

# Estudo da densificação da alumina com adição de nióbia e fluoreto de lítio com variação do tempo de sinterização

Afonso P Morais, Ytalo B Martins, Bruno E O Carvalho, Gabriel D V Furtuoso, Guilherme V Scheeren, Jheison L Santos, Pedro H A Costa, Vinícius D Jorge, Alaelson V Gomes  
Instituto Militar de Engenharia  
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270  
Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

**RESUMO:** O presente estudo teve por objetivo principal produzir um cerâmico composto de alumina, nióbia e fluoreto de lítio de forma a otimizar o uso do forno na etapa de sinterização. Para isso, ponderou-se a respeito da necessidade ou não de utilização do patamar de 1000°C utilizado em estudos anteriores. Além disso, buscou-se diminuir a temperatura de sinterização, assim como o tempo de permanência em tais temperaturas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processamento cerâmico, Sinterização, Alumina, Densificação, Aditivos.

**ABSTRACT:** The main objective of this study was to produce a ceramic composed of alumina, niobia and lithium fluoride in order to optimize the use of the furnace in the sintering stage. For this, we pondered on the necessity or not of using the plateau of 1000°C used in previous studies. In addition, it was sought to reduce sintering temperature, as well as the residence time at such temperatures.

**KEYWORDS:** Ceramic processing, Sintering, Alumina, Densification, Additions.

## 1. INTRODUÇÃO

Cerâmicos são materiais inorgânicos, com ligações predominantemente iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos [1], [2], [12]. Eles se dividem em dois tipos: os tradicionais e os avançados. A diferença é que os cerâmicos avançados são produzidos com foco em obter uma propriedade melhor, seja ela mecânica, térmica, elétrica, magnética ou óptica.

No processamento cerâmico da alumina, o uso de pequenas concentrações de aditivos é um fator de grande relevância para o controle da sua microestrutura [5], [6], e consequentemente para suas propriedades. Neste trabalho foi usado o óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ).

Na adição de  $Nb_2O_5$ , há uma redução na temperatura de sinterização da alumina devido a ativação da sinterização em presença de fase líquida. Nota-se ainda um aumento significativo da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e da concentração de aditivo, bem como o crescimento de grão da alumina [5], [10], [13].

Trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME, mostraram que a adição de 4% em peso de nióbia à alumina, possibilitou reduzir a temperatura de sinterização da alumina não aditivada de 1600°C para 1450°C quando aditivada [5]. Posteriormente, JESUS [7] experimentou adicionar pequenas frações em peso de 1%, 2% e 3% de fluoreto de lítio à composição 96% ( $Al_2O_3$ ) + 4% ( $Nb_2O_5$ ), conseguindo reduzir ainda mais a temperatura de sinterização para 1350°C com 1% em peso de  $LiF$ . Este trabalho sinalizou um bom comportamento de sinterização da alumina, embora não houvesse ainda otimizado a concentração da adição de  $LiF$ . Depois, JHEISON[8] buscou refinar o estudo de JESUS [7] para as concentrações de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5% de  $LiFe$  constatou que a melhor porcentagem era de 0,5%.

Neste trabalho, buscou-se retirar o patamar de 1000°C e reduzir ainda mais a temperatura de sinterização. Para isso, usou-se a porcentagem ótima de 0,5% de  $LiF$ , de acordo com JHEISON[8], no sistema cerâmico 96% ( $Al_2O_3$ ) + 4% ( $Nb_2O_5$ ), para investigar a sinterização nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. Avaliou-se os resultados de densificação para cada temperatura e observou-se uma diferença de densificação relevante entre as temperaturas.

## 2. METODOLOGIA

Preparou-se inicialmente uma mistura composta, em peso, por 94,53% de alumina, 3,94% de nióbia e 1,53% de PEG (polietilenoglicol), de modo que, após a evaporação desse último, se obtivesse 4% de nióbia em peso. Tal composição apresentou os melhores desempenhos nos testes balísticos de trabalhos anteriores [2], [5], [13].

## 2.1 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Inicialmente, foi realizada a pesagem na balança digital AG 200, marca Gehaka, com precisão de 0,1 mg, para se obter as proporções desejadas na mistura.

Como ligante, foi utilizado o PEG, que foi aquecido até 70°C e então dissolvido em água ultra pura em um béquer antes de ser adicionado à mistura. Esse procedimento foi realizado para potencializar as propriedades do ligante [5].

A fim de conferir uma boa homogeneização dos pós e do ligante numa moagem em meio líquido, adicionou-se água ultra pura. Foi utilizado o moinho MA 500, da marca Marconi, com bolas de tamanhos variados. O processo de cominuição e homogeneização da mistura teve duração de 8 horas. A parte interna do jarro do moinho utilizado foi revestida de alumina, o que preveniu uma possível adição de novos materiais.

Em seguida, efetuou-se a secagem do pó úmido em uma estufa da marca ELKA na temperatura de 70°C por 48h. A mistura seca dos pós foi macerada e desaglomerada em gral e pistilo cerâmicos. Após isso, peneirou-se a mistura com uma peneira DIN 4188 de abertura de 0,250 mm, com o auxílio de um agitador de peneiras da marca GF modelo TWB.

Após a preparação da mistura inicial de referência, adicionou-se 0,5% em peso de fluoreto de lítio. Para isso, foram reproduzidas as mesmas etapas de processamento realizadas para a obtenção da mistura inicial.

A próxima etapa foi a prensagem uniaxial a frio, onde ocorreu a conformação mecânica dos pós e a produção do corpo verde. Uma matriz de 20 mm de diâmetro interno foi utilizada para a obtenção dos 15 corpos de prova, cada um com 5 gramas de pó cerâmico, para o estudo do comportamento de sinterização, através das medidas de densidade e do percentual de densificação. Para prensagem das matrizes foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de 30 toneladas da marca SKAY. Inicialmente, aplicou-se uma pré-carga, de 15 MPa, para deixar a camisa fluante suspensa. Em seguida, aumentou-se gradativamente a carga aplicada, até obter uma pressão total de 50 MPa, pressão utilizada por GOMES[5] e que apresentou bons resultados, e na região de segurança do valor de pressão otimizado por TRINDADE [13], de 60 MPa, para prevenir introdução de defeitos.

A sinterização das amostras foi feita num forno modelo LF0914 da marca Jung. A fim de otimizar os resultados de JHEISON[8], seguiu-se a rota de sinterização conforme a Figura 1, com as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento de 25°C até 158°C à taxa de 1°C/min;
- 2) Patamar de aquecimento de 158°C por 1h;
- 3) Aquecimento de 158°C até 375°C à taxa de 1°C/min;
- 4) Aquecimento de 375°C até 1000°C à taxa de 8°C/min;
- 5) Aquecimento de 1000°C até a temperatura final de sinterização (1200°C; 1250°C; ou 1300°C) à taxa de 3°C/min;
- 6) Patamar de sinterização à temperatura de 1200°C, 1250°C, ou 1300°C, por 1h.

7) Resfriamento à taxa de 3°C/min até 700°C, quando o forno foi desligado e resfriado pela própria inércia térmica do forno.

Neste trabalho, foi removido o patamar a 1000°C por 1h presente no estudo de JHEISON [8] e reduzido o patamar de sinterização de 3h para 1h, reduzindo a duração do processo de sinterização.

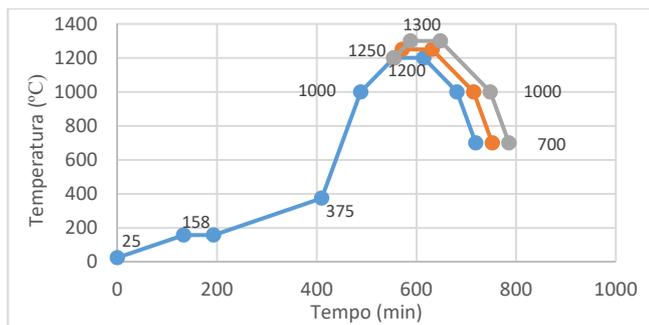


Figura 1: Ciclo térmico da sinterização das amostras

## 2.2. DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS

A densidade teórica dos corpos sinterizados foi calculada com base na regra das misturas, através dos valores teóricos de densidade conhecidos para a alumina (3,98 g/cm<sup>3</sup>), a nióbia (4,60 g/cm<sup>3</sup>) e o fluoreto de lítio (2,64 g/cm<sup>3</sup>). Assim, foi obtido o valor de 3,998 g/cm<sup>3</sup> para a densidade teórica ( $\rho_{teo}$ ) da composição 99,5% (96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) + 0,50% LiF.

Após a sinterização, as amostras foram submetidas ao ensaio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220 [9], com o intuito de calcular a densidade aparente e então a densificação com base na densidade teórica.

O ensaio foi realizado fervendo as amostras em água pura por uma hora, com o objetivo de remover o ar e as impurezas dos poros. Em seguida, cada amostra, suspensa por um suporte, foi imersa em água destilada, permitindo aferir a massa imersa ( $m_i$ ). Então, com o auxílio de um pano úmido para retirar o excesso de água da superfície dos corpos de prova, obteve-se a massa úmida ( $m_u$ ). Por último, a massa seca ( $m_s$ ) foi obtida após as amostras permanecerem durante uma hora na estufa de secagem da marca ELKA.

A densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e a densificação ( $dens_{\%}$ ) foram calculadas conforme as equações 1 e 2, em que  $\rho_{liq}$  corresponde à densidade da água utilizada no ensaio, considerada como 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{liq} \quad (1)$$

$$dens_{\%} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teo}} \times 100\% \quad (2)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tab. 1 apresenta valores de densidade e densificação médias dos três grupos de amostras submetidos a temperaturas de sinterização diferentes. Os valores de densificação representam o percentual da densidade aparente em relação à densidade teórica, calculada pela regra da mistura.

Tabela 1: Resultados experimentais

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densificação média (%)
Grupo A (1300°C)	3,56 ± 0,01	88,96 ± 0,34
Grupo B (1250°C)	3,35 ± 0,01	83,74 ± 0,11
Grupo C (1200°C)	3,280 ± 0,01	81,94 ± 0,26

Em trabalhos anteriores, a escolha do patamar de 1 hora em 1000°C foi feita para garantir a fusão de todo o LiF, que tem ponto de fusão na ordem de 850°C [3], porém a retirada desse patamar não alterou efetivamente o resultado da sinterização das amostras. Foi verificado que há formação de LiNbO<sub>3</sub> em temperaturas inferiores à fusão do LiF [11].

A identificação, por difração de raios-x, da fase niobato de lítio (LiNbO<sub>3</sub>) em amostras sinterizadas a 1300°C [8], indica que não há necessidade do patamar de 1000°C.

Na Fig. 2 pode-se ver a evolução da densificação com a temperatura. Observa-se o aumento da densificação quando a temperatura de sinterização é elevada de 1250°C para 1300°C de forma expressiva se comparado com a alteração de 1200°C para 1250°C. A existência da fase niobato de lítio (LiNbO<sub>3</sub>) sugere uma explicação para tal comportamento, pois a fusão do LiNbO<sub>3</sub> ocorre entre 1250°C e 1300°C, o que faz surgir, durante a sinterização do grupo A de amostras, uma fase líquida. Essa fase ajuda a aumentar a densificação, porque eleva as taxas de difusão, proporcionando uma sinterização mais rápida em temperaturas menores [4], [13]. Então, devido à presença de fase líquida no processo de sinterização, que é termicamente ativado, explica-se como foram obtidos os valores de densificação significativos para as amostras do grupo A, mesmo diminuindo o último patamar, a 1300°C, em 2 horas.

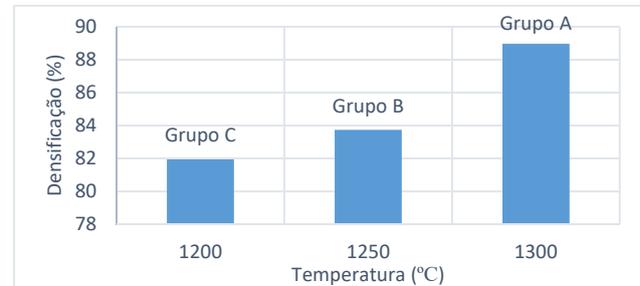


Figura 2: Densificação de cada grupo de amostras

## 4. CONCLUSÃO

Como este cerâmico foi sinterizado à temperatura de 1300°C pelo tempo de 1 hora e foi removido o patamar de 1000°C – que durava 1 hora –, reduziu-se em 3 horas o processo. Além disso, foi obtido o valor de 89% para a densificação a 1300°C, resultado inédito para os materiais utilizados. Esses fatores geram uma série de benefícios: redução do tempo total do processo, podendo o pesquisador obter suas amostras mais rapidamente; redução de consumo de energia, já que o forno permanece menos tempo aquecido sob elevadas temperaturas, diminuindo os custos do processo; aumento da vida útil do forno e de suas resistências, pois não é necessário submetê-lo a temperaturas ainda mais elevadas que 1300°C e permanecer próximo da sua temperatura máxima de operação.

Além disso, não há necessidade da aquisição de fornos que alcancem temperaturas superiores a 1400°C, temperatura máxima do forno utilizado no experimento, para ser obtida elevada densificação do material cerâmico.

## REFERÊNCIAS

- [1] CALLISTER, W.D.; RETHWISH, D.G. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. 8th edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 2012.
- [2] CHAGAS, C.F.M. *Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- [3] DOUGLAS, T. B.; DEVER, J. L. J. *Am. Chem. Soc.*, 76 (19), p.4826, 1954.
- [4] GERMAN RANDALL M., SURJI, P., PARK, S.J., *Review: liquid phase*. Sintering J Mater Sci, v 44; p. 1–39, 2009.
- [5] GOMES, A.V., *Comportamento Balístico de Alumina com Adição de Nióbia e Variação da Geometria do Alvo*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [6] HSU, YUNG-FU, et al. 2008. *Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina*. *Ceramics International*. 2008, Vol. 34, pp. 1183-1187.
- [7] JESUS, P.R.R. *Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [8] JHEISON, L.S. *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, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [9] NBR 6220. *Material refratário denso – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida*. ABNT, 2ª edição, 2011.
- [10] TRINDADE, W.; GOMES, A. V.; LOURO, L.H.L. *Elaboração de uma Nova Rota de Eliminação de Ligante da Cerâmica De Alumina*. *Revista Militar de Ciência & Tecnologia* / 4º Trimestre, pp. 71-79, 2014.
- [11] LIU, M., XUE, D., LUO, C. *Wet chemical synthesis of pure LiNbO<sub>3</sub> powders from simple niobium oxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 426, p. 118-122. 2006.
- [12] RIEDEL, R., IONESCU, E., e CHEN, W. *Modern trends in advance ceramics*. *Ceramics science and technology*. Vol. 1, 2008.
- [13] TRINDADE, W. *Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.