

## **Estudo de sinterização de compósitos à base de aluminas comerciais**

K.P.S. Tonello\*, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani  
\*kptonello@ipen.br

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , CCTM Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais , Cidade Universitária , Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo , Brasil

*As características das matérias primas têm grande influência na produção de peças cerâmicas. Diferenças na distribuição do tamanho e no formato das partículas podem modificar a cinética de sinterização dos compósitos e conseqüentemente suas propriedades finais. Neste trabalho foram utilizadas duas aluminas comerciais como matriz para o compósito  $Al_2O_3:NbC$ . Foram estudadas as principais características dos materiais de partida e a influência destas na sinterização do compósito. As aluminas comerciais e o NbC foram caracterizados quanto a distribuição de tamanho das partículas, área de superfície específica e quantidade de impurezas. O estudo de sinterização foi realizado em dilatômetro, com taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$  até  $1800^\circ C$  e patamar de 1h. Os resultados indicaram que amostras obtidas a partir da alumina com distribuição mais estreita e menor tamanho médio de partículas tiveram menores temperaturas de início e de máxima taxa de retração.*

Palavras-chave: sinterização, alumina, compósitos

### **1. Introdução**

A necessidade de aumento de desempenho das cerâmicas leva a melhorias constantes de determinadas propriedades dos materiais, levando-se em conta sua aplicação final; com isso ocorre o crescimento dos estudos de novos materiais e técnicas de processamento.

O estudo de sinterização das cerâmicas A densificação pode ser definida como a remoção dos poros entre as partículas iniciais, acompanhada por retração da peça

e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes <sup>[1,2,3]</sup>. A temperatura e o tempo utilizados têm influência direta neste processo, que pode ser alterado por fatores, como pureza das matérias primas <sup>[4,5,6]</sup> e distribuição de tamanho de partículas <sup>[7,8,9]</sup>. Nos compósitos a presença de segunda fase inerte também pode alterar a densificação, devido à diferença na temperatura de sinterização entre as fases, podendo ocorrer redução da sinterabilidade; o aumento do volume de fase inerte diminui a densificação da matriz, sendo este efeito mais acentuado com o aumento de tamanho das partículas de reforço <sup>[10,11,12]</sup>.

## **2. Materiais e Métodos**

Neste trabalho foram utilizadas como matérias primas duas aluminas comerciais: A16 SG (Alcoa) e A1000 (Alcoa); foi utilizado 1,5vol% e 6vol% de NbC (H.C. Starck) como segunda fase. Nas duas aluminas foram realizadas: análises semi-quantitativas dos elementos, por espectroscopia de fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda; determinação da distribuição tamanho de partículas, por método de espalhamento de laser e obtenção da área de superfície específica, pelo método BET.

As composições foram moídas em moinho attritor com rotação de 400rpm por 6h, utilizando-se haste, esferas e jarro de alumina, e álcool isopropílico como meio líquido. As misturas foram secas em roto-evaporadora a 90°C e 60rpm e em seguida mantidas em estufa a 120°C, por 12h. Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial pressão de 50 MPa, seguida de prensagem isostática a 200 MPa, por um minuto. As sinterizações foram realizadas em dilatômetro da marca Netzsch, em atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 20°C/min até o patamar de 1800°C/1h.

## **3. Resultados e Discussão**

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados quanto à composição, distribuição e tamanho de partículas e área de superfície específica antes da sinterização, os resultados são descritos a seguir.

Tabela 1: Resultados da análise química dos pós de alumina

| <b>Amostras</b>                    | <b>A1000</b> | <b>A16</b>  |
|------------------------------------|--------------|-------------|
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 99,5±0,3     | 99,7±0,3    |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 0,21±0,05    | 0,10±0,05   |
| <b>MgO</b>                         | 0,06±0,01    | 0,05±0,01   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,07±0,01    | 0,05±0,01   |
| <b>CaO</b>                         | 0,06±0,01    | 0,04±0,01   |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0,020±0,005  | 0,02±0,01   |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,04±0,01    | 0,020±0,005 |
| <b>NiO</b>                         | <0,005       | <0,005      |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | <0,001       | <0,001      |

De acordo com a literatura <sup>[3-6]</sup>, as impurezas presentes nas partículas de alumina como, por exemplo, SiO<sub>2</sub> e CaO, podem, durante o processo de sinterização, ficar segregadas na região de contorno potencializando o crescimento de grãos por diversos mecanismos. Na tabela 1, embora as duas aluminas tenham em sua composição basicamente os mesmos materiais, a alumina A1000 tem maiores concentrações de impurezas, como SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do que a alumina A1. Segundo Cho e colaboradores <sup>[5]</sup>, a concentração de impurezas é maior em partículas mais grosseiras e em aglomerados de partículas; desta forma o crescimento de grãos a partir dessas partículas tende a ser maior do que em partículas mais finas. Devido à presença de grande variedade de impurezas a quantidade de SiO<sub>2</sub> foi considerada a principal diferença de impureza entre as duas aluminas na comparação do efeito causado na sinterização.

A eficiência da etapa de moagem em atritor foi determinada pelo aumento na área de superfície específica das duas aluminas. Na tabela 2 estão listados os valores antes e após moagem em atritor. O aumento na área de superfície após moagem indica a diminuição no tamanho de partículas. A quebra de partículas se mostrou mais eficiente para a alumina A1000, que teve aumento na área de superfície de ~26%; para a alumina A16 o aumento foi de ~12%. Esta etapa de quebra de partículas deve proporcionar ao material maior sinterabilidade.

Tabela 2: Área de superfície dos pós de alumina antes e após moagem

| Alumina | Área de Superfície Específica (g/m <sup>2</sup> ) |          |
|---------|---|----------|
|         | Antes   | Depois   |
| A1000   | 7,7±0,1   | 9,7±0,1  |
| A16     | 11,2±0,1  | 12,6±0,1 |

A distribuição de tamanho de partículas da alumina A1000 é mais larga e com partículas de diâmetro maior do que as partículas de alumina A16, figura 1. Esse tipo de distribuição influencia não só o empacotamento das partículas nos estágios iniciais de sinterização, como também pode promover o crescimento de grãos durante o estágio intermediário de sinterização [1,2].

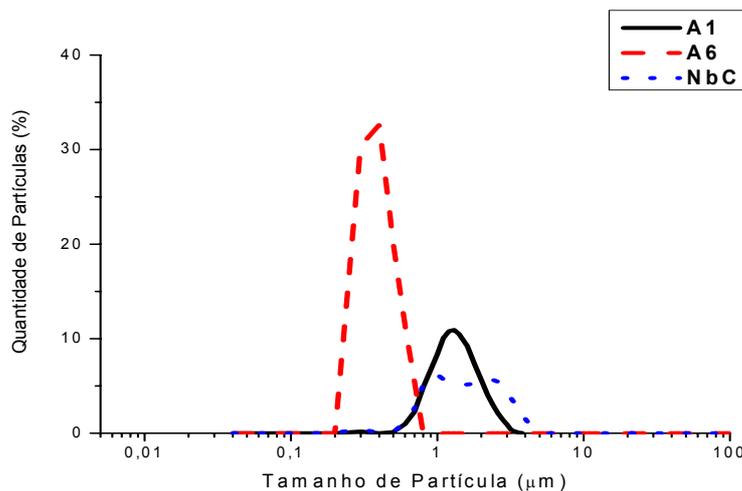


Figura 1: Distribuição de tamanho de partículas

Na comparação entre os dois tipos de alumina é possível notar, figura 2, que a retração das amostras produzidas com alumina A16 teve início a temperaturas pouco menores (~970°C) do que a das amostras produzidas com A1000 (~1080°C). O pico de sinterização também ocorre a temperaturas menores, assim como o final da retração. também é possível observar que as amostras à base de A1000 tiveram retração menor do que as amostras à base de alumina A16. Para as duas aluminas, a adição de NbC causou aumento na temperatura de início de retração, sendo o aumento mais acentuado para concentração de 6vol% de NbC.

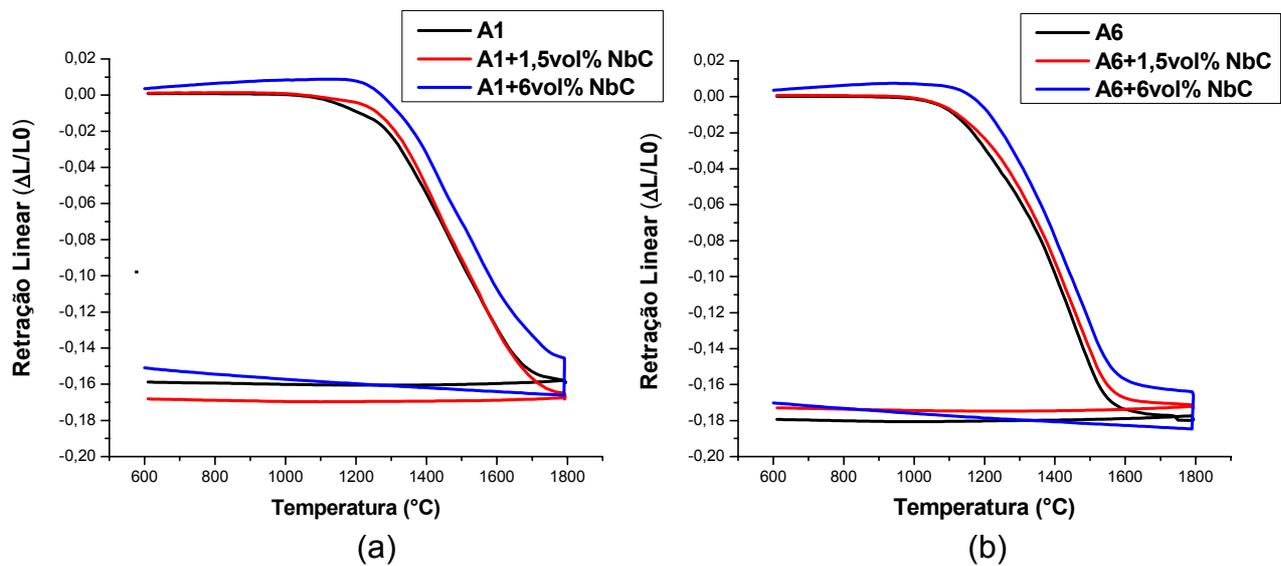


Figura 2: gráficos de retração dos compósitos produzidos com (a) alumina A1000 (b) alumina A16

Na figura 3, a formação de um primeiro pico na taxa de retração foi observado nas amostras de alumina sem adição de NbC. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de impurezas na superfície das partículas que, no estágio inicial de sinterização favorecem o rearranjo de partículas. Na alumina A1000 a forma mais acentuada do primeiro pico indica que, além da contribuição das impurezas, a distribuição mais larga de tamanho de partículas também favorece o rearranjo no estágio inicial de sinterização. Em estudo sobre a influência do tamanho e distribuição de partículas na sinterização de cerâmicas, Chappel *et al.*<sup>[9]</sup> indicaram que quanto menor a largura da distribuição das partículas maior a retração do material, indicando que a distribuição de partículas é um parâmetro crítico para a habilidade de sinterização do material.

A presença de partículas inertes de NbC provocou diminuição do primeiro pico nos compósitos, provavelmente por dificultar a mobilidade das partículas de alumina durante o processo de sinterização, da mesma forma a presença dessas partículas também desloca o início da sinterização para temperaturas mais altas,

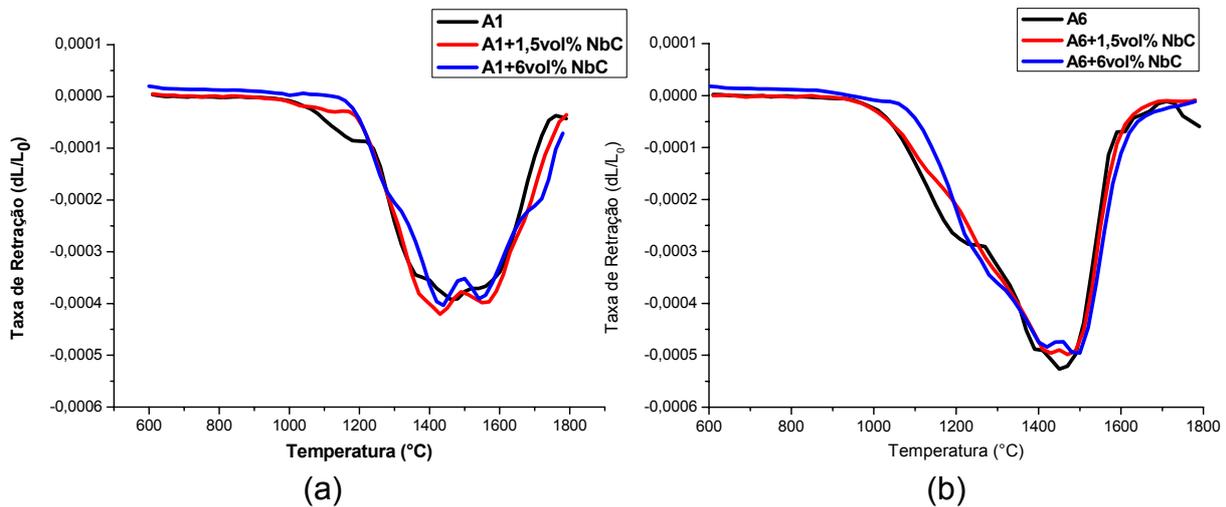


Figura 3: gráficos de taxa de retração dos compostos produzidos com (a) alumina A1000 (b) alumina A16

A diferença no perfil das curvas de retração das duas aluminas, indica que a sinterização de materiais produzidos com alumina A16 ocorre em uma faixa menor de temperatura, sendo necessária menor energia para a densificação. A retração máxima destas amostras também foi maior, para todas as amostras estudadas, indicando a dependência do tamanho e distribuição de partículas na retração da alumina.

#### 4. Conclusões

A etapa de moagem permitiu o aumento da área de superfície dos materiais estudados, mantendo a diferença no tamanho e distribuição de partículas entre as duas aluminas comerciais estudadas. A diferença de tamanho e distribuição de partículas das aluminas estudadas influenciou diretamente a sinterização dos compostos e a temperatura aonde ocorre. A taxa máxima de retração pelas amostras estudadas; amostras com distribuição mais estreita e menor tamanho de partículas tiveram menor temperatura de início e de máxima taxa de retração. A distribuição de tamanho das partículas e a presença de impurezas nos materiais utilizados fazem com que ocorra rearranjo das partículas no estágio inicial de sinterização.

A presença de NbC provocou pequeno aumento nas temperaturas de início e de máxima taxa de retração, deslocando as curvas de sinterização para temperaturas mais altas, e dificultando a densificação dos compostos, sendo o efeito mais acentuado para adições de 6 vol % de NbC.

## 5. Referências

---

- <sup>1</sup> UPADHYAYA, G.S.; "Some issues in sintering science and technology", *Mater. Chem. And Phys.*, v. 67, p. 1-5, 2001
- <sup>2</sup> ZUO, R.; RÖDEL, J.; "Temperature dependence of constitutive behaviour for solid-state sintering of alumina", *Acta Mater.*, v. 52, p. 3059-3067, 2004.
- <sup>3</sup> COBLE, R.L.; "Sintering crystalline solids I. Intermediate and final stage diffusion models", *J. Appl. Phys.*, v. 32, n. 51, p. 787-792, 1960.
- <sup>4</sup> HANDWERKER, C. A.; MORRIS, P. A.; COBLE, R. L.; "Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n.1, p. 130–136, 1989.
- <sup>5</sup> CHO, S.-J.; LEE, Y.-C.; LEE, H.-L.; SIM, S.-M.; YANAGISAWA, M.; "Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on abnormal grain growth during sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 23, p.2281-2288, 2003.
- <sup>6</sup> LOUET, N.; REVERON, H.; FANTOZZI, G.; "Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure  $\alpha$ -alumina containing low amounts of SiO<sub>2</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 28, p.205-215, 2008.
- <sup>7</sup> LANGE, F.F.; "Densification of powder compacts: An unfinished story" *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 28, n.7, p.1509-1516, 2008.
- <sup>8</sup> WAKAI, F.; YOSHIDA, M.; SHINODA, Y.; AKATSU, T.; "Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes", *Acta Mater.*, v.53, p. 1361–1371, 2005.
- <sup>9</sup> CHAPPEL, J.S.; RING, T.A.; BIRCHAL, J.D.; "Particle size distribution effects on sintering rates"; *J. Appl. Phys.*, v. 60, n. 1, p.383-391, 1986.
- <sup>10</sup> STEARNS, L.C.; HARMER, M.P.; "Particle-Inhibited Grain Growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC: I, Experimental Results", *J. Am. Ceram. Soc.*; v. 79 n. 12, p. 3013 – 3019, 1996.
- <sup>11</sup> HILLERT, M., "Inhibition of grain growth by second-phase particles", *Acta Metall.*, 1988, v. 36 n.12, p.3177-3181, 1988
- <sup>12</sup> PASOTTI, R.M.R.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C.; "Sintering of alumina-niobium carbide composite"; *Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.*, v.16 n.4-6, p.423-427, 1998.

### Sintering study of commercial alumina-based composites

The initial characteristics of raw materials have great influence in ceramic pieces production. Differences in shape and particle size distribution and may change the kinetics of sintering of the composites and hence its final properties. In this work were used two commercial aluminas as matrix for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: NbC composite. The main properties of the starting material and its influence in the sintering of the composite were studied. The commercial aluminas and NBC were characterized as the distribution of particle size, specific surface area and amount of impurities. The sintering study was carried out in dilatometer, with heating rate of

---

20°C/min up to 1800°C with 1h step. The results indicated that samples obtained from alumina with narrower distribution and smaller average size of particles had lower temperatures of start and maximum rate of shrinkage.

Keywords: sintering, alumina, composites