

ADIÇÃO DE NIÓBIA EM ALUMINA E SEU EFEITO NA MICROESTRUTURA DO SINTERIZADO

L. B. Gomes (1,2)*; M. M. O. Lima (1); A. S. Pereira (2); C. P. Bergmann (1)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos. Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190, Porto Alegre - RS.

*lucas.gomes@ufrgs.br

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Av. Bento Gonçalves, 9500 – Prédio 43133 – sala 105. CEP: 91501-970, Porto Alegre – RS.

RESUMO

Neste trabalho, nióbia foi utilizada como aditivo de sinterização de alumina em concentrações mássicas de 0,15; 0,5; 2 e 4%. Os pós, após homogeneização, foram prensados uniaxialmente (200 MPa) em forma de pastilhas cerâmicas com 10 mm de diâmetro. As peças a verde foram sinterizadas em temperaturas de 1400, 1500 e 1600°C durante 60 min a uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹. Após a sinterização, as peças foram submetidas a polimento utilizando-se pastas diamantadas com diferentes granulometrias. A microestrutura das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as fases cristalinas determinadas por Difração de Raios X (DRX). Os resultados indicam que a nióbia, ao reagir com a alumina, forma o AlNbO₄, através de sinterização por fase líquida. Esta fase localiza-se entre os grãos da alumina. Também foi possível verificar que a adição de nióbia, promove o crescimento dos grãos da alumina atuando como agente de sinterização sendo este efeito maior com o aumento do teor de nióbia utilizada e aumento da temperatura de sinterização.

Palavras-chave: alumina, nióbia, sinterização, microestrutura.

INTRODUÇÃO

A alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos com maior número de aplicações industriais, principalmente quando elevadas resistências mecânicas e refratariedade são requeridas.

No entanto, devido ao seu alto ponto de fusão (2050°C), sua total densificação somente é obtida em temperaturas de sinterização muito elevadas, próximas a 1600°C , o que torna seu processo de produção dispendioso, pelo alto consumo energético envolvido, sendo muito utilizados aditivos de sinterização com a finalidade de reduzir a temperatura de queima e conferir propriedades específicas ao sinterizado (¹⁻³).

Entre os aditivos de sinterização da alumina, destaca-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) ou nióbia, o qual vem sendo utilizado já há alguns anos com o intuito de se obter aluminas altamente densificadas a temperaturas mais baixas e menores tempos de sinterização.

Neste sentido, este trabalho busca verificar o efeito do uso da nióbia em diferentes concentrações de partida e diferentes temperaturas de sinterização na microestrutura do sinterizado obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- i) Al_2O_3 bicalcinada, denominada APC-G, fornecida pela Alcoa Alumínio do Brasil.
- ii) Nb_2O_5 , denominada HP311, fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

A Tabela I apresenta as especificações das matérias-primas, de acordo com informações dos fabricantes.

Tabela I. Especificações das matérias-primas de acordo com informações dos fabricantes.

	Al₂O₃ (APC-G)	Nb₂O₅ (HP311)
Pureza (%)	99,7	98,5
Na₂O (%)	0,1	0,0005
CaO (%)	-	-
Fe₂O₃ (%)	0,028	0,001
SiO₂ (%)	-	0,001
Perda ao Fogo (%)	0,031	0,5

A Tabela II apresenta a composição química das matérias-primas analisadas por fluorescência de raios X (FRX) cujo fechamento dos resultados foi dado em óxidos.

Tabela II. Composição química das matérias-primas por FRX em porcentagem mássica dada em óxidos.

Amostra	Al₂O₃	Nb₂O₅	SiO₂	Fe₂O₃	ZrO₂	Ta₂O₅	CaO	In₂O₃	Ga₂O₃	LOI*	Total
Al₂O₃ (APC-G)	99,35	-	0,29	0,12	0,01	-	0,10	0,05	0,02	0,05	99,99
Nb₂O₅ (HP311)	0,44	98,34	0,26	0,12	0,50	0,20	-	-	-	0,13	99,99

*LOI (Loss on Ignition) = perda ao fogo

A Tabela III apresenta a distribuição granulométrica, determinada por dispersão a *laser* e área superficial específica, determinada pelo método BET das matérias-primas utilizadas.

Tabela III. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica das matérias-primas.

Matéria-prima	D₁₀₍₁₎ (µm)	D₅₀₍₁₎ (µm)	D₉₀₍₁₎ (µm)	D_{médio(1)} (µm)	Área superficial específica⁽²⁾ (m².g⁻¹)
Al₂O₃ (APC-G)	0,6	5	11,5	5,9	3,1
Nb₂O₅ (HP311)	7,4	26,3	46,7	26,9	4,3

⁽¹⁾ CILAS, 1180 LIQUID ⁽²⁾ Quantachrome, NOVA 1000e

Com o intuito de diminuir a diferença entre o tamanho de partícula das matérias-primas, a nióbia foi cominuída por 40 segundos em moinho de recipiente vibratório e incorporada à alumina em frações mássicas de 0,15; 0,5; 2 e 4%. Os pós

foram homogeneizados em etanol P.A. por 30 minutos sob vigorosa agitação em agitador magnético. Após, a suspensão foi seca em estufa a 85°C por 24 horas.

Os pós secos e homogeneizados foram prensados uniaxialmente (200 MPa), sem utilização de ligantes orgânicos em pastilhas de 10 mm de diâmetro. Para cada formulação foram preparadas 10 pastilhas.

As pastilhas a verde foram submetidas a queima em forno tipo mufla, marca Lindberg, modelo LCC256PCPMC. Um cadinho de Al₂O₃ foi colocado sobre as pastilhas, a fim de minimizar o gradiente de temperatura dentro do forno.

As amostras foram queimadas durante 60 min nas temperaturas de 1400, 1500 e 1600°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹ e resfriamento lento dentro do forno.

Caracterização

As análises de difração de raios X (DRX) para a identificação das fases presentes nos sinterizados se deu em um difratômetro Siemens, modelo D-500, equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40 kV e 17,5 mA.

Foi analisado o intervalo de 10 a 80° 2 θ com passo de 0,05°/1s e fendas de divergência de 1° e 1° e anti-espalhamento de 1° e 0,15° e supressor de 5 mm de diâmetro.

A microestrutura das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio marca Zeiss, modelo MA10, operando a 15 kV.

A análise química de determinadas regiões na microestrutura da amostra foi realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (*EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) (Oxford X-ACT).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras contendo 0,15; 0,5; 2 e 4% de nióbia, sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

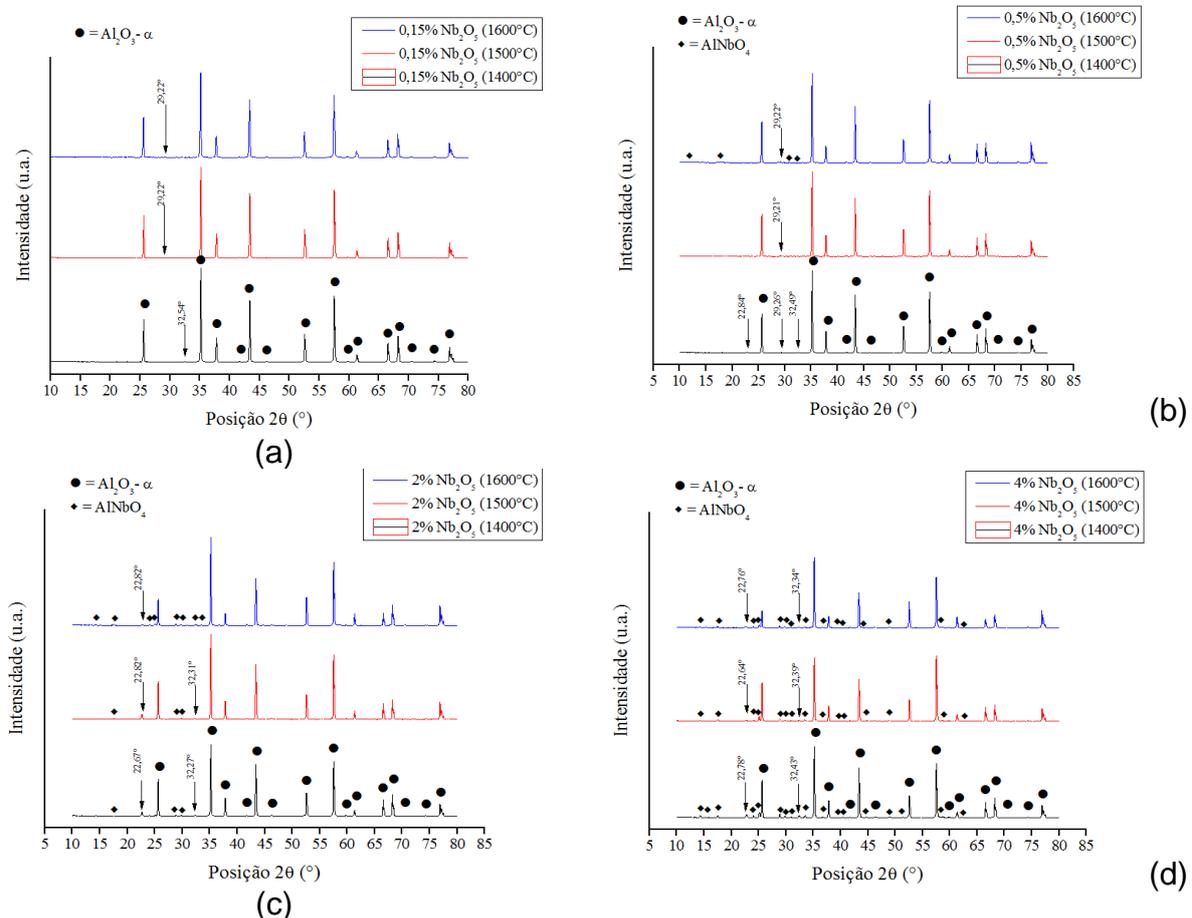


Figura 1. DRX das amostras contendo (a) 0,15; (b) 0,5; (c) 2 e (d) 4% de nióbia, sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

A adição de 0,15% m/m de Nb₂O₅ a Al₂O₃ (Figura 1 (a)) não permitiu a identificação da fase AlNbO₄ (niobato de alumínio), que é prevista para o sistema Al₂O₃-Nb₂O₅ em concentrações de até 72% m/m de Nb₂O₅ conforme relatado por Müller e Nicholson (1962) e Layden (1963) (4,5). A não observação de picos da fase AlNbO₄ na amostra com 0,15% m/m de Nb₂O₅ é consistente com os resultados de Hsu *et al.* (2008) (6), que afirmam que o AlNbO₄ só seria detectado em concentrações acima de 0,5% mol.

Quando 0,5% m/m de Nb₂O₅ foi adicionada à Al₂O₃ (Figura 1 (b)) outros picos foram detectados. Com o tratamento a 1500°C, um pico de baixa intensidade e de origem não identificada foi observado em 2θ = 29,2°. A 1600°C também foi

observado este pico na mesma posição angular, porém, nesta temperatura, também foi possível verificar os primeiros indícios da fase AlNbO_4 .

Com o aumento do teor de Nb_2O_5 em Al_2O_3 passando para 2% m/m (Figura 1 (c)), puderam ser observados indícios da formação do AlNbO_4 para todas as temperaturas de tratamento térmico, sendo mais evidente na temperatura de 1600°C . Também foi verificada a presença de picos de origem não identificada.

Quando 4% m/m de Nb_2O_5 foi adicionada a Al_2O_3 (Figura 1 (d)), a fase AlNbO_4 se fez presente para todas as temperaturas de tratamento térmico, tornando-se seus picos de difração mais pronunciados com o aumento da temperatura. Os resultados, também indicam que a Nb_2O_5 foi totalmente consumida, mesmo na temperatura de processamento mais baixa uma vez que, após os tratamentos térmicos, nenhum vestígio da Nb_2O_5 foi detectado por DRX. Assim como para as demais composições estudadas, picos de baixa intensidade e de origem não identificada foram constatados.

Os picos de origem não identificada estão sendo estudados por outras técnicas e serão explicados em publicações futuras.

A Figura 2 mostra as imagens por MEV dos pós de partida Al_2O_3 (APC-G) e Nb_2O_5 (HP-311).

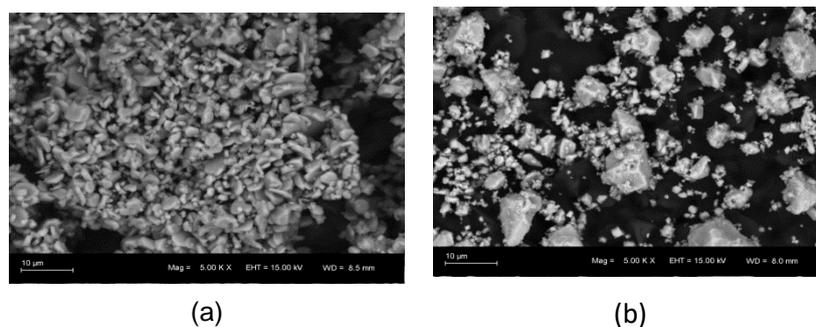


Figura 2. Imagens por MEV dos pós de partida Al_2O_3 (APC-G) (a) e Nb_2O_5 (HP-311) (b) (5000X).

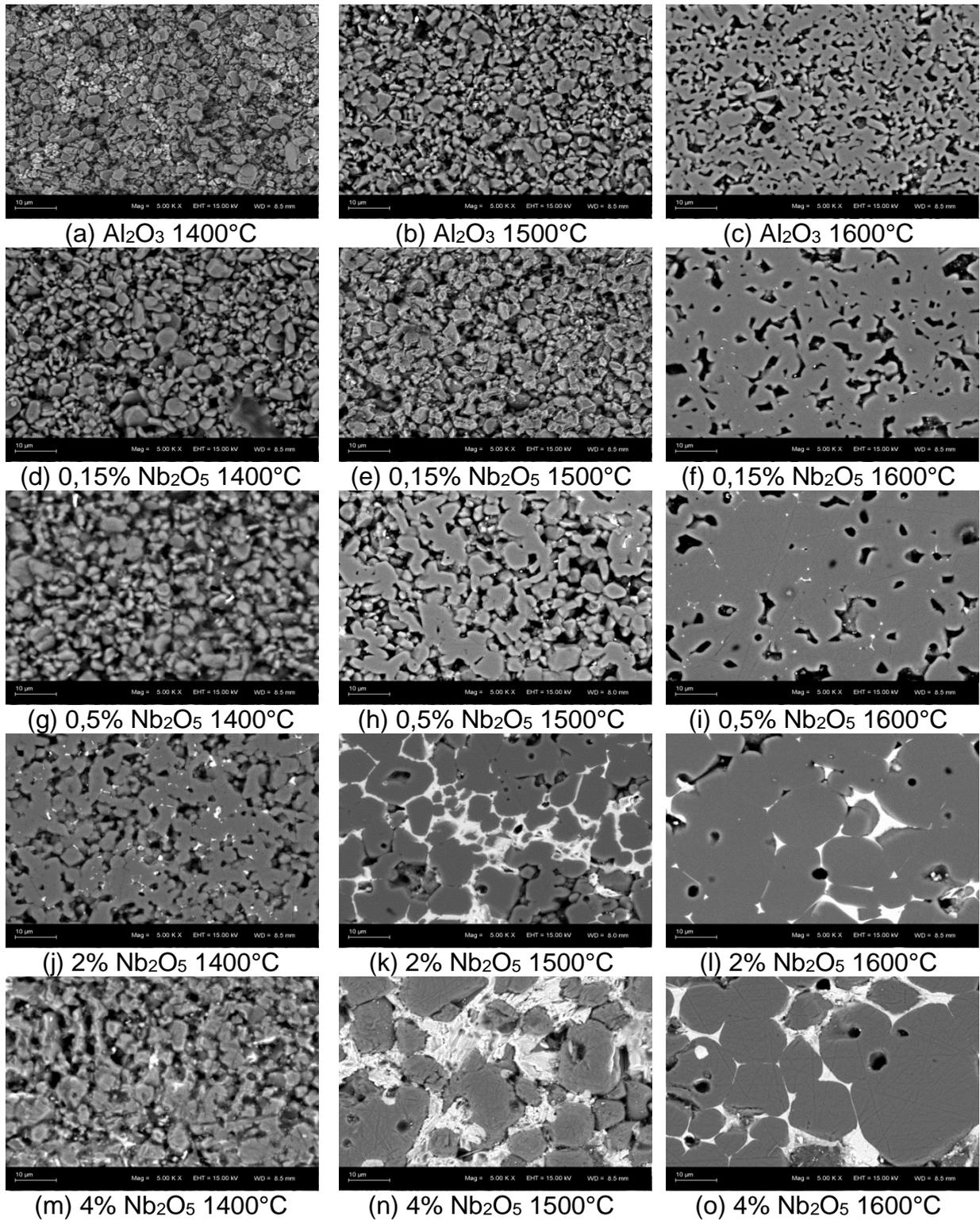


Figura 3. Imagens por MEV das amostras com 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% de Nb_2O_5 tratadas a 1400, 1500 e 1600°C (5000X).

A partir da Figura 3, foi possível verificar que os pós de partida de Al_2O_3 (APC-G) (a) e Nb_2O_5 (HP-311) (b) são constituídos por partículas com formatos e

tamanhos distintos, não homogêneos e aglomerados em blocos, tendo os pós de Al_2O_3 menores tamanho de partícula em comparação aos pós de Nb_2O_5 .

Verificou-se na Figura 3 (c), que as amostras contendo apenas Al_2O_3 foram efetivamente sinterizadas, apresentando empescoçamento de partículas somente a 1600°C . Em temperaturas de 1400°C (a) e 1500°C (b), verificaram-se partículas altamente compactadas, apenas. Este comportamento pode estar relacionado ao tempo do patamar de queima, fixado em 60 min para todas as temperaturas estudadas.

A partir da adição de 0,15% m/m de Nb_2O_5 , observou-se para a amostra sinterizada a 1600°C , Figura 3 (f), a formação de regiões esbranquiçadas entre os grãos da Al_2O_3 .

Quando 0,5% m/m de Nb_2O_5 foi incorporada, também apresentado na Figura 3, foi possível verificar que: a 1400°C (g) já se observou o início da sinterização; a 1500°C (h) foi possível verificar a formação de pescoço e precipitação de fase intergranular; a 1600°C (i) a sinterização já ocorre de forma avançada, com diminuição dos poros e aumento do tamanho de grão. Também se observou a 1600°C , a precipitação de uma segunda fase entre os grãos da Al_2O_3 , associada à fase identificada por DRX como AlNbO_4 .

Quando 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 são incorporadas, respectivamente, foi possível verificar a formação do AlNbO_4 , identificado por DRX, entre os grãos da Al_2O_3 já a partir de 1400°C (j), ou seja, em temperatura abaixo da temperatura do eutético ($1425^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$). Com o aumento da temperatura de sinterização, esta fase parece se espalhar entre os grãos da Al_2O_3 , o que sugere ter um efeito sobre os mecanismos de crescimento de grão. As amostras sinterizadas a 1600°C (l) e (o) possuem grãos visivelmente maiores, quando comparadas a 1400°C (j) e (m) e 1500°C (k) e (n).

Hassan *et al.* (2014) (7) afirmam que o aumento do teor de Nb_2O_5 favorece o crescimento anormal dos grãos da Al_2O_3 .

Hsu *et al.* (2008) (6) também verificaram que há uma diminuição da porosidade aberta, assim como o aumento do crescimento de grão, com o aumento do teor de Nb_2O_5 e uso de temperaturas mais elevadas. Também não encontraram vestígios de fases intergranulares.

A Figura 4 mostra as imagens por MEV e espectros de EDS da amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C .

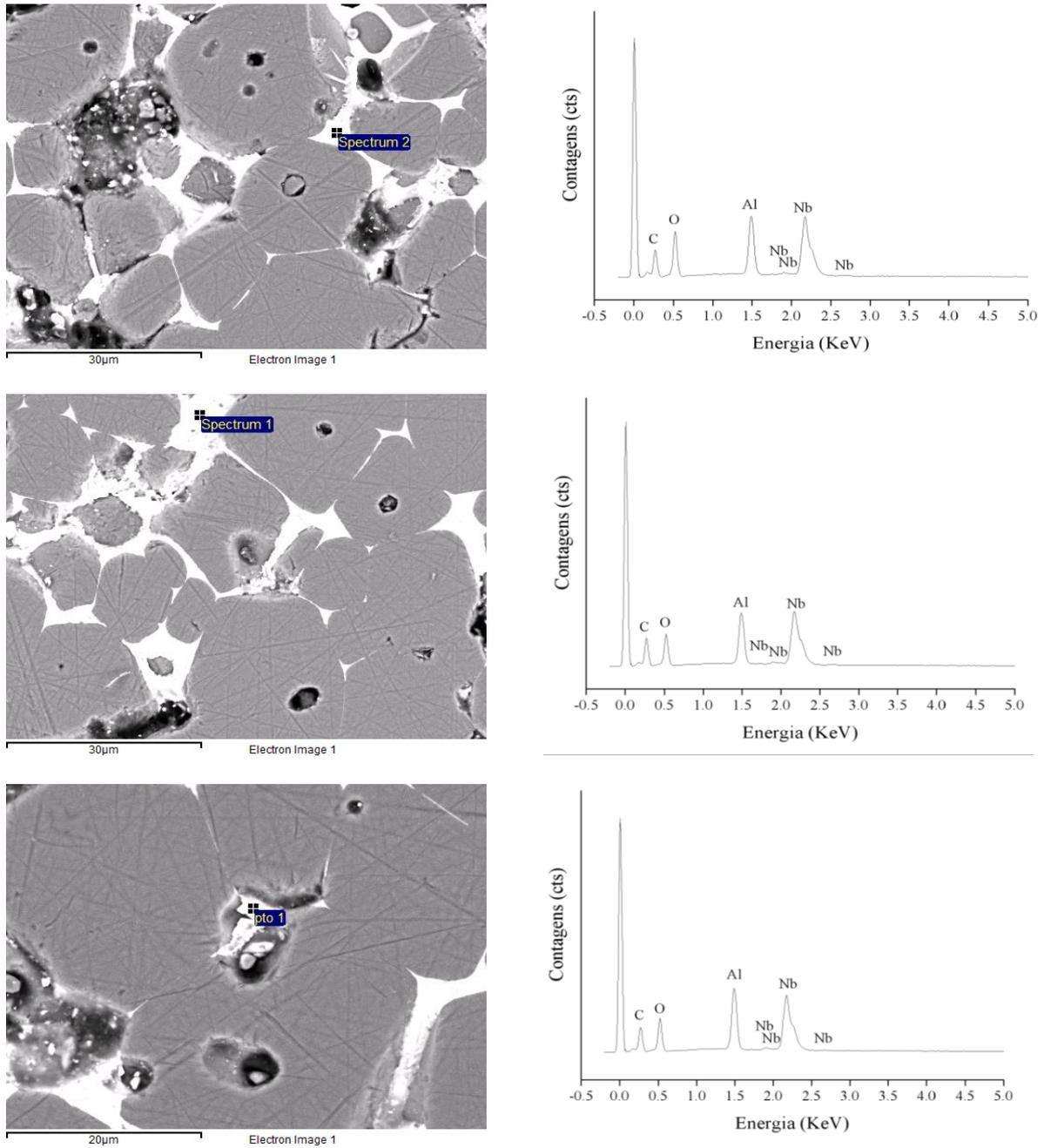


Figura 4. Imagens por MEV e espectros de EDS da amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C.

Com o aumento do teor de Nb_2O_5 incorporado, observou-se um aumento da fase intergranular que, analisada por EDS, apresenta o Al e Nb como elementos em maior concentração, conforme observado na Figura 4.

Posicionando-se o detector por EDS em diferentes regiões de contorno de grão, verificaram-se repetidamente os elementos Al e Nb, confirmando, então, que o AlNbO_4 localiza-se em posições intergranulares.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, verificou-se que a Nb_2O_5 pode ser utilizada como aditivo de sinterização da Al_2O_3 . Observou-se por MEV que a Nb_2O_5 possibilita a sinterização por fase líquida com a Al_2O_3 , formando uma fase intergranular identificada por DRX como AlNbO_4 . Também se verificou que quanto maior o teor de Nb_2O_5 utilizado, mais bem sinterizada se encontrava a amostra (diminuição da porosidade das amostras, aumento do tamanho de grão). Não foram identificados picos da Nb_2O_5 após sinterização, indicando que toda a Nb_2O_5 foi consumida no processo. Foram detectados picos de uma fase de origem não identificada, que estão sendo estudados por outros métodos para serem explicados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Alcoa Alumínio do Brasil e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

1. ACCHAR, W. Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia. 1985. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro.
2. HSU, Y. Influence of Nb_2O_5 additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. Mater. Sci. Eng., v.399, p.232–237, 2005.
3. FARD, F. G.; MAZAHARI, M.; AMINZARE, M.; EBADZADEH, T. Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods. J. Eur. Ceram. Soc., v.31, p.2593–2599, 2011.

4. MÜLLER, E. K. e NICHOLSON, B. J. Concerning the phase diagram and dielectric behavior of the oxide system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. J. Am. Ceram. Soc., v.45, p.250–251, 1962.
5. LAYDEN, G.K. The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. J. Am. Ceram. Soc., v.46, p.506, 1963.
6. HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. Ceram. Int., v.34, p.1183–1187, 2008.
7. HASSAN, A. M.; AWAAD, M.; BONDIOLI, F.; NAGA, S. M. Densification behavior and mechanical properties of niobium-oxide-doped alumina ceramics. J. Cer. Sci. and Tech., v.5, p.51 – 56, 2014.

ADDITION OF NIOBIA IN ALUMINA AND ITS EFFECTS AT ITS SINTERED MICROSTRUCTURE

ABSTRACT

In this work, niobia was used as sintering additive of alumina in concentrations of 0.15, 0.5, 2 and 4 wt%. Homogenized powders was uniaxially pressed (200MPa) forming ceramic pellets with 10 mm diameter. The green bodies were sintered at 1400, 1500 and 1600°C for 60 minutes using a heating rate of 2,5°C.min⁻¹. After sintering, the specimens were polished using diamond paste with different particle sizes. The specimen's microstructure was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and crystalline phases were determined by X-ray Diffraction (XRD). Results indicate that when niobia and alumina react they form AlNbO_4 by liquid phase sintering. This phase is located among alumina grain. It was also verified that niobia addition promotes grain growth, acting as sintering agent, and this effect grows as niobia content and sintering temperature increase.

Keywords: alumina, niobia, sintering, microstructure.