 added with 4.0 wt% niobium oxide (Nb_2O_5) and 0.5 wt% lithium fluoride (LiF) samples were prepared by cold uniaxial compaction with pressure equivalent to an applied load of 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 tonnes. The obtained green bodies were sintered at 1400 °C for two hours. The green bodies compaction behavior with pressure were obtained and sintered ceramics relative density and linear shrinkage were calculated. The obtained morphology was observed by scanning electron microscopy (FEG-SEM). The Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF system showed much higher relative density and linear shrinkage, with the maximum observed for an applied load of 2.0 tonnes.

Keywords: Aluminum Oxide (Al_2O_3); Niobium Oxide (Nb_2O_5); Lithium Fluoride (LiF) Sintering Agent.

¹ Engenheira de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Doutor, Pesquisador Pós-Doutoral, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ D. Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A adição de nióbia (Nb_2O_5) e de fluoreto de lítio (LiF) em diferentes proporções vem sendo estudada como aditivo de sinterização no processamento da Alumina (Al_2O_3) [1–5]. Foi possível atingir densificação máxima mantendo uma tensão de compactação constante igual a 50 MPa, dentre as frações estudadas, com a proporção de 4% p/p nióbia (Nb_2O_5) e 0,5% p/p em massa de fluoreto de lítio (LiF) [1,2]. A variação da tensão de compactação, no método de prensagem uniaxial a frio, pode influenciar diretamente a densificação a verde e as propriedades do corpo cerâmico final [3]. Neste trabalho foram aplicadas tensões de compactação de 31,23 MPa (1,0 tonelada), 46,84 MPa (1,5 toneladas), 62,45 MPa (2,0 toneladas) e 78,07 MPa (2,5 toneladas) para a fabricação de amostras de Al_2O_3 / 4% p/p Nb_2O_5 / 0,5% p/p LiF e de Al_2O_3 não aditivada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais utilizados

O pó de Al_2O_3 comercialmente pura (99%) foi fornecido pela empresa Treibacher Schleifmittel, Brasil. O Nb_2O_5 (99,5%) foi fornecido pela empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM. Tanto o LiF (98,5%) como o ligante Polietilenoglicol (PEG), foram adquiridos da Vetec, Brasil.

2.2 Preparação do Pó

Para as amostras de alumina pura, o pó de Al_2O_3 foi adicionado com 1,5 % p/p de PEG e 95% p/p de água. Para a alumina aditivada, os pós de Al_2O_3 e Nb_2O_5 na proporção de peso de 96:4 foram misturados com 0,5% p/p em peso de LiF e adicionado com 1,5 % p/p de PEG e 95% p/p de água. As misturas foram moídas em um moinho de bolas modelo MA500 Marconi, Brasil, diferentes tamanhos de bolas de alumina foram usadas como elemento de moagem por 8 horas de cominuição e homogeneização. A mistura úmida foi seca a 70 °C por cerca de 48 horas, desaglomerada em um almofariz e pilão de cerâmica, e peneirada em peneira de malha 100.

2.3 Prensagem Uniaxial

Os corpos verdes com massa de aproximadamente 4,0 g, 5,0 mm de espessura e 20,0 mm de diâmetro foram prensados a frio (prensa: modelo P30 Skay Press) em tensões de 31,23 MPa (1,0 tonelada), 46,84 MPa (1,5 toneladas), 62,45 MPa (2,0 toneladas) e 78,07 MPa (2,5 toneladas). Foram confeccionadas quatro amostras para cada valor de tensão e para cada sistema para tratamento estatístico dos resultados.

2.4 Sinterização

A sinterização final dos corpos cerâmicos foi realizada em um forno modelo FE-1700 do INTI, Brasil, de acordo com o procedimento descrito a seguir e ilustrado na Figura 1.

1. Aquecimento 25 a 158 °C em uma taxa de 1 °C/min;
2. Patamar de aquecimento de 158 °C durante 1 hora;
3. Aquecimento de 158 a 375 °C à uma taxa de 1 °C/min;
4. Aquecimento de 375 a 1000 °C à uma taxa de 8 °C/min;
5. Patamar de aquecimento 1000 °C durante 1 hora;
6. Aquecimento de 1000 °C até a temperatura final de sinterização de 1400 °C à uma taxa de 5 °C/min;
7. Patamar de sinterização na temperatura final de sinterização 1400 °C durante 2 horas.
8. Arrefecimento a uma taxa de 3 °C/min para 700 °C.
9. Em seguida, resfriado por inércia térmica para temperatura ambiente, desligando o forno.

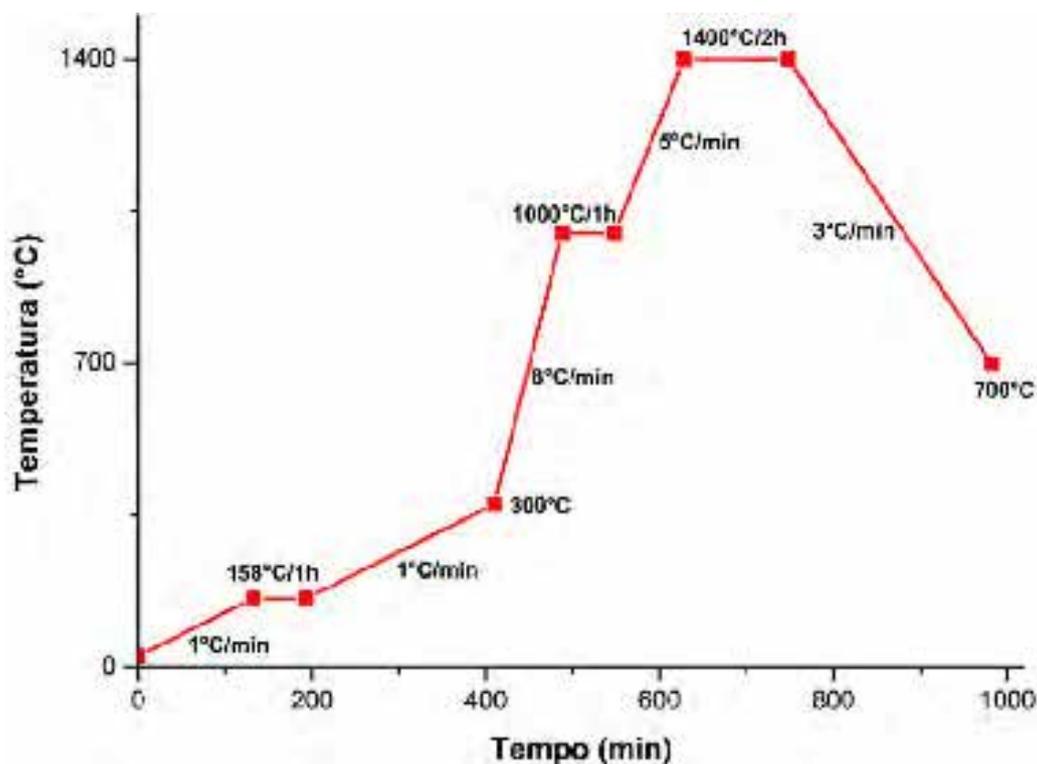


Figura 1. Perfil de temperatura utilizado na etapa de sinterização.

2.5 Densidade dos Corpos Verdes

A densidade dos corpos verdes foi obtida pela relação massa/volume, usando uma balança digital modelo AG200 Gehaka, com 0,1 mg de precisão para a medida da massa e um paquímetro Mitutoyo com 0,05 mm de precisão para a obtenção das dimensões. As densificações foram calculadas em termos de porcentagem da densidade máxima teórica (Tabela 1).

Tabela 1. Densidades teóricas utilizadas.

Composição (% massa)	Densidade Teórica (g/cm ³)
100% Al ₂ O ₃	3,9800
100% Nb ₂ O ₅	4,6000
100% LiF	2,6350
99,5% (96%Al ₂ O ₃ +4%Nb ₂ O ₅)+0,5%LiF	3,9980

2.6 Densidade dos Corpos Sinterizados

Para as amostras sinterizadas, as densidades foram obtidas a partir do princípio de Arquimedes, conforme a norma ANBT NBR 16661: 2017, de acordo com o seguinte procedimento:

1. Fervura das amostras em água pura por uma hora, para remoção de ar e impurezas dos poros;
2. Resfriamento das amostras, ainda imersas, até a temperatura ambiente;
3. Medida da massa imersa (M_i), através do uso de suporte específico;
4. Medida da massa úmida (M_u), após a retirada da umidade superficial;
5. Medida da massa seca (M_s), após a secagem em estufa a 100 °C por tempo suficiente para que a massa do corpo não variasse.
6. Cálculo da Densidade aparente (ρ_{ap}), de acordo com a Equação 1, onde $\rho_{\text{água}}=1,0 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_{ap} = \frac{M_s \cdot \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (1)$$

2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras aditivadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de elétrons de emissão de campo FEG, da empresa FEI, modelo Quanta 250 FEG, voltagem de aceleração de 10 a 20 kV, distância de trabalho de aproximadamente 18 mm e tamanho de spot de 5,0. As amostras foram observadas após a deposição de um filme fino de platina para evitar o seu carregamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Densificação à verde

A Tabela 2 mostra os valores de densidade e densificação a verde e a Figura 2 mostra seu comportamento em função da tensão de compactação. Todos os valores de densificação a verde foram superiores a 55%, o que é considerado como o mínimo necessário para se obter uma sinterização satisfatória [6].

Ambos os sistemas mostraram um comportamento coerente com o esperado para a curva de compactação, com densificação crescente com o valor da tensão aplicada. No entanto, não foi observado um comportamento assintótico na curva, tendendo a um valor máximo, o que sugere que maiores tensões de compactação

ainda poderiam ser utilizadas. Observa-se também que o sistema aditivado mostrou maior densificação a verde para todas as tensões, quando comparado à alumina pura.

A utilização do PEG como aglomerante e plastificante foi fundamental para a obtenção de corpos verdes com resistência mecânica mínima necessária para seu manuseio.

Tabela 2. Densificação a verde das amostras de Al_2O_3 pura e de Al_2O_3 aditivada com 4% p/p Nb_2O_5 e 0,5% p/p LiF

Carga		Al_2O_3 não aditivada	Al_2O_3 aditivada
1,0 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,2650 \pm 0,0319$	$2,2886 \pm 0,0297$
31,23 MPa	Densificação (%)	$56,9098 \pm 0,9805$	$57,5018 \pm 0,8606$
1,5 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,3040 \pm 0,0115$	$2,3199 \pm 0,0069$
46,84MPa	Densificação (%)	$57,8889 \pm 0,3531$	$58,2886 \pm 0,1989$
2,0 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,3234 \pm 0,0175$	$2,3448 \pm 0,0043$
62,45 MPa	Densificação (%)	$58,3774 \pm 0,5398$	$58,9154 \pm 0,1327$
2,5 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,3503 \pm 0,0088$	$2,3632 \pm 0,0086$
78,07	Densificação (%)	$59,0518 \pm 0,2719$	$59,3781 \pm 0,2498$

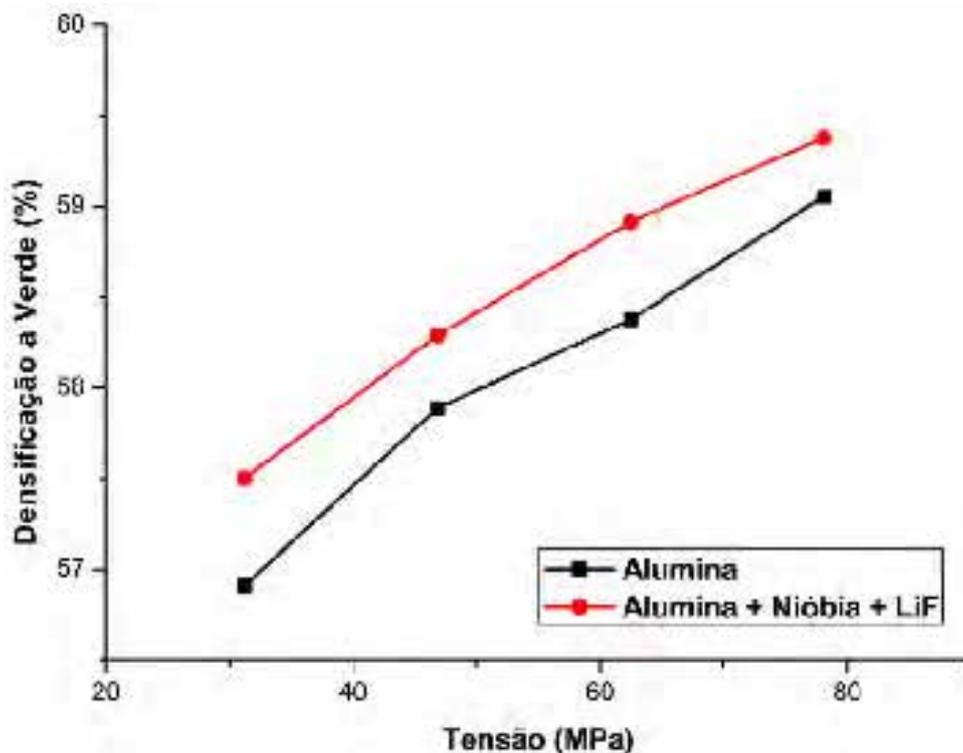


Figura 2. Curvas de compactação a verde das aluminas pura e aditivada.

3.2 Densificação de sinterização

A Tabela 3 mostra os valores de densidade e densificação e as Figuras 3 e 4 mostram seu comportamento em função da tensão de compactação. Observa-se que a densificação variou ligeiramente com a tensão de compactação, apresentando um máximo para 2,0 toneladas de carga para ambos os sistemas.

Observa-se que a amostras de alumina aditivada apresentaram valores de densificação superiores a 92 %, com o máximo de 93,94 % para uma tensão de compactação relativa à carga de 2,0 toneladas. Sistemas semelhantes mostraram densificação da ordem de $93,98 \pm 0,19$ % [2] o que mostra que os resultados encontrados estão de acordo com o encontrado na literatura.

Já as amostras de alumina não aditivada sofreram densificação da ordem de 65 % mostrando um ligeiro acréscimo quando comparado com a densificação a verde. A grande diferença nos valores de densificação encontrados está relacionada à baixa temperatura de sinterização, visto que temperaturas de sinterização da ordem de 1600 °C são necessárias para alumina pura [1], o que comprova mais uma vez a eficiência dos compostos utilizados como aditivos de sinterização.

Tabela 3. Densificação pós sinterização das amostras de Al_2O_3 não aditivada e Al_2O_3 aditivada com 4% p/p Nb_2O_5 e 0,5% p/p LiF

Carga		Al_2O_3 não aditivada	Al_2O_3 aditivada
1,0 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,5628 \pm 0,0156$	$3,6995 \pm 0,0253$
31,23 MPa	Densificação (%)	$64,1028 \pm 0,3890$	$92,5349 \pm 0,6335$
1,5 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,5226 \pm 0,0354$	$3,6972 \pm 0,0063$
46,84MPa	Densificação (%)	$63,0959 \pm 0,8858$	$92,4764 \pm 0,1570$
2,0 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,6232 \pm 0,0145$	$3,7557 \pm 0,0091$
62,45 MPa	Densificação (%)	$65,6126 \pm 0,3626$	$93,9385 \pm 0,2284$
2,5 ton	Densidade (g/cm^3)	$2,6056 \pm 0,0108$	$3,6804 \pm 0,0197$
78,07	Densificação (%)	$65,1714 \pm 0,2711$	$92,0558 \pm 0,4925$

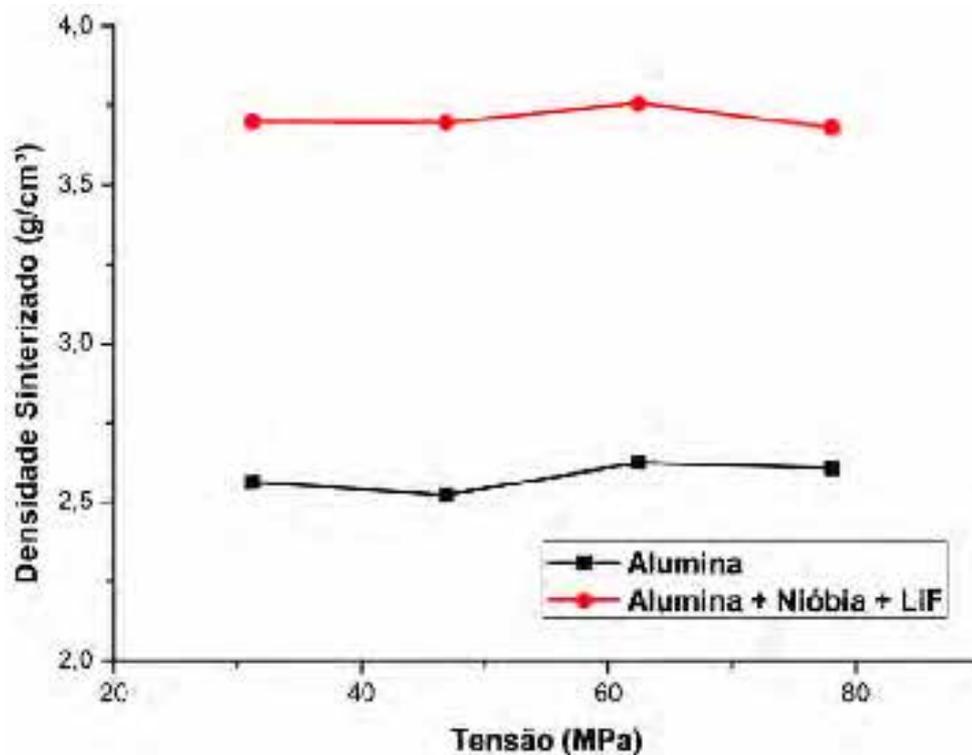


Figura 3. Curvas de densidade aparente das amostras sinterizadas de alumina pura e aditivada.

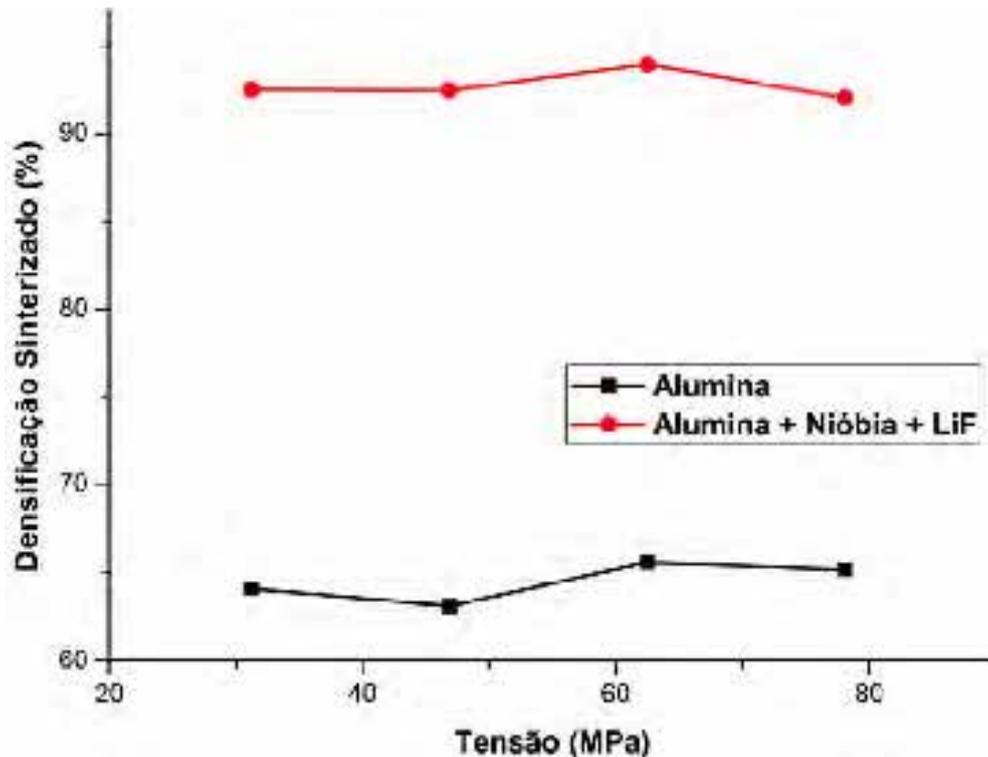


Figura 4. Curvas de densificação das amostras sinterizadas de alumina pura e aditivada.

3.3 Retração Linear

A Tabela 4 mostra os valores de retração linear, e a Figura 5 apresenta a retração linear em função da tensão de compactação. Observou-se retração da ordem de 14 a 15 % nos diâmetros dos corpos cilíndricos, sendo o máximo de retração observado para a carga de 2,0 toneladas. As amostras de alumina não aditivada mostraram retrações da ordem de 3 a 3,7% evidenciando, mais uma vez, que o processo de sinterização a 1400 °C não foi satisfatório.

Tabela 4. Retração linear das amostras de Al_2O_3 não aditivada e Al_2O_3 aditivada com 4% p/p Nb_2O_5 e 0,5% p/p LiF

Carga	Al_2O_3 não aditivada	Al_2O_3 aditivada
1,0 ton (31,23 MPa)	3,4833 ± 0,0850	14,6000 ± 0,0612
1,5 ton (46,84 MPa)	3,2333 ± 0,0624	14,9375 ± 0,0415
2,0 ton (62,45 MPa)	3,6667 ± 0,0850	15,0167 ± 0,1312
2,5 ton (78,07 MPa)	3,1667 ± 0,0236	14,075 ± 0,0559

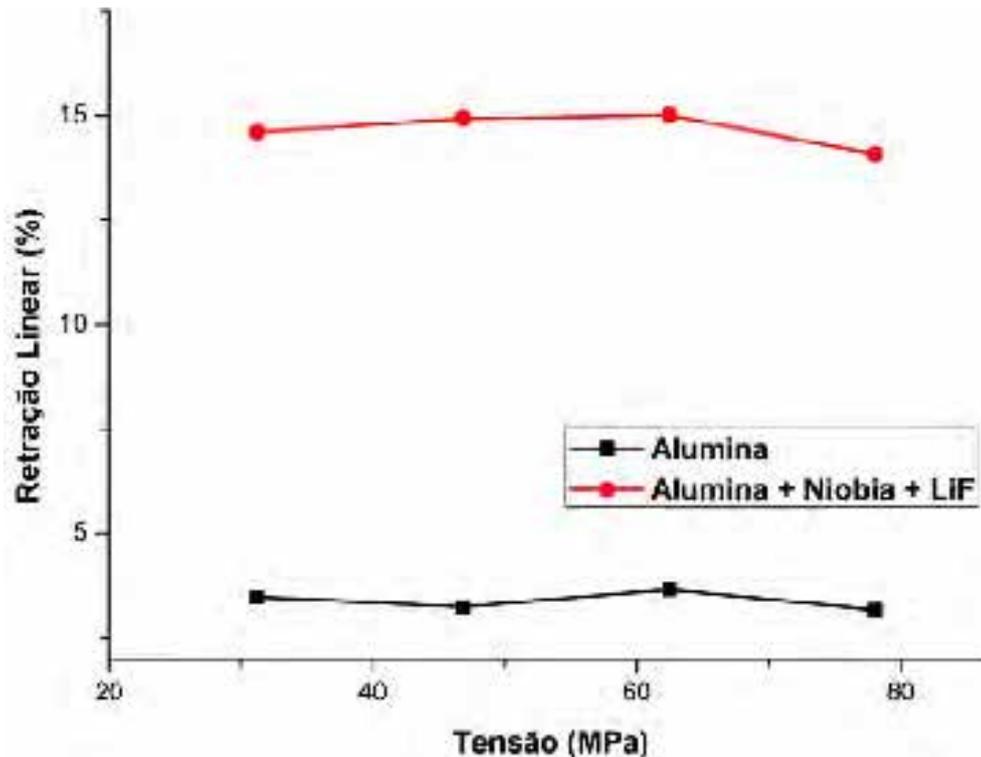


Figura 5. Curvas de retração linear devido a sinterização das amostras de alumina pura e aditivada.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 6 mostra os resultados da análise MEV-FEG das amostras fraturadas de alumina não aditivada sendo: (a, b) compactadas a 1,0 tonelada, (c, d) a 1,5 toneladas, (e, f) a 2,0 toneladas e (g, h) a 2,5 toneladas. Observou-se uma microestrutura porosa, de grãos facetados, não sendo possível identificar visualmente diferença de nível de porosidade entre as amostras. Esse resultado corrobora com o resultado de que a sinterização das amostras não aditivadas foi pobre devido à baixa temperatura, levando à baixa densificação, baixa retração linear e alta porosidade. Devido a variação de densificação com a tensão ter sido apenas ligeira, é esperado que as amostras possuam morfologias visualmente semelhantes.

A Figura 7 mostra os resultados da análise MEV-FEG em seções transversais das amostras de alumina aditivada fraturadas, sendo: (a, b) compactadas a 1,0 tonelada, (c, d) a 1,5 toneladas, (e, f) a 2,0 toneladas e (g, h) a 2,5 toneladas. Observou-se uma microestrutura menos porosa quando comparada à de alumina não aditivada, com grãos arredondados e lenticulares, conforme reportado na literatura [2]. Além da porosidade ter sido inferior nas amostras de alumina aditivada, as micrografias mostram que houve também crescimento de grão. Não foi possível identificar visualmente diferença de nível de porosidade entre as amostras para diferentes tensões de compactação. Devido à variação de densificação com a tensão aplicada ter sido apenas ligeira, é esperado que as amostras apresentem morfologias visualmente semelhantes como de fato ocorreu.

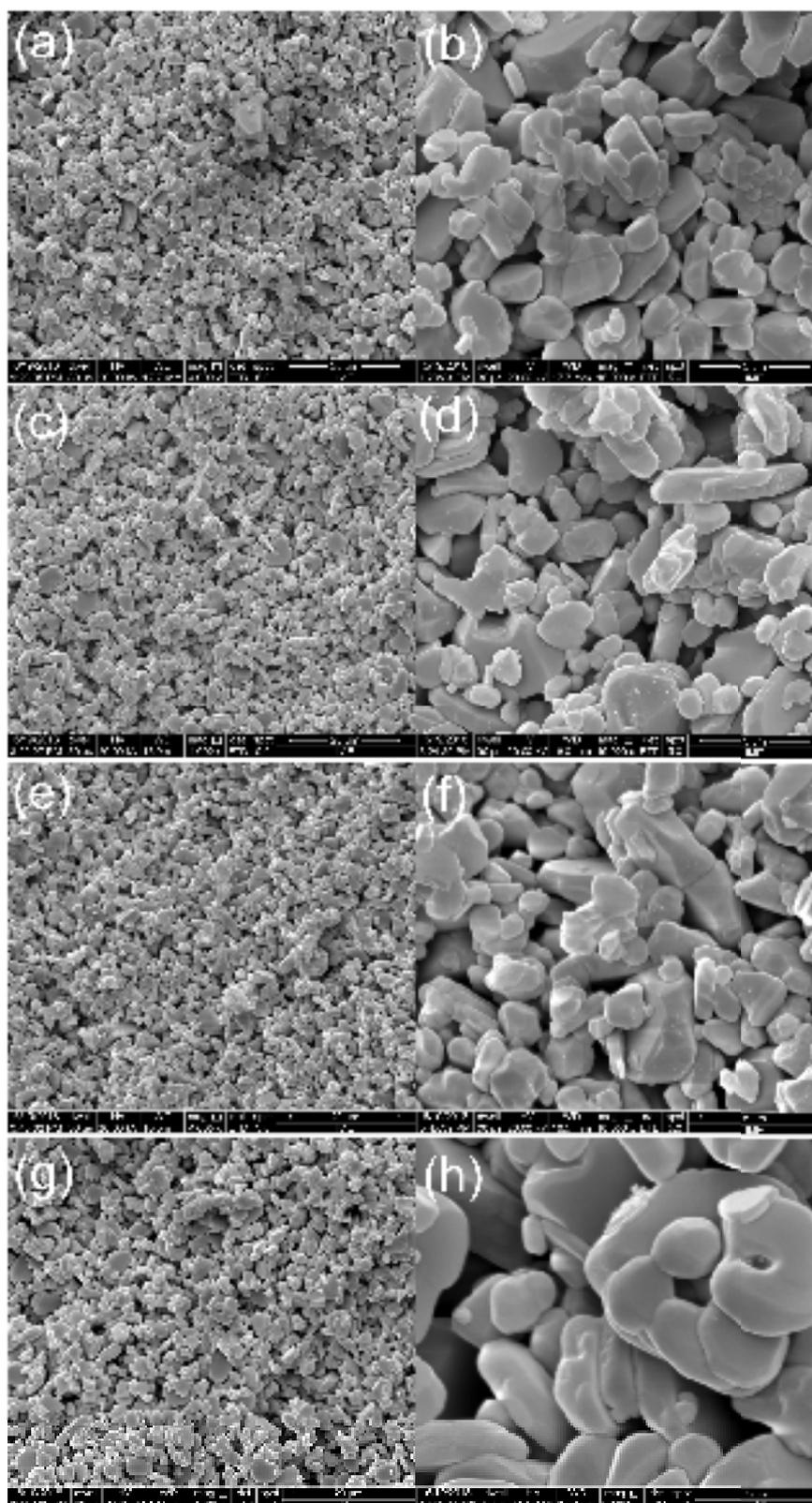


Figura 6. Análise MEV-FEG das amostras de alumina não aditivadas, prensadas com as seguintes cargas de compactação: de 1,0 tonelada, (a, b); 1,5 toneladas, (c, d); 2,0 toneladas (e, f); 2,5 toneladas (g, h).

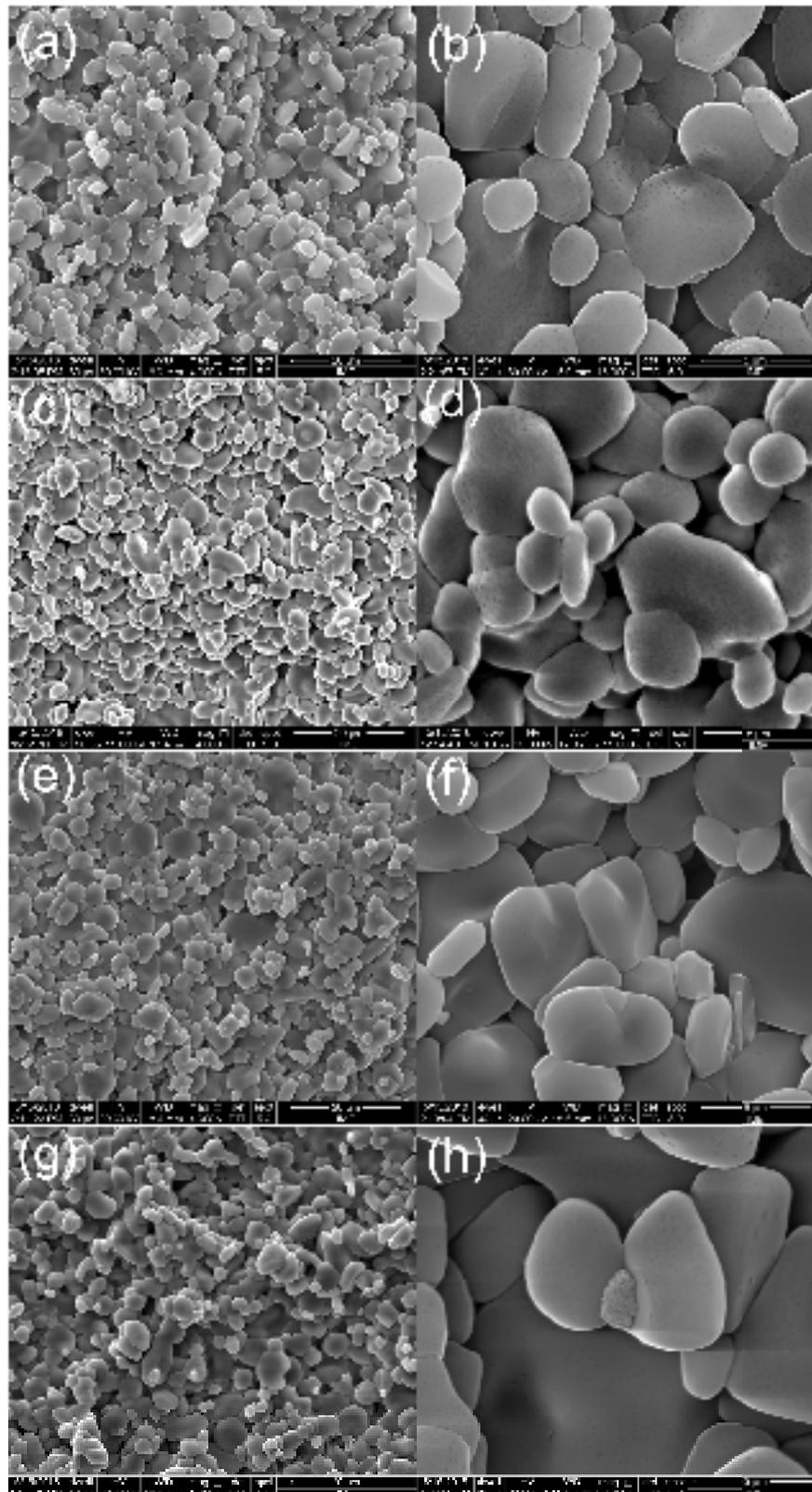


Figura 7. Análise MEV-FEG das amostras de alumina aditivadas, prensadas com as seguintes cargas de compactação: de 1,0 tonelada, (a, b); 1,5 toneladas, (c, d); 2,0 toneladas (e, f); 2,5 toneladas (g, h).

3 CONCLUSÃO

As curvas de compactação, a retração linear e a densificação foram obtidas para cargas de compactação de 1.0, 1.5, 2.0 e 2.5 toneladas em amostras de alumina pura e alumina aditivada com 4% p/p de Nb₂O₅ e 0,5% p/p de LiF, sendo possível concluir:

- a) O sistema de alumina aditivada apresentou valores de densificação e consequentemente retração linear muito superiores ao observados para a alumina pura, para todas as condições;
- b) A variação da tensão de compactação afetou ligeiramente a densificação em ambos os sistemas, sendo observado um máximo para 2,0 toneladas;
- c) A temperatura de 1400°C não foi suficiente para a sinterização da amostra de alumina não aditivada, para todas as condições de prensagem;
- d) A temperatura de 1400°C promoveu densificação e crescimento de grãos nas amostras de alumina aditivada, evidenciando a eficiência dos aditivos na redução da temperatura de sinterização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IME pelos recursos utilizados para a realização deste trabalho, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM pelo fornecimento dos materiais, bem como ao financiamento pelo CNPq, CAPES e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- 1 J. L. Santos, R. L. S. B. Marçal, P. R. R. Jesus, A. V. Gomes, E. P. Lima, S. N. Monteiro, J. B. de Campos, and L. H. L. Louro, "Effect of LiF as sintering agent on the densification and phase formation in Al₂O₃-4 wt pct Nb₂O₅ ceramic compound," Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 48, no. 10, pp. 4432–4440, Oct 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4271-y>
- 2 P. R. R. D. JESUS, "Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia," Master's thesis, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- 3 W. TRINDADE, "Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia," Ph.D. dissertation, Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- 4 Y.-F. Hsu, S.-F. Wang, Y.-R. Wang, and S.-C. Chen, "Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina," Ceramics International, vol. 34, no. 5, pp. 1183 – 1187, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884207000442>
- 5 A. S. Rocha, A. M. da S. Forrester, E. R. Lachter, E. F. Sousa-Aguiar, and A. C. Faro, "Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production," Catalysis Today, vol. 192, no. 1, pp. 104 – 111, 2012, the 7th International Symposium on Group Five Elements. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112001927>
- 6 W. ACCHAR, "Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia" Master's thesis, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 1985.