

Densificação de Cerâmicas de Alumina com Adição de Titanato de Neodímio

(Densification of Alumina Ceramics with Neodymium Titanate Additons)

P. C. M. Silva¹; F. M. S. Carvalho², C. C. Guedes-Silva¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP)
Avenida Lineu Prestes, 2242, Butantã, CEP 05508-000, SP.

² Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP)
Rua do Lago, 562, Butantã, CEP 0558-000, SP.
paula.cmendes@usp.br

Resumo

Muitos aditivos podem ser incorporados à alumina atuando como segunda fase de reforço, com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas. Como óxidos piezoelétricos tendem a aumentar a tenacidade à fratura de materiais frágeis devido ao mecanismo por troca de domínio, esse trabalho visa avaliar o efeito de adições de $Nd_2Ti_2O_7$ na densificação de cerâmicas de alumina. Assim, amostras de alumina contendo 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 e 12,5% em massa de $Nd_2Ti_2O_7$ foram preparadas por meio de mistura de pós, seguida de sinterização a 1500, 1550 e 1600°C, por 1 hora, ao ar. Após a sinterização, a densidade e porosidade aparentes das amostras foram determinadas pelo método de Arquimedes. Todas as composições atingiram valores superiores a 95% da densidade teórica e porosidade aparente menor que 1%. Observando que maiores teores de $Nd_2Ti_2O_7$ e menores temperaturas de sinterização favoreceram a densificação da alumina.

Palavras chave: alumina, $Nd_2Ti_2O_7$, sinterização, densidade.

Abstract

Many additives can be incorporated into alumina, acting as a secondary phase, in order to improve its mechanical properties. As piezoelectric oxides tend to increase the fracture toughness of fragile materials due to domain switching mechanism, this work aims to evaluate the effect of $Nd_2Ti_2O_7$ additions on the densification of alumina ceramics. Alumina ceramics containing 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 and 12.5 wt.% of $Nd_2Ti_2O_7$ were prepared by ball-milling, followed by sintering at 1500, 1550 and 1600°C, for 1 hour, in air atmosphere. After sintering, the bulk density and apparent porosity of the samples were determined by Archimede's methods. The results showed that all compositions reached density values greater than 95% of the theoretical density and apparent porosity less than 1%. Higher levels of $Nd_2Ti_2O_7$ and lower sintering temperatures favored the alumina densification, with the highest bulk density value (97,43%) achieved by the sample containing 12,5 wt.% $Nd_2Ti_2O_7$ and sintered at 1500°C for 1 hour.

Keywords: alumina, $Nd_2Ti_2O_7$, sintering, density.

INTRODUÇÃO

O óxido de alumínio (Al_2O_3) apresenta características bastante favoráveis a aplicações industriais, como seu alto módulo de Young, alta dureza, estabilidade química e térmica, resistência ao desgaste e à corrosão em altas temperaturas, utilizado industrialmente como abrasivo, catalizador, refratário, e também na biomedicina na manufatura de próteses ósseas.[1,2,3]

Cerâmicas de alumina apresentam sob ação de uma carga, comportamento frágil com tendência a falhas catastróficas, reduzindo suas aplicações significativamente. Visando melhoria de suas propriedades mecânicas e controle da densificação, uma segunda fase pode ser incorporada à alumina, formando um compósito cerâmico com matriz de alumina [1,3], alguns exemplos: carbetos, zircônia, titanatos, terras raras, e nanotubos. Maji & Choubey estudaram cerâmicas de alumina contendo zircônia. Composições contendo 10, 15, 20, 25 e 30, foram sinterizadas a vácuo, em temperaturas entre 1350 e 1650°C/2h, obtendo valores abaixo de 6,7 MPa.m^{1/2} para tenacidade à fratura, e acima de 12,95 GPa, para dureza.[4] Bian et al também estudaram nanoestruturas de alumina-titânia, com 13% (em massa) de TiO_2 , onde os pó foi prensado e sinterizado, por micro-ondas a 1250°C/10min, obtendo 3,64 e 4,11 MPa.m^{1/2} para tenacidade à fratura.[5]

A adição do titanato de neodímio em cerâmicas de alumina vem sendo investigada e tem gerado bons resultados na densificação e tenacidade à fratura da alumina. Yang & Chen atingiu valor para tenacidade à fratura de 6,7 MPa.m^{1/2}, para cerâmicas de alumina contendo 0,03% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. [1] Zhan et al. sinterizou alumina com adição de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ por feixe de plasma, obtendo valores de densidade relativa de 99,5% com 14% (em volume) a 1150°C/3min.[6] em outro trabalho obteve valores de densidade relativa utilizando alumina- γ com 9% (em volume) a 1050°C/5min, de 99,0%, e 98,2% para alumina- α com 9% (em volume) a 1100°C/3min.[7] Wang et al. obtiveram valores de densidade teórica de 99,4% para monólito de alumina e 99,6% para o compósito de alumina com $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, obtido através de prensagem a quente, a 1430 e 1550°C por 1 hora a 12 MPa.[8] Dessa forma o objetivo desse trabalho é avaliar a influência de diferentes teores de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ na densificação de cerâmicas de alumina, utilizando o método de sinterização convencional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, titanato de neodímio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) foi sintetizado por reação em estado sólido a partir dos óxidos de titânio e neodímio. Tais reagentes foram moídos em moinho de bolas, com álcool isopropílico, por 24 horas, obedecendo a estequiometria. A mistura foi calcinada a 1425°C por 6 horas, e em seguida o pó foi desaglomerado em almofariz.

Após a obtenção de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, óxido de alumínio foi misturado com $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas composições, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 e 12,5% (em massa) e para comparação, foi preparada uma

composição de referência contendo 1000 ppm de MgO (Tabela 1). Para obtenção das amostras, os pós foram moídos em moinho de bolas por 24 horas utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após secos em rotoevaporador e desaglomerados em almofariz de ágata, os pós foram compactados na forma de pastilhas por meio de prensagem uniaxial (50MPa) e isostática a frio (200MPa) que, em seguida, foram sinterizadas a 1500, 1550 e 1600°C, por 1 hora, ao ar.

Tabela 1: Composições contendo Al₂O₃, Nd₂Ti₂O₇ e MgO em % de massa.

Composição	%massa de Al ₂ O ₃	%massa de Nd ₂ Ti ₂ O ₇	%massa de MgO
NdTA-2,5	97,5	2,5	-
NdTA-5,0	95	5	-
NdTA-7,5	92,5	7,5	-
NdTA-10,0	90	10	-
NdTA-12,5	87,5	12,5	-
AMg	99,9	-	0,1

As amostras foram caracterizadas quanto à densidade e porosidade aparentes utilizando o método de Arquimedes e água destilada como líquido de imerso. Para o cálculo da densidade relativa, foram considerados os valores de densidade teórica de cada composição calculado pela regra das misturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X do pó de Nd₂Ti₂O₇ sintetizado por reação em estado sólido a 1425°C por 6 horas. A partir dessa figura é possível notar que todos os picos do difratograma correspondem à fase Nd₂Ti₂O₇, indicando a eficiência da síntese.

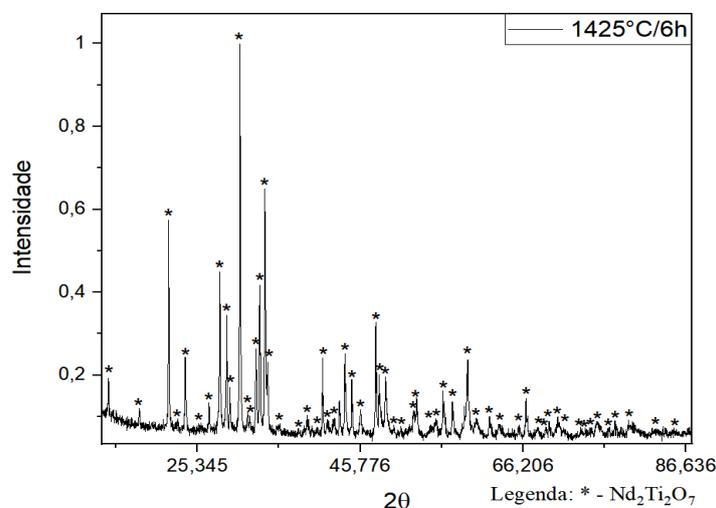


Figura 1: Difração de raios X do composto Nd₂Ti₂O₇. (*- PDF 33-0942)

A relação entre os valores de densidade relativa e porosidade aparente obtido para as diferentes composições nas temperaturas de 1500, 1550 e 1600°C são mostrados nas Figuras 2 e 3. Para todas as composições, observa-se que maiores valores de densidade aparente foram atingidos para menores temperaturas de sinterização. No caso das amostras contendo 2,5% em massa de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sinterizadas a 1500°C, os valores de densidade aparente e porosidade aparente foram de 3,89 g/cm^3 e 0,71% respectivamente. Comparando-se com a composição contendo MgO , todas as composições contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizadas a 1500°C apresentaram melhores resultados de densidade aparente e porosidade aparente.

Para as composições contendo 5,0, 7,5, 10,0 e 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figuras 2 e 3) a melhor combinação de resultados de densidade aparente e porosidade aparente foram encontradas para a temperatura de 1550°C. Nessa temperatura de sinterização, as amostras contendo 10,0 e 12,5% apresentaram valores superiores para densidade e porosidade aparente. A temperatura de 1600°C a amostra contendo 12,5% de aditivo apresentou o melhor resultado para densidade e porosidade aparente.

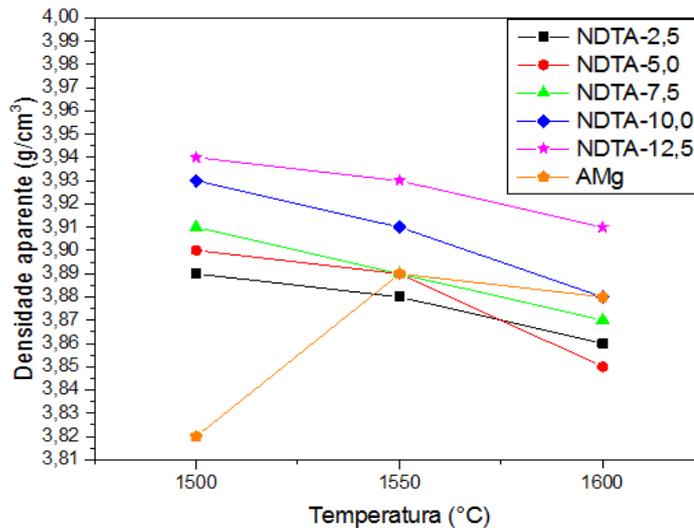


Figura 2: Valores de densidade aparente obtidos para as composições contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e MgO .

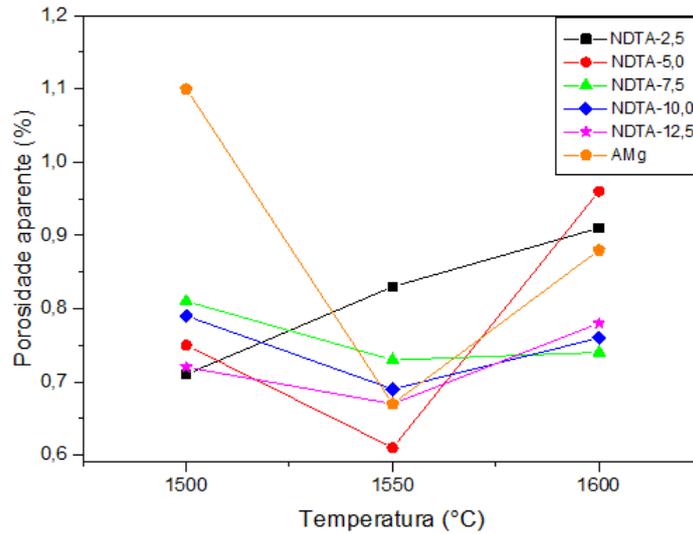


Figura 3: Valores de porosidade aparente obtidos para as composições contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e MgO .

A Figura 4 mostra a variação da densidade relativa de cada composição em função da temperatura de sinterização. A partir dessa figura, nota-se que a 1500°C, as amostras contendo 7,5 e 12,5% em massa de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtiveram maiores valores de densidade relativa que a amostra AMg, contendo MgO , enquanto a 1550°C, as amostras com valores de densidade relativa maiores que o da amostra AMg, foram aquelas com 10,0 e 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Já na temperatura de 1600°C, todas as amostras apresentaram valores de densidade relativa menores que o da amostra de referência (AMg) com exceção da amostra contendo 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que alcançou o melhor valor de densidade teórica de 96,78%.

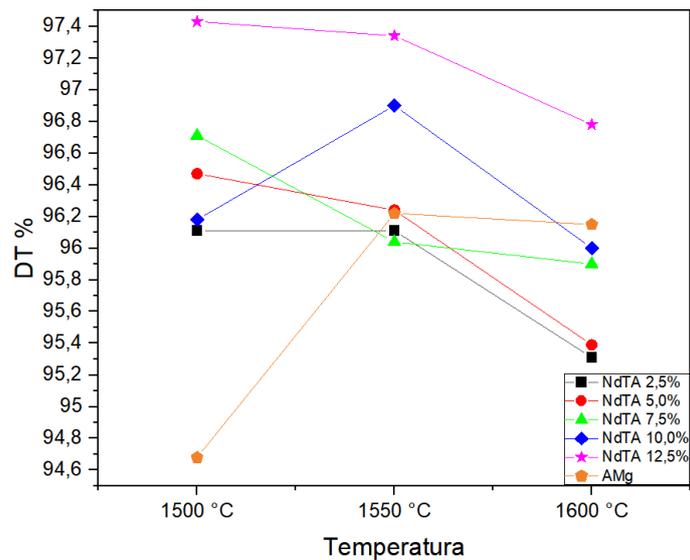


Figura 4: Valores de densidade teórica obtidos para as composições contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e MgO .

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a adição do composto favoreceu a densificação da alumina durante a sinterização, atingindo valores de densidade relativa superiores a 96% da densidade teórica e superiores da alumina com adição de MgO. As amostras também alcançaram baixos valores de porosidade aparente, porém apresentando resultados mais significativos quando a temperatura de sinterização foi de 1500°C.

As amostras contendo 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, apresentaram os melhores resultados de densidade e porosidade aparente, em todas as temperaturas de sinterização, comparando-se com as amostras de referência AMg. Futuramente propõe-se a realização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e obtenção dos valores de dureza e tenacidade à fratura pelo método Vickers, nas amostras sinterizadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Difração de Raios X (Instituto de Geociências/USP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Yang, B.; Chen, X. M. Alumina ceramics toughened by a piezoelectric secondary phase. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 1687-1690, 2000.
- [2] Kim, S. W.; Chung, W. S.; Sohn, K. S.; Son, C. Y.; Lee, S. Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, v. 517, p. 293-299, 2009.
- [3] Leonov A. A.; Abdulmenova, E. V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, v. 511, p. 1-6, 2019.
- [4] Chen, X. M.; Yang, B. A new approach for toughening of ceramics. *Elsevier Science*, v. 33, p. 237-240, 1997.
- [5] Zhan, G. D.; Kuntz, J.; Wan, J.; Garay, J.; Mukherjee, A. K. Alumina-based nanocomposites consolidated by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, v. 47, p. 737-741, 2002.
- [6] Zhan, G. D.; Kuntz, J.; Wan, J.; Garay, J.; Mukherjee, A. K. Syntheses of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites by spark-plasma-sintering and high-energy ball-milling. In: Zhu, Y. T.; Langdon, T. G.; Mishra, R. S.; Semiatin, S. L.; Saran, M. J.; Lowe, T. C. (Eds.) *Ultrafine Grained Materials II*. Warrendale, Pennsylvania. The Minerals, Metals e Materials Society, 2002, p. 219-224.
- [7] Wang, L.; Shi, J. L.; Gao, J. G.; Yan, D. S. Influence of a piezoelectric secondary phase on thermal shock resistance of alumina-matrix ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, n. 3, p. 718-720, 2002