

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RICARDO DE FREITAS CABRAL

PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG COM ADIÇÃO DE Nb_2O_5

RIO DE JANEIRO

2008

c2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça general Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

C117 Cabral, Ricardo de Freitas

Produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG com adição de Nb_2O_5 / Ricardo de Freitas Cabral – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

131p. il., graf., tab.

Dissertação: (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2008

1. Cerâmica. 2. Al_2O_3 -YAG, produção. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.14

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

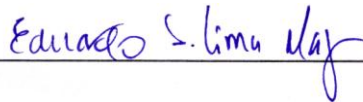
RICARDO DE FREITAS CABRAL

**PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG COM ADIÇÃO
DE Nb_2O_5**

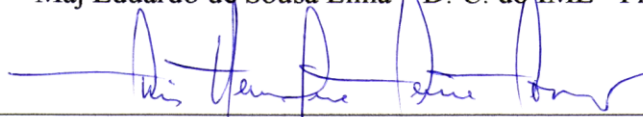
Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Maj Eduardo de Sousa Lima – D. C.
Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph. D.

Aprovada em 01 de abril de 2008 pela seguinte banca examinadora:




Maj Eduardo de Sousa Lima – D. C. do IME - Presidente



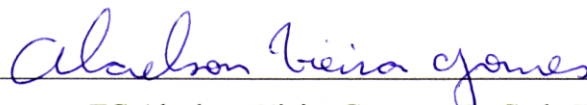
Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph. D. do IME



Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – Ph. D. do IME



Prof. José Brant de Campos – D. C. do CBPF/INT



TC Alaelson Vieira Gomes – D. C. do IME

Rio de Janeiro
2008

À minha família e aos meus amigos, pela
prestatividade e atenção ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia, pelo apoio desta pesquisa.

Aos orientadores desta dissertação, professores Maj Eduardo de Sousa Lima e Luís Henrique Leme Louro pela dedicação constante e incentivo para realização deste trabalho.

Ao engenheiro metalúrgico Carlos Roberto Corrêa da Costa, do Laboratório de Cerâmica do IME, pelas recomendações e sugestões quanto aos procedimentos experimentais.

Ao professor Marcelo Henrique Prado da Silva, do IME, pelas sugestões nas discussões do trabalho.

Ao professor José Brant de Campos, do CBPF, pelas análises de difração de raios-X e Rietveld e pelas sugestões dadas ao longo do trabalho.

Ao tecnologista Joel Fonseca dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, do IPqM, pelos ensaios de densidade.

À pesquisadora Isabele Bulhões Aranha, do CETEM, pelas análises de distribuição de tamanho de partícula.

Ao professor Célio Albano da Costa Neto, da COPPE, pela disponibilidade do moinho planetário para moagem dos pós e da prensa de bancada para os ensaios de compactação.

Ao aluno de mestrado Alessandro, e às alunas de doutorado Cristiane e Marília, do Laboratório de Processamento Cerâmico da COPPE, pelo auxílio e colaboração em todos os momentos.

À pesquisadora Valéria Conde Alves Moraes, do CBPF, pelas análises da difração de raios-X.

À pesquisadora Márcia Maria Parruzo Garrido e ao pesquisador Jorge Gomes dos Santos, do IEN, pelos ensaios de determinação de área superficial.

Ao engenheiro Leonardo Francisco da Cruz, do Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME, pelos ensaios de compactação.

Ao Cap R/1 Antônio Veltri, pela imensa colaboração que tem prestado a todos da seção ao longo de muitos anos.

A todos os colegas de pós-graduação, com os quais tive o privilégio de conviver por este período de dissertação no IME: Gisele Duarte Caboclo, Lucia Helena Guimarães Cardoso,

Renata Pinho Teixeira, Isabela Braga Strausz, Tatiana Borges Skaf, Rodrigo Amaral de Medeiro, Cláudia Nazaré dos Santos, Luís Eduardo Serra, Vera Lúcia Fernandes Praxedes de Oliveira, Rodrigo Félix de Araújo Cardoso, Alan Jecker Lima Santana e Vânia da Silva Vieira.

A todo o corpo técnico da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME, SE/4.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro por meio das bolsas.

A todos os membros da banca pelas correções e fundamentais sugestões ao longo da dissertação.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10	
LISTA DE TABELAS	15	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	16	
LISTA DE SIGLAS	19	
1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Posicionamento do Trabalho Proposto.....	22
1.2	Justificativa do Trabalho	22
1.3	Objetivo do Trabalho.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Generalidades	23
2.2	O Diagrama de Fases.....	23
2.3	Sinterização	26
2.3.1	Aspectos Gerais	26
2.3.2	Força Motriz para a Sinterização.....	27
2.3.3	Sinterização em Estado Sólido	31
2.3.4	Sinterização em Presença de Fase Líquida.....	31
2.4	Processamento e Microestrutura de Cerâmicos à Base de Al_2O_3 - Y_2O_3	32
2.4.1	Compósito Eutético Al_2O_3 -YAG.....	33
2.4.2	Compósito Bifásico Al_2O_3 -YAG.....	38
2.5	Nova Rota de Produção do Compósito Bifásico Al_2O_3 -YAG	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Aspectos Gerais	43
3.2	Materiais Usados	43
3.2.1	Al_2O_3	43
3.2.2	Y_2O_3	44
3.2.3	Nb_2O_5	44
3.3	Caracterização dos Pós	45

3.3.1	Morfologia.....	45
3.3.2	Área Específica Superficial.....	48
3.3.3	Tamanho de Partícula.....	49
3.3.4	Fases Cristalinas.....	51
3.4	Processamento.....	54
3.4.1	Produção da Mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	54
3.4.2	Produção do Compósito Al_2O_3 -YAG.....	58
3.4.3	Produção em Larga Escala.....	58
3.4.4	Prensagem dos Corpos Verdes.....	60
3.4.5	Medidas de Densidade dos Corpos Verdes.....	61
3.4.6	Sinterização.....	62
3.5	Determinação de Propriedades Físicas.....	63
3.5.1	Medidas de Densidade e Porosidade.....	63
3.5.2	Retração e Perda de Massa.....	65
3.5.3	Caracterização Microestrutural.....	65
3.5.4	Fases Cristalinas.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1	Caracterização dos Pós.....	67
4.1.1	Morfologia.....	67
4.1.2	Área Superficial.....	72
4.1.3	Tamanho de Partícula.....	72
4.1.4	Fases Cristalinas.....	76
4.1.5	Densidade dos Corpos Verdes.....	81
4.2	Propriedades Físicas.....	81
4.2.1	Fases Cristalinas.....	81
4.2.2	Densidade e Porosidade.....	82
4.2.3	Retração e Perda de Massa.....	85
4.2.4	Microestrutura.....	87
5	CONCLUSÃO.....	100
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102

7	BIBLIOGRAFIA	103
8	APÊNDICES	109
8.1	APÊNDICE 1: VOLUME ACUMULADO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	110
8.2	APÊNDICE 2: DIFRATOGRAMAS GERADOS PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	114
8.3	APÊNDICE 3: QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	126
8.4	APÊNDICE 4: DENSIDADES CALCULADAS PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	127
8.5	APÊNDICE 5: RESULTADOS DE DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	130
8.6	APÊNDICE 6: RESULTADOS DE RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA.....	131

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (PARTHASARATHY, 2005, p. 380-390).....	25
FIG. 2.2 Porção rica em Al_2O_3 do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YASUDA, 2001, p. 67-71).....	26
FIG. 2.3 Curvas de resfriamento do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18,5mol \% Y}_2\text{O}_3$: (a) Resfriamento a partir de temperaturas abaixo de 2000 °C e (b) Resfriamento a partir de temperaturas acima de 2000 °C (YASUDA, 2001, p. 67-71)	27
FIG. 2.4 Relação da largura do pescoço pelo diâmetro da partícula X/D em termos da geometria da sinterização (GERMAN, 1996)	28
FIG. 2.5 Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio, onde $P_1 < P_2 < P_3$ (BARSOUM, 1997)	29
FIG. 2.6 Estágios de sinterização em estado sólido (GERMAN, 1996)	32
FIG. 2.7 Diagrama esquemático dos estágios de sinterização em presença de fase líquida (Adaptado de GERMAN, 1996).....	33
FIG. 2.8 Microestrutura do compósito eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ (WAKU, 1998, p. 1217-1225)	34
FIG. 2.9 Aparato do modelo de Bridgman usado para fabricar monocristais eutéticos (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	34
FIG. 2.10 Eutético solidificado direcionalmente usando o processo esquematizado na FIG. 2.9 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	35
FIG. 2.11 Dependência com a temperatura da resistência à flexão do compósito eutético (■) e do compósito policristalino (○) (WAKU, 1998, p. 1217-25).....	35
FIG. 2.12 Esquema demonstrativo da produção de fibras eutéticas: (a) EFG, (b) LHFZ e (c) $\mu\text{-PD}$ (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)	36
FIG. 2.13 Pós eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)	37
FIG. 2.14 Descrição esquemática do processo usado para a fabricação do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ por (a) Mah e (b) Isobe (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)	37

FIG. 2.15 Microestrutura de um policristal eutético de Al_2O_3 -YAG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)	38
FIG. 2.16 Microestrutura do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG sinterizado (WAKU, 1998, p. 1217-25)	38
FIG. 2.17 Densidade relativa x temperatura de sinterização do compósito Al_2O_3 -25% vol YAG por HP (LI, 1999, p. 1073-1080)	39
FIG. 2.18 Micrografia de MEV por elétrons retroespalhados dos materiais sinterizados a 1600 °C por 3h: (a) amostra A (barra = 5 μm); (b) amostra B; (c) amostra C e (d) amostra D. Barra = 10 μm para as demais amostras (PALMERO, 2006, p. 941-7)	41
FIG. 2.19 Micrografia de MEV (a) Al_2O_3 e (b) Al_2O_3 -YAG (TORRECILLAS, 2006, p. 1-8)	41
FIG. 3.1 Representação esquemática dos componentes do MEV (MANNHEIMER, 2002)..	47
FIG. 3.2 (a) Analisador de superfície específica e (b) Estufa utilizada para secagem dos pós	49
FIG. 3.3 Equipamento de granulometria a laser da MALVERN	49
FIG. 3.4 Detalhe da deposição da amostra no porta-amostras da MALVERN.....	50
FIG. 3.5 Esquema de difração de raios-X (CALLISTER, 2002)	51
FIG. 3.6 Goniômetro da PANalytical.....	52
FIG. 3.7 Princípio de funcionamento do moinho planetário de bolas (http://www.retsch.de)	55
FIG. 3.8 Matriz e punção	59
FIG. 3.9 Forno de sinterização NETZSCH	59
FIG. 3.10 Prensagem uniaxial na máquina universal de ensaios EMIC	61
FIG. 3.11 Detalhe da amostra durante a medida de massa imersa.....	64
FIG. 3.12 Posicionamento da amostra na medida da massa úmida	64
FIG. 4.1 Micrografia do Al_2O_3 como recebido, com aumento de 5.000X.....	67
FIG. 4.2 Micrografia do Al_2O_3 como recebido, com a região central da FIG. 4.1 em destaque, com aumento de 10.000X.....	68
FIG. 4.3 Microestrutura do Y_2O_3 como recebido, com aumento de 5.000X	68

FIG. 4.4 Microestrutura apresentando o Y_2O_3 como recebido, com o campo central da FIG. 4.3 em destaque, com aumento de 10.000X.....	69
FIG. 4.5 Nb_2O_5 como recebido com aumento de 10.000X	69
FIG. 4.6 Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 com 30 min de moagem e aumento de 5.000X	70
FIG. 4.7 Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 com 30 min de moagem, destaque do campo central da FIG. 4.6, com aumento de 10.000X	70
FIG. 4.8 Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 com 120 min de moagem e aumento de 5.000X	71
FIG. 4.9 Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 com 120 min de moagem, com a região central da FIG.4.8 em destaque e aumento de 10.000X.....	71
FIG. 4.10 Área de superfície dos pós como recebidos e processados.....	73
FIG. 4.11 Tamanho de partícula em função do percentual passante dos pós como recebidos	74
FIG. 4.12 Tamanho de partícula em função do tempo de moagem da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 ..	75
FIG. 4.13 Tamanho de partícula em função do percentual passante para o compósito Al_2O_3 -YAG	75
FIG. 4.14 Tamanho de partícula em função do percentual passante para o compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5	76
FIG. 4.15 Difratoograma do Al_2O_3	77
FIG. 4.16 Difratoograma do Y_2O_3	77
FIG. 4.17 Difratoograma do Nb_2O_5	78
FIG. 4.18 Valores de densidade do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG.....	83
FIG. 4.19 Valores de densidade do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5	83
FIG. 4.20 Porosidade aparente (Pa) do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG.....	84
FIG. 4.21 Porosidade aparente (Pa) do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5	84
FIG. 4.22 Retração do diâmetro do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG	85
FIG. 4.23 Retração do diâmetro do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5	86

FIG. 4.24	Retração da espessura do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG	86
FIG. 4.25	Retração da espessura do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5	87
FIG. 4.26	Amostras da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 tratadas termicamente, da esquerda para direita, à 1200, 1300 e 1400 °C	88
FIG. 4.27	Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C	88
FIG. 4.28	Micrografia da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 após tratamento térmico a 1300 °C	89
FIG. 4.29	Microestrutura da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 tratada termicamente a 1400 °C	89
FIG. 4.30	Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C, por 2h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X ...	90
FIG. 4.31	Micrografia do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C, por 4h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X ...	90
FIG. 4.32	Micrografia do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1400 °C, por 4h, cortado, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X	91
FIG. 4.33	Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C, por 3h, cortado, com 3 min deposição de Au e aumento de 10.000 X	91
FIG. 4.34	Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a 1450 °C, por 2h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X	92
FIG. 4.35	Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a 1450 °C, por 3h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X	92
FIG. 4.36	Micrografia do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a 1450 °C, por 2h, cortado, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X	93
FIG. 4.37	Imagem do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a 1450 °C, por 3h, cortado, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X	93
FIG. 4.38	Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C, por 2h, cortado, observado por BSE, sem deposição de Au, com os pontos indicativos do EDS	94
FIG. 4.39	EDS da fase clara (partícula 1)	95

FIG. 4.40 EDS da fase escura (partícula 2).....	95
FIG. 4.41 Microestrutura do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h, lixado e polido, observado por SE, com as regiões indicativas do EDS, com aumento de 20.000 X	96
FIG. 4.42 EDS da região do contorno da partícula rica em Nb e Y (região 1).....	97
FIG. 4.43 EDS da região de uma partícula (região 2).....	97
FIG. 4.44 Microestrutura da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sinterizada, usando SE, com os pontos indicativos do EDS, com aumento de 5.000 X	98
FIG. 4.45 EDS da fase intergranular formada rica em Nb (região 1)	98
FIG. 4.46 EDS da superfície do grão (região 2).....	99

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Propriedades dos compostos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3	24
TAB. 2.2	Composições e temperaturas eutéticas do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3	25
TAB. 3.1	Análise química da alumina A-1000 SG (segundo a Alcoa Alumínio S.A.)	44
TAB. 3.2	Análise química do Y_2O_3 em ppm (de acordo com a Alfa Aesar)	45
TAB. 3.3	Composição química do Nb_2O_5 HP 311 (fornecida pela CBMM).....	45
TAB. 3.4	Quantidade em gramas dos pós como recebidos e processados.....	47
TAB. 3.5	Proporção estequiométrica da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	55
TAB. 3.6	Condições de moagem e secagem dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3	56
TAB. 3.7	Condições experimentais de descontaminação	57
TAB. 3.8	Condições experimentais de moagem da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	57
TAB. 3.9	Proporção estequiométrica em peso do compósito Al_2O_3 -YAG.....	60
TAB. 3.10	Condições de prensagem dos pós do compósito Al_2O_3 -YAG.....	61
TAB. 3.11	Condições de sinterização do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG	62
TAB. 3.12	Condições de aditivação para o compósito Al_2O_3 -YAG.....	63
TAB. 4.1	Valores de área superficial dos pós como recebidos e processados.....	72
TAB. 4.2	Distribuição granulométrica dos pós como recebidos e processados.....	73
TAB. 4.3	Densidade percentual dos corpos verdes	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

A	–	Sinterização a 1400 °C
B	–	Sinterização a 1450 °C
2h	–	2h de patamar (de sinterização)
3h	–	3h de patamar (de sinterização)
4h	–	4h de patamar (de sinterização)
AE	–	Misturas AO tratadas termicamente
AL	–	Pó de Al ₂ O ₃
AN	–	Mistura de Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ , com 4% em peso de Nb ₂ O ₅
AO	–	Mistura Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃
AY	–	Compósito bifásico Al ₂ O ₃ -YAG
BSE	–	Elétrons retroespalhados
CIP	–	Prensagem isostática à frio
DTA	–	Análise térmica diferencial
DP	–	Desvio padrão
DRX	–	Difração de raios-X
EDS	–	Espectrometria de dispersão de energia
EFG	–	(“Edge Defined Growth”)
GOF	–	Índice de qualidade do refinamento
HP	–	Prensagem a quente
ICSD	–	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
LHFZ	–	(“Laser-Heated Float Zone”)
LPS	–	(“Liquid Phase Sintering”)
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
ppm	–	parte por milhão
SAL	–	Pó de Al ₂ O ₃ sinterizado
SAN	–	Mistura de Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ , com 4% em peso de Nb ₂ O ₅ sinterizada
SAY	–	Compósito bifásico Al ₂ O ₃ -YAG sinterizado

SE	–	Elétrons secundários
SPS	–	Sinterização por Centelha de Plasma
SSS	–	(“Solid State Sintering”)
SYN	–	Compósito bifásico Al_2O_3 -YAG aditivado com 4% em peso de Nb_2O_5 sinterizado
YN	–	Compósito bifásico Al_2O_3 -YAG aditivado com 4% em peso de Nb_2O_5
μ -PD	–	(“ μ -Pull Down”)

SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	–	graus Celsius
s	–	segundo
$\Delta\mu$	–	potencial químico
T	–	temperatura
cm	–	centímetros
h	–	hora
mm	–	milímetros
MPa	–	mega Pascal
GPa	–	giga Pascal
K	–	Kelvin
μm	–	micrometro
min	–	minuto
vol	–	volume
mol	–	mols
%p	–	percentual em peso
g	–	grama
m	–	metro
kg	–	quilograma
rpm	–	rotações por minuto
ms	–	massa seca
mu	–	massa úmida

m_i	–	massa imersa
Å	–	Angstrom
ml	–	mililitros
Hz	–	Hertz
Pa	–	porosidade aparente
V_a	–	volume aparente
Mea	–	massa específica aparente
ρ_r	–	densidade de Rietveld
ρ_i	–	densidade em peso da fase i
w_i	–	percentual em peso da fase i
ρ_g	–	densidade geométrica
ρ_{gr}	–	densidade geométrica percentual em relação à densidade de Rietveld
ρ_{mr}	–	densidade da Mea percentual em relação à densidade de Rietveld

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da UFRJ
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CBMM	Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
IEN	Instituto de Energia Nuclear
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha

RESUMO

Nesta pesquisa, foi investigada a produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG. Os produtos produzidos foram provenientes da mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 nas composições estequiométricas de 63,65 e 36,35% em peso, respectivamente. Esta mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 foi moída em moinho de bolas planetário por 2h e acomodada em uma matriz à uma pressão de 0,76 MPa. Neste esforço foram realizados uma série de tratamentos térmicos entre 30 e 180 min e entre 1100 e 1400 °C, a fim de estudar as fases intermediárias $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) e YAlO_3 (YAP) e a melhor condição de formação do compósito em pó. Após estes tratamentos, o pó do compósito foi moído por 4h com e sem Nb_2O_5 (4% em peso). Posteriormente, foi desaglomerado, peneirado e prensado uniaxialmente à 70 MPa. As sinterizações foram realizadas a 1400 e 1450 °C, por 2, 3 e 4h, ao ar.

Os pós como recebidos, Al_2O_3 , Y_2O_3 e Nb_2O_5 e os processados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, DRX com refinamento por Rietveld, tamanho de partícula e área superficial. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por retração, perda de massa, medidas de densidade por Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura e DRX com refinamento por Rietveld.

As densidades percentuais do compósito sinterizado resultaram em valores de aproximadamente 57 a 60% da densidade teórica e porosidade, na faixa de 39 a 43%.

Este trabalho é inovador devido à otimização das condições de tempo e temperatura de obtenção do compósito Al_2O_3 -YAG em pó e de sua sinterização em presença de fase líquida.

A sinterização do compósito com adição de Nb_2O_5 não foi eficiente provavelmente porque a fase líquida de niobato de ítrio (YNbO_4) não molhou as partículas do compósito. Para o compósito sem Nb_2O_5 , as baixas temperaturas utilizadas não favoreceram a sinterização.

ABSTRACT

This research investigated the Al_2O_3 – YAG biphasic composite production. This ceramic was obtained from a mixture of alumina and yttria containing the stoichiometric composition of 63.65 w% and 36.35 w%, respectively. The referred mixture was homogeneously ground in a planetary ball mill for 2 hours. After that, the powder was placed into a matrix under 0.76 MPa pressure. Then, a series of heat treatment were carried out using temperatures between 1100 and 1400 °C and times between 30 and 180 minutes. The objective was to investigate the phase formation of YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), YAP (YAlO_3), and the equilibrium YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), and the best condition for the Al_2O_3 – YAG formation. After these treatments, the composite was ground for 4 hours with and without 4w% of Nb_2O_5 for liquid phase sintering and solid state sintering, respectively. The deagglomerated powder was sieved and 70 MPa uniaxially pressed. The compositions were air sintered at low temperatures of 1400 and 1450 °C for 2, 3, and 4 hours.

The as-received powders of alumina, yttria, and niobia as well as the processed ones were characterized using SEM, DRX with Rietveld refinement, particle size and surface area measurements. The sintered samples were characterized measuring sample retraction, loss of mass, Archimed's densities, SEM, and DRX with Rietveld refinement. The sintered composite densities measurements showed low values (57 to 60% of the theoretical density) of densities and high porosities (39 to 43%).

This work was innovative since it tried to sinter, for different low temperatures and times, the Al_2O_3 – YAG composite at presence of liquid phase due to niobia additions. This attempt was successfully done in the case of alumina with niobia since the liquid phase provided by AlNbO_4 was effective. On the other hand, for the alumina-YAG composite sintering, the liquid phase was YNbO_4 , that was not effective since it did not wet the solid phase.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

O compósito bifásico Al_2O_3 -YAG possui diversas aplicações no campo da engenharia aeronáutica e espacial, tais como o aumento da eficiência térmica dos motores à jato da indústria aeronáutica e o desenvolvimento de turbinas à gás de alta eficiência (PALMERO, 2006, p. 941-7, OCHIAI, 2001, p. 2117-28, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-90). Este compósito também apresenta algumas propriedades favoráveis a seu emprego militar como blindagem, devido a sua elevada dureza.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 -YAG oferece a possibilidade de se explorar uma composição eutética que permite um processamento por fusão em temperaturas em torno de 1800 °C e uma sinterização com patamares ainda menores.

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A importância desta pesquisa consistiu em se obter o compósito bifásico Al_2O_3 -YAG por meio de uma nova rota de produção de pós e sinterização, ainda não devidamente explorada na literatura. Neste esforço, a produção dos pós e a sinterização do produto final foram efetuadas, analisadas e interpretadas pelo método de Rietveld.

1.3 OBJETIVO DO ESTUDO

O objetivo desta dissertação foi produzir o compósito bifásico Al_2O_3 -YAG em pó e sinterizá-lo em presença de fase líquida com o uso da nióbia (Nb_2O_5) como aditivo de sinterização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

Os óxidos cerâmicos apresentam como vantagem em relação a outros cerâmicos uma alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas (MIZUTANI, 2002, p. 384-392). Estudos desenvolvidos na década de 90 (LI, 1999, p. 1073-1080, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390) mostraram o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ – “Yttrium Aluminum Garnet”) como sendo o óxido de maior resistência à fluência e tenacidade a fratura até então conhecido, quando submetido a elevadas temperaturas. Também, é um componente em potencial nos compósitos cerâmicos óxidos, como matriz ou reforço. O YAG é quimicamente estável em contato com o Al_2O_3 , possui coeficiente de expansão térmica semelhante ao do Al_2O_3 , resiste à vaporização em baixas pressões parciais de O_2 , não sofre mudança de fase até a temperatura de fusão e forma um eutético que permite um processamento por fusão (LI, 1999, p. 1073-1080, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Isto torna o compósito Al_2O_3 -YAG bastante atrativo. Várias pesquisas confirmaram as propriedades mecânicas superiores deste material em temperaturas acima de 1500 °C (WAKU, 1998, p. 1217-1225, LI, 1999, p. 1073-1080, WANG, 2001, p. 721-723, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). A TAB. 2.1 apresenta algumas dessas propriedades para composições do sistema Al_2O_3 e Y_2O_3 .

2.2 O DIAGRAMA DE FASES

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , ilustrado na FIG. 2.1, mostra as composições YAG, YAP ($YAlO_3$ - “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($Y_4Al_2O_9$ - “Yttrium Aluminum Monoclinic”). As linhas pontilhadas representam a reação eutética metaestável (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

Um dos primeiros estudos deste sistema foi realizado por Warshaw (1959, p. 434-438), que estabeleceu a formação do eutético estável Al_2O_3 -YAG a 1760 °C. Após este trabalho pioneiro, seguiram-se as pesquisas de Olds (1964), Toporov et al. (1964), Noguchi (1967), que relataram temperaturas e composições eutéticas ligeiramente diferentes. Segundo Viechnicki (1969, p. 129-26), a técnica experimental de Olds (1964) não possui referência na

literatura. Nos trabalhos de Toporov et al. (1964) e Noguchi (1967), a investigação do ponto de equilíbrio eutético estável do sistema Al_2O_3 e Y_2O_3 foi obtida por meio de um forno à vácuo, para pressão inferior a 8×10^{-2} torr. Viechnicki (1969, p. 129-36) encontrou a microestrutura eutética na composição de $80,1 \pm 0,1$ mol % Al_2O_3 - $19,9 \pm 0,1$ mol % YAG e na temperatura de $1800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste trabalho, foram observadas as microestruturas de várias composições no sistema Al_2O_3 -YAG, que foram fundidas em um forno à vácuo com resistência de grafite. A TAB. 2.2 mostra as temperaturas e composições eutéticas em mols percentuais de Al_2O_3 e Y_2O_3 determinadas por diversas pesquisas.

TAB. 2.1 Propriedades dos compostos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3

Propriedade	Al_2O_3	Y_2O_3	YAG	YAP	Compósito bifásico Al_2O_3 -YAG	Compósito eutético Al_2O_3 -YAG
Densidade (g/cm^3)	3,96	5,03	^{e, g} 4,55	5,39	^f 4,13; ^d 4,25	^c 4,30
Dureza (GPa)	19,30	9,10	12,00	9,60	16,15-17,30	16,90-17,10
Tenacidade à fratura (RT) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	^a 3,0; 3,8	2,0	2,4	-	3,6-5,0	2-4; ^b 4,3
Módulo de Young (GPa)	400-410	178	300	-	334	334
Resistência à flexão (MPa)	550-600	-	102-234	-	373-621	350-500
Coefficiente de poisson	0,220	0,305	-	-	0,260	0,250
Coefficiente de expansão térmica (RT – 1200° C) ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	6,5-8,9	7,9	7,7-8,2	4,3-10,8	-	-
Condutividade térmica (RT)(W/m.K)	38,9	-	14,0	11,0	-	-

^a(OCHIAI, 2001, p. 2117-2128), ^b(WANG, 2001, p. 721-723), ^c(HARADA, 2004, p. 2251-2222) ,
^d(PALMERO, 2006, p. 941-7), ^e(TACHIWAKI, 2001, p. 603-6), ^f(LI, 1999, p. 1073-1080), ^g(LI, 2000, p. 2395-405)(adaptado de LIMA, 2006)

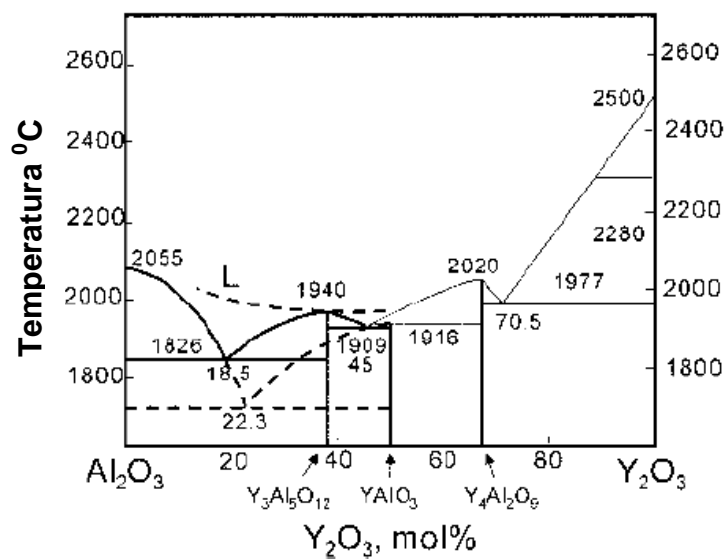


FIG. 2.1 Diagrama de fases do sistema Al₂O₃-Y₂O₃ (PARTHASARATHY, 2005, p. 380-390)

A FIG. 2.2 mostra o diagrama de fases da porção rica em Al₂O₃ do sistema Al₂O₃-Y₂O₃, a reação de equilíbrio eutético do Al₂O₃-YAG, em 1826 °C com 18 mol% Y₂O₃ e a reação eutética metaestável Al₂O₃-YAP, em 1702 °C com 23 mol% Y₂O₃ (YASUDA, 2001, p. 67-71).

TAB. 2.2 Composições e temperaturas eutéticas do sistema Al₂O₃-Y₂O₃

Literatura	Al ₂ O ₃ (% mol)	Y ₂ O ₃ (% mol)	T(°C)
a	81,3	18,7	1760
b	80,0	20,0	1860
c	77,0	23,0	1760 ± 20
d	77,5	22,5	1793 ± 15
e	81,3 ± 0,1	18,7 ± 0,1	1800 ± 5
f	81,5	18,5	1826
g	82,0	18,0	1826

^a(WARSHAW, 1959, p. 434-438), ^b(OLDS, 1964), ^c(TOPOROV et al., 1964), ^d(NOGUCHI, 1967), ^e(VIECHNICKI, 1969, p. 129-36), ^f(CASLAVSKY, 1980), ^g(YASUDA, 2001, p. 67-71)

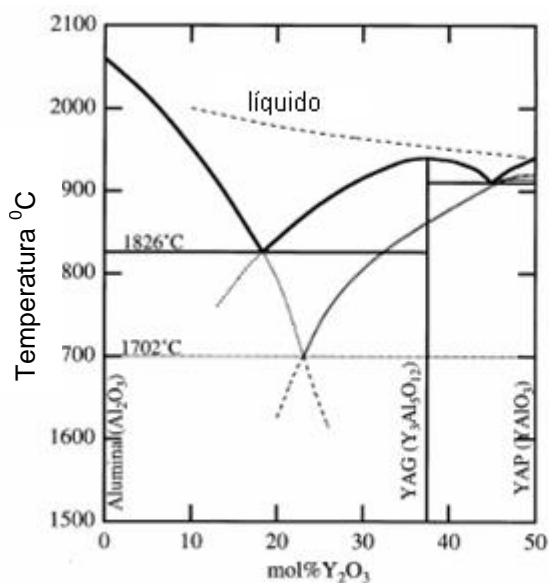


FIG. 2.2 Porção rica em Al_2O_3 do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YASUDA, 2001, p. 67-71)

A formação do eutético depende da temperatura de fusão e da taxa de resfriamento, de acordo com Yasuda (2001, p. 67-71). Ele percebeu que quando a temperatura de fusão era inferior a $2000\text{ }^\circ\text{C}$, o eutético formado dependia da taxa de resfriamento; quando era superior, não havia esta dependência como pode ser observado nas curvas de resfriamento das FIG. 2.3 (a) e (b), respectivamente. Abaixo de $2000\text{ }^\circ\text{C}$, para taxas de resfriamento inferiores a $1\text{ }^\circ\text{C/s}$, a nucleação ocorreu acima de $1702\text{ }^\circ\text{C}$, favorecendo a formação do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$. Para taxas superiores a $2\text{ }^\circ\text{C/s}$, a nucleação ocorreu abaixo de $1702\text{ }^\circ\text{C}$ favorecendo a formação do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}$. Assim, a solidificação segue a linha pontilhada, produzindo a fase metaestável pela possível formação de dois líquidos imiscíveis, Al_2O_3 e YAlO_3 (CASLAVSKY, 1980, p. 1709-1718, WANG, 2000, p. 39-43, YASUDA, 2001, p. 67-71).

2.3 SINTERIZAÇÃO

2.3.1 ASPECTOS GERAIS

A sinterização é um tratamento térmico que visa a promover a interligação a nível atômico das partículas cerâmicas de forma homogênea, por meio do processo difusional que ocorre pelo transporte de massa (GERMAN, 1996).

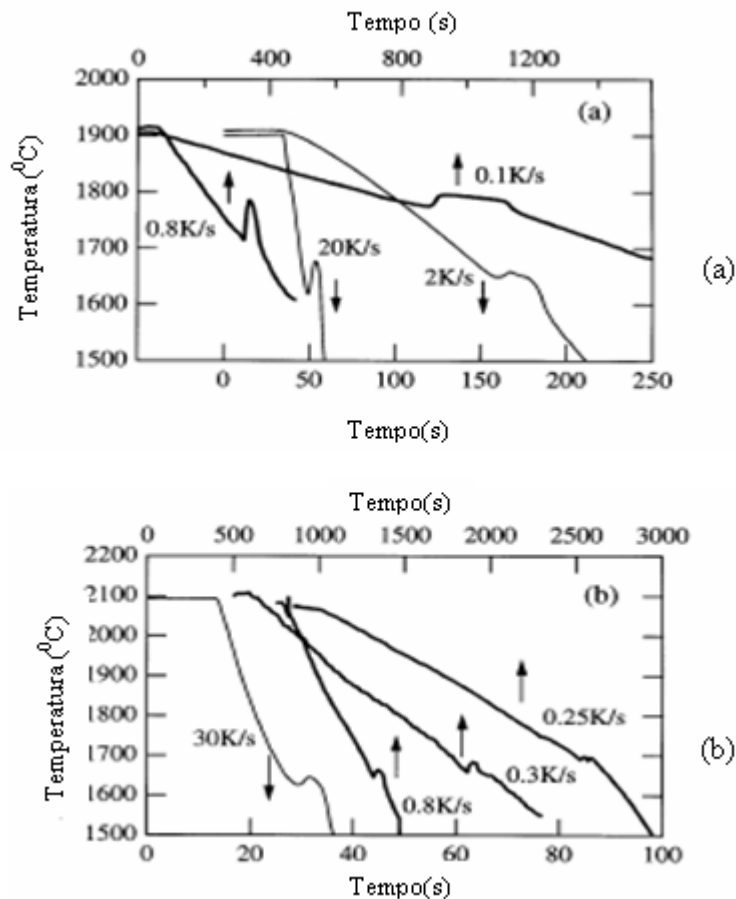


FIG. 2.3 Curvas de resfriamento do eutético Al_2O_3 -18,5mol % Y_2O_3 : (a) Resfriamento a partir de temperaturas abaixo de 2000 °C e (b) Resfriamento a partir de temperaturas acima de 2000 °C (YASUDA, 2001, p. 67-71)

Na sinterização, as partículas dos pós cerâmicos são aproximadas umas contra as outras, resultando na relação (X/D) , como apresentado na FIG. 2.4, definida como a razão entre a largura do pescoço e o diâmetro da partícula. O pescoço constitui uma zona atômica descontínua onde os átomos estão agrupados, caracterizando os contornos de grão. A sinterização objetivando a densificação depende de como os átomos movem-se para que haja crescimento do pescoço (GERMAN, 1996).

2.3.2 FORÇA MOTRIZ PARA A SINTERIZAÇÃO

A força motriz para a sinterização é a redução na energia de superfície, que se manifesta localmente em virtude de diferenças de curvatura (BARSOUM, 1997). A equação de Gibbs-Thompson (EQ. 2.1) mostra a diferença de potencial químico $\Delta\mu$ entre átomos diante de uma superfície plana e aqueles abaixo de uma superfície de curvatura k dada por:

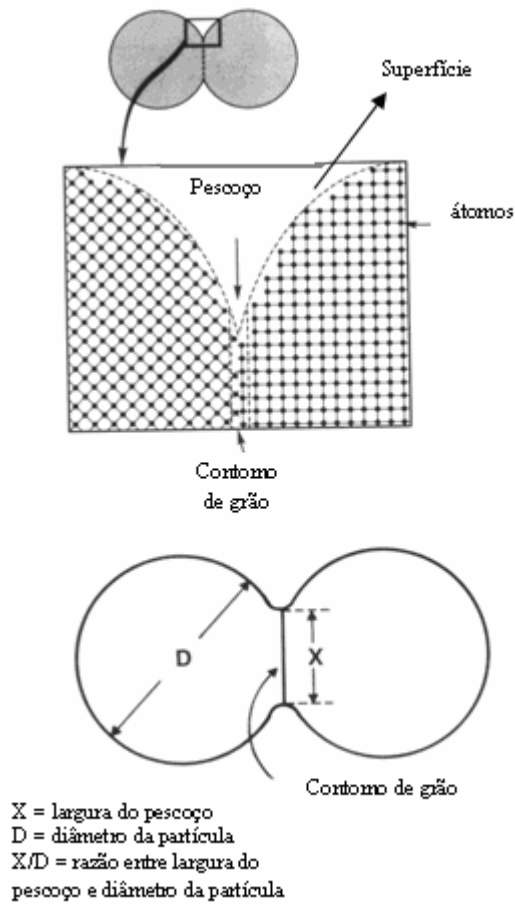


FIG. 2.4 Relação da largura do pescoço pelo diâmetro da partícula X/D em termos da geometria da sinterização (GERMAN, 1996)

$$\Delta\mu = \mu_{\text{curva}} - \mu_{\text{plano}} = \gamma_{\text{SV}} \Omega_{\text{MX}} \kappa \quad (2.1)$$

onde: μ_{curva} é o potencial químico dos átomos sob a superfície curva,
 μ_{plano} , o potencial químico dos átomos presentes numa superfície plana,
 Ω_{MX} , é o volume molar por fórmula unitária do composto MX,
 $\kappa = 2/\rho$, para uma esfera de raio ρ

A diferença de pressão parcial entre superfícies curva e plana define, no equilíbrio, uma diferença de potencial químico dada por:

$$\Delta\mu = KT \ln \frac{P_{\text{curva}}}{P_{\text{plano}}} \quad (2.2)$$

onde: K é a constante de Boltzman,

T , a temperatura,

P_{curva} , é a pressão parcial acima da superfície curva,

P_{plano} , a pressão parcial acima da superfície plana

Combinando as EQ. 2.1 e 2.2, e supondo $P_{\text{curva}} \cong P_{\text{plano}}$, chega-se à EQ. 2.3:

$$P_{\text{curva}} = P_{\text{plano}} \left(1 + \frac{2\Omega_{\text{MX}}\gamma_{\text{SV}}}{\rho KT} \right) \quad (2.3)$$

Convencionando-se o raio de curvatura (ρ) negativo para superfícies côncavas e positivo para superfícies convexas, surge uma expressão de fundamental importância que prediz que em superfície convexa $P_{\text{curva}} > P_{\text{plano}}$ e, por outro lado, na côncava $P_{\text{curva}} < P_{\text{plano}}$.

Na FIG. 2.5 é apresentado o efeito da curvatura na superfície de um sólido em uma câmara selada a vácuo, onde é possível concluir que $P1 < P2 < P3$.

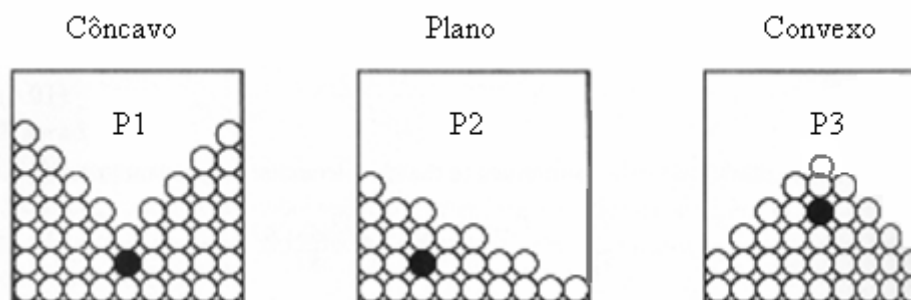


FIG. 2.5 Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio, onde $P1 < P2 < P3$ (BARSOUM, 1997)

Um desdobramento importante da EQ. 2.1 é que o equilíbrio da concentração de vacâncias também é função da curvatura. A relação entre a concentração de equilíbrio de vacâncias C_0 , a sua entalpia de formação Q , e a temperatura T , é dada por:

$$C_0 = K' \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.4)$$

onde: K' é uma constante

O potencial químico de um átomo em uma superfície curva é maior (quando convexa) ou menor (se for côncava) do que o de uma superfície plana e isto se reflete na concentração de vacâncias adjacentes à superfície curva, conforme mostrada na EQ. 2.5:

$$C_{curva} = K' \exp\left(-\frac{Q + \Delta\mu}{kT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\kappa\Omega_{MX}\gamma_{SV}}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Para $\gamma_{SV}\Omega_{MX} \ll kT$, pode-se dizer que:

$$\Delta C = C_{curva} - C_0 = -C_0 \frac{\kappa\Omega_{MX}\gamma_{SV}}{kT} \quad (2.6)$$

Nesta equação, a concentração de vazios na superfície côncava é maior do que na superfície plana; já na convexa, é o contrário. Logo, as vacâncias movem-se da região de maior concentração (côncava) para a de menor concentração (convexa).

Como a concentração de vacâncias na região côncava é maior do que na convexa, em consequência, por difusão atômica os átomos migram da região convexa para a côncava (BARSOU, 1997), ou seja, no sentido contrário ao movimento das vacâncias.

Na sinterização, a superfície da partícula, suposta esférica, possui curvatura de natureza convexa enquanto que a união entre as partículas, ou seja a área de pescoço, possui curvatura de natureza côncava. Logo, o transporte de massa na sinterização movimenta átomos da superfície das partículas para o pescoço.

2.3.3 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

A sinterização no estado sólido (SSS – “Solid State Sintering”) envolve três estágios: inicial, intermediário e final, como ilustrado na FIG. 2.6 (GERMAN, 1996, BARSOUM, 1997).

No estágio inicial há um rearranjo das partículas do pó e formação de ligações fortes na região dos pescoços, que correspondem aos pontos de contato entre as partículas. A densidade do corpo verde experimenta um pequeno aumento de cerca de 60 para 65% da densidade teórica.

No estágio intermediário ocorre crescimento do tamanho dos pescoços e a porosidade é reduzida consideravelmente. As partículas aproximam-se entre si causando retração no corpo verde e concomitantemente formam-se os contornos de grão, que passam a se movimentar. Os grãos maiores crescem em função dos menores. Este estágio perdura enquanto os canais de poros estiverem interconectados e é considerado encerrado quando os poros tornam-se isolados. A densidade do cerâmico aumenta de 65 para 90% da densidade teórica.

No estágio final, os poros tornam-se isolados. Eles localizam-se preferencialmente nos contornos de grão e é importante que permaneçam nesta região para que sejam eliminados, já que a difusão pelos contornos de grão é mais rápida e mais eficiente. O tamanho de grão também aumenta neste estágio (GERMAN, 1996, BARSOUM, 1997).

2.3.4 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Uma outra forma de sinterização é aquela em presença de uma fase líquida (LPS – “Liquid Phase Sintering”). A presença desta fase pode aumentar a taxa de sinterização, razão pela qual ela é amplamente explorada na fabricação de cerâmicas à base de vidro, tal como porcelana. A sinterização em presença de fase líquida surgiu devido a necessidade de se desenvolver carbetos cementados, mancais de bronze e ligas magnéticas, durante a década de 1920. Foram também desenvolvidas importantes ligas de tungstênio (W-Ni-Fe ou W-Ni-Cu)

tendo início em 1930. Hoje, muitos produtos são processados desta forma, incluindo cerâmicas covalentes, porcelanas dentais, ferramentas de corte à base de carbeto, rodas de conexão automotiva e cerâmicas refratárias (GERMAN, 1996).

A densificação durante a sinterização em presença da fase líquida ocorre em estágios ilustrados na FIG. 2.7. Inicialmente a mistura dos pós é aquecida para a temperatura onde forma-se a fase líquida. Após o aquecimento ocorre a sinterização da fase sólida em presença de fase líquida recém formada. Pode-se dividir este tipo de sinterização em três estágios de densificação: rearranjo das partículas, solução-reprecipitação e sinterização no estado sólido (GERMAN, 1996). A fase líquida presente deriva da adição de elemento formador desta fase, como por exemplo, a sílica incorporada ao Al_2O_3 . Para que a fase líquida seja efetiva ela deve existir em quantidade suficiente para ocupar os espaços entre as partículas, deve molhar as partículas e ser parcialmente solúvel na fase sólida (BARSOUM, 1997).

2.4 PROCESSAMENTO E MICROESTRUTURA DE CERÂMICOS À BASE DE Al_2O_3 - Y_2O_3

Dentro do sistema cerâmico Al_2O_3 - Y_2O_3 pode-se identificar o sub-sistema Al_2O_3 -YAG, onde duas microestruturas podem ser formadas: eutética e bifásica. A formação da microestrutura eutética ocorre por meio da fusão de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição eutética. A microestrutura bifásica, por outro lado, resulta da sinterização de pós de Al_2O_3 e YAG ou Y_2O_3 .

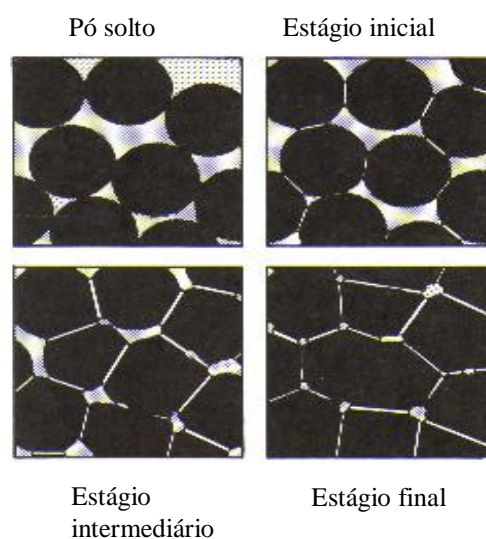


FIG. 2.6 Estágios de sinterização em estado sólido (GERMAN, 1996)

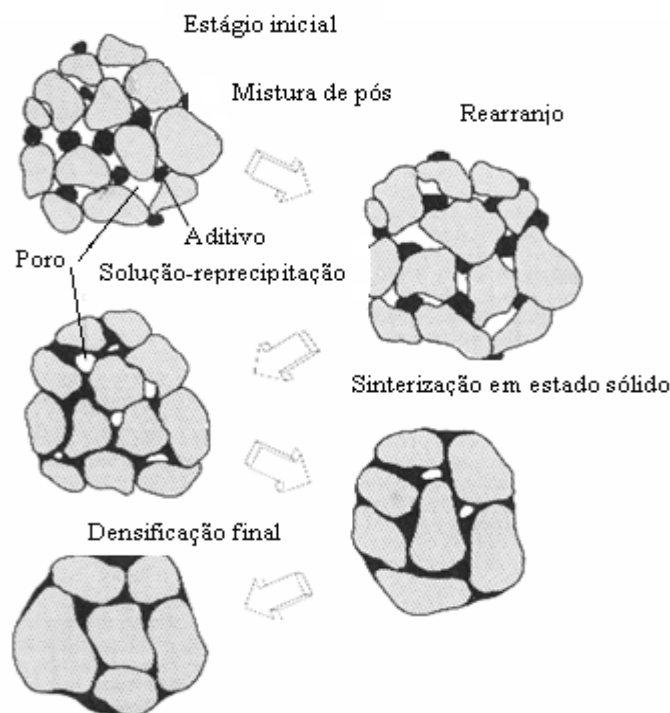


FIG. 2.7 Diagrama esquemático dos estágios de sinterização em presença de fase líquida (Adaptado de GERMAN, 1996)

2.4.1 COMPÓSITO EUTÉTICO Al_2O_3 -YAG

O compósito eutético Al_2O_3 -YAG apresenta resistência à flexão elevada, estabilidade térmica e resistência à fluência em altas temperaturas. Normalmente, este cerâmico é fabricado em três diferentes formas: monocristais eutéticos, fibras eutéticas e pós eutéticos.

Uma das técnicas de obtenção do compósito eutético Al_2O_3 -YAG (FIG. 2.8) é por meio de solidificação unidirecional, usando o processo de Bridgman ilustrado na FIG. 2.9. Ele baseia-se no crescimento de cristais eutéticos de Al_2O_3 -YAG mediante fusão, em cadinho de molibdênio. Um elemento de aquecimento de grafite dentro de uma bobina indutora proporciona uma pequena zona de fusão com capacidade de alcançar 2300 °C. O cadinho desloca-se a uma velocidade de 2-6 cm/h. A FIG. 2.10 mostra um eutético solidificado unidirecionalmente (WAKU, 1998, p. 1217-1215, YOSHIDA, 2001, p. 957-963, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

Waku (1998, p. 1217-25) fabricou o compósito eutético consistindo de monocristais de Al_2O_3 e de YAG sem colônias e nem contornos de grão, usando o método da solidificação unidirecional. O compósito fabricado apresentou resistência à flexão entre 350-400 MPa e estabilidade térmica desde a temperatura ambiente até 2073K, já o compósito bifásico

apresenta maior resistência à flexão na temperatura ambiente em relação ao eutético, por possuir contornos de grão (FIG. 2.11).

Os compósitos Al_2O_3 -YAG, na forma de fibras eutéticas podem ser produzidas por três técnicas distintas: EFG (“Edge-Defined Growth”), LHFZ (“Laser-Heated Float Zone”) e μ -PD (“ μ -Pull Down”), como mostradas esquematicamente na FIG. 2.12 (a), (b) e (c), respectivamente.

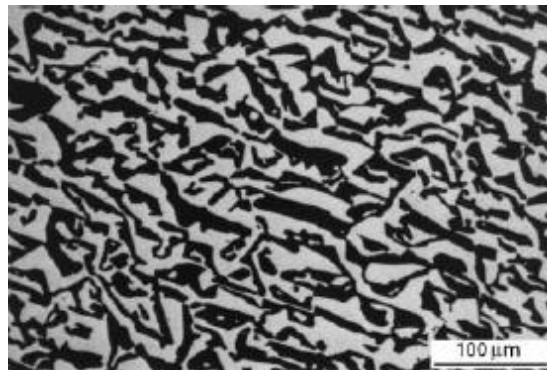


FIG. 2.8 Microestrutura do compósito eutético Al_2O_3 -YAG (WAKU, 1998, p. 1217-1225)

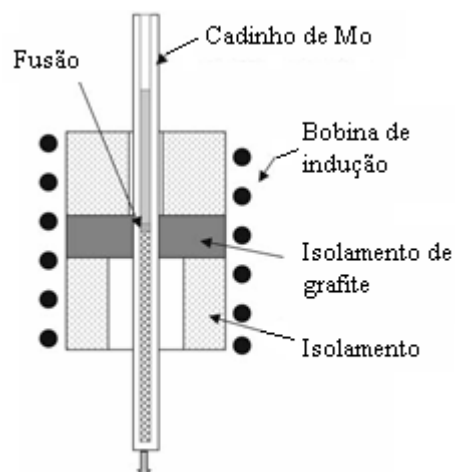


FIG. 2.9 Aparato do modelo de Bridgman usado para fabricar monocristais eutéticos (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

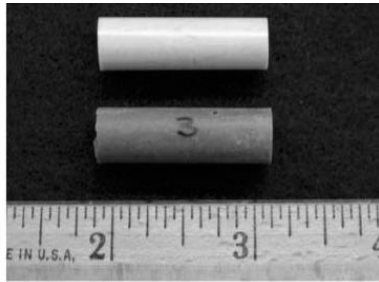


FIG. 2.10 Eutético solidificado direcionalmente usando o processo esquematizado na FIG. 2.9 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

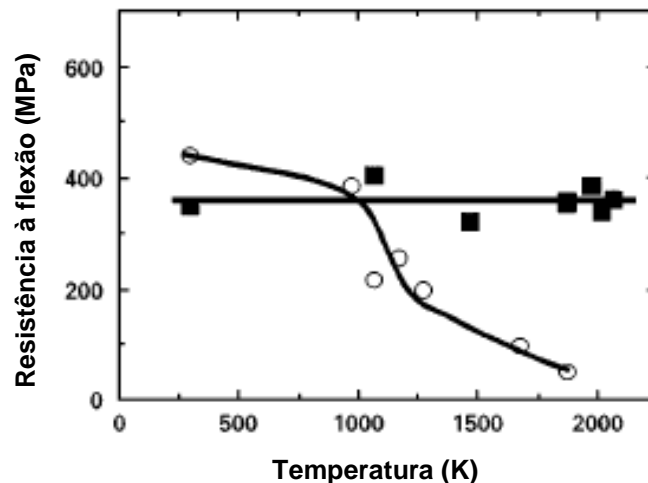


FIG. 2.11 Dependência com a temperatura da resistência à flexão do composto eutético (■) e do composto policristalino (○) (WAKU, 1998, p. 1217-25)

O processo EFG é tipicamente usado para a obtenção de multifilamentos por meio de múltiplos capilares em uma monomatriz. Estas fibras crescem mediante fusão dos pós constituintes em um cadinho com capilares que emergem por um orifício. As fibras são fabricadas com taxas de crescimento de 30 a 120 cm/h.

Na técnica LHFZ, as fibras são preparadas por extrusão dos pós constituintes sem pré-sinterização. Para o crescimento de um monocristal eutético, usou-se uma semente nucleadora de monocristal de Al_2O_3 . Os cristais crescem a taxas da ordem de 40 cm/h.

No método μ -PD usa-se um cadinho de irídio no qual, após a fusão do material, a fibra lamelar é puxada a uma taxa de 10 mm/min (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390, EPELBAUM, 1999, p. 471-475).

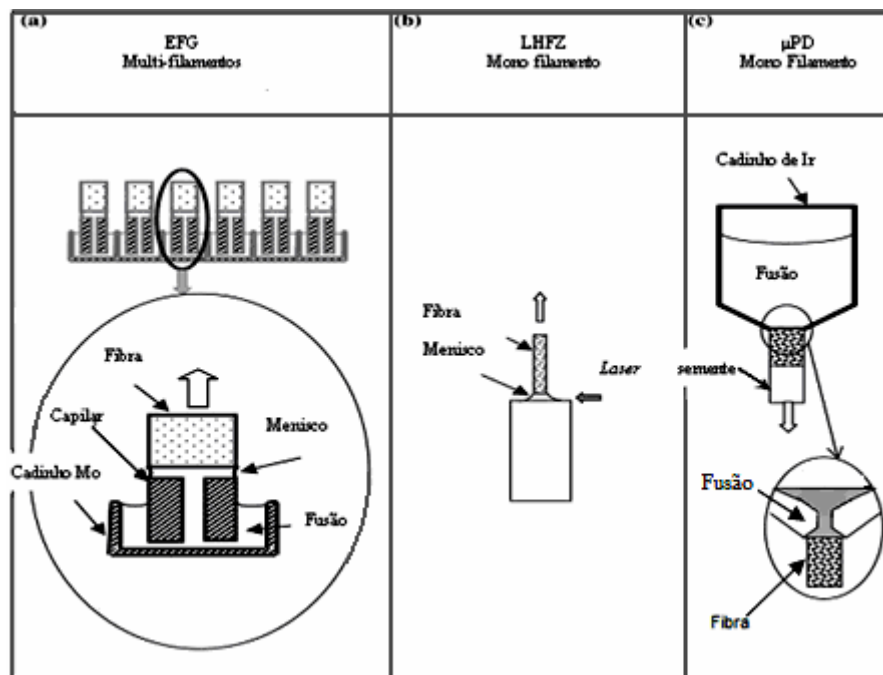


FIG. 2.12 Esquema demonstrativo da produção de fibras eutéticas: (a) EFG, (b) LHFZ e (c) μ -PD (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

Os pós eutéticos (FIG. 2.13) são muito atrativos por oferecerem a possibilidade de obtenção de policristais eutéticos de alta resistência e resistência à fluência (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Conforme esquematizado na FIG. 2.14 (a) e (b), os pós eutéticos são produzidos por pulverização de um produto fundido e posteriormente consolidados em policristais. Mah (2000, p. 2088-2090) utilizou HP (“Hot Pressing” – prensagem a quente) e Isobe (2000, p. 298-301) SPS (“Spark Plasma Sintering” – sinterização por centelha de plasma). No método SPS os pós são prensados uniaxialmente em uma matriz de carbono onde é aplicada uma corrente contínua. Em seguida os pós são aquecidos por meio de uma centelha entre as partículas e a matriz é aquecida por um pulso de voltagem. Esta técnica foi desenvolvida para a fabricação de cerâmicos, metais e compósitos e permite a sinterização em menores temperaturas e tempos mais curtos em relação ao HP (GAO, 2002, p. 785-9). A microestrutura do eutético produzido por Mah (2000, p. 2088-2090) está apresentada na FIG. 2.15 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

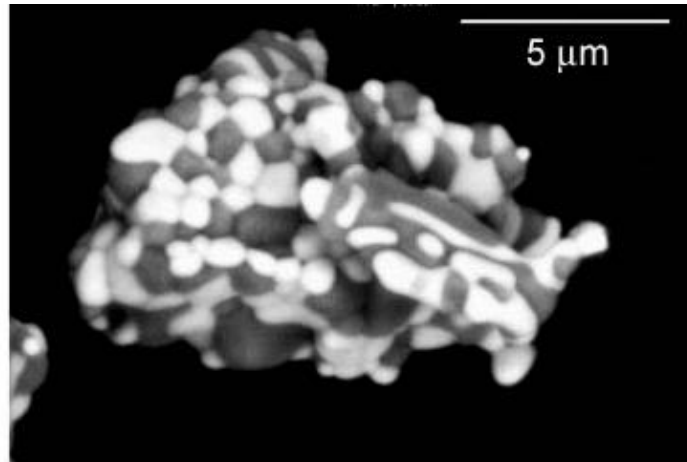


FIG. 2.13 Pós eutéticos de Al_2O_3 -YAG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

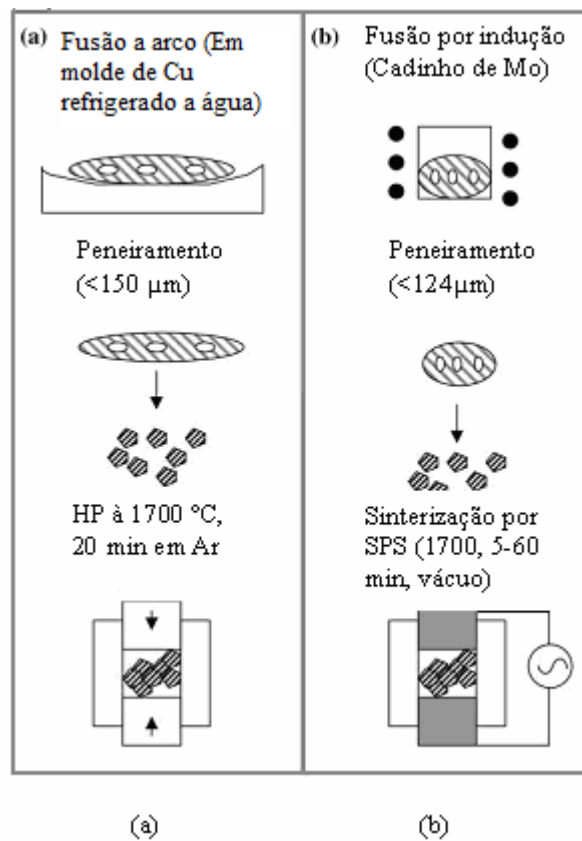


FIG. 2.14 Descrição esquemática do processo usado para a fabricação do eutético Al_2O_3 -YAG por (a) Mah e (b) Isobe (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

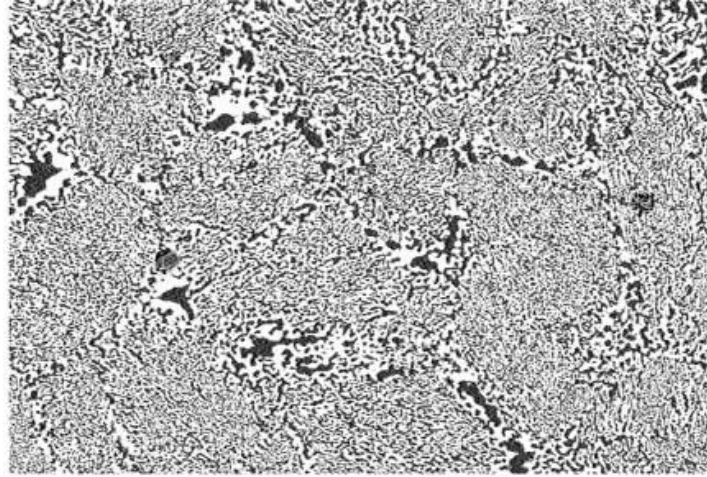


FIG. 2.15 Microestrutura de um policristal eutético de Al₂O₃-YAG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

2.4.2 COMPÓSITO BIFÁSICO Al₂O₃-YAG

O compósito eutético apresenta peculiaridades como: baixa tenacidade à fratura, formação restrita à composição eutética e produção complexa. Sendo assim, surgiu a possibilidade de pesquisa do compósito bifásico Al₂O₃-YAG (FIG. 2.16), de obtenção mais simples e que possui resistência à flexão à temperatura ambiente superior comparada ao compósito eutético (WAKU, 1998, p. 1217-25, LI, 1999, p. 1073-1080, WANG, 1999, p. 3489-3494). A seguir serão descritos alguns trabalhos que enfatizam as principais formas de produção do compósito bifásico.

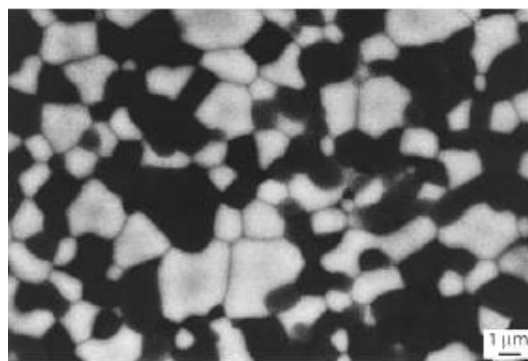


FIG. 2.16 Microestrutura do compósito bifásico Al₂O₃-YAG sinterizado (WAKU, 1998, p. 1217-25)

Duong (1993, p. 173-179) prensou uniaxialmente pós da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, e os sinterizou a 1600 °C, em 72 e 120h, ao ar. Observou que o compósito bifásico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ é mais resistente à fluência do que as fases Al_2O_3 e YAG, onde as energias de ativação para a fluência são de 592 e 612 kJ/mol, respectivamente.

(WAKU, 1998, p. 1217-25), a partir da mistura dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição eutética, efetuou uma moagem em moinho planetário obtendo o compósito bifásico por HP, com sinterização realizada a 1700 °C, por 1h, à vácuo sob pressão de 50 MPa.

No trabalho de Li (1999, p. 1073-1080), os pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ foram calcinados a 1200 °C por 1h, sinterizados em atmosfera de N_2 a diferentes temperaturas, por 30 min, por HP com taxa de aquecimento de 10 °C/min e pressão de 300 MPa. Este pesquisador observou que a densidade do compósito é praticamente constante em temperaturas de sinterização acima de 1400 °C, como pode ser visto na FIG. 2.17. Segundo o autor, esta temperatura pode ser mais baixa quando comparada aos trabalhos anteriores, já que a pressão aplicada foi seis vezes superior.

Nas pesquisas de Wang (2000, p. 169-173, 2001, p. 721-723, 2001, p. 169-172, 2001, p. 779-783), foram produzidos pós do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com 5 e 25% em volume de YAG, por meio do processo de co-precipitação e precipitação heterogênea de nitratos. A sinterização foi realizada por HP, entre 1400 e 1650 °C, por 1h em atmosfera de N_2 e pressão de 30 MPa. (WANG, 2000, p. 39-43), utilizou como aditivo de sinterização o MgO misturado aos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Esta mistura foi moída em moinho de bolas de aço por 24h e os pós foram sinterizados por HP, a 1600 °C, por 1h, à vácuo.

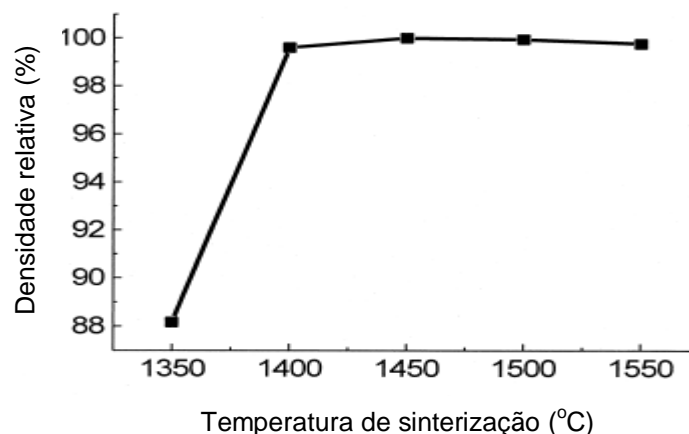


FIG. 2.17 Densidade relativa x temperatura de sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25\% vol YAG}$ por HP (LI, 1999, p. 1073-1080)

Isobe (2002, p. 2621-25) produziu o compósito bifásico a partir dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição do eutético, utilizando SPS. Esta consolidação foi realizada a $1700\text{ }^\circ\text{C}$, com tempos de patamar de 5 a 60 min, em vácuo e entre 20 e 40 MPa.

No trabalho de Kong (2002, p. 344-348), foi realizada moagem em moinho de bolas planetário por 12h, com a mistura dos pós $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Os corpos verdes foram compactados a 50 MPa e depois sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h, em atmosfera a ar, com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Palmero (2006, p. 941-7) obteve o compósito bifásico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ através de uma rota química. As amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ foram pré-tratadas em 600, 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min e em $1215\text{ }^\circ\text{C}$ sem patamar e identificadas, respectivamente, por A, B, C e D. Nesta última, ocorreu a cristalização completa do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$. Este tratamento térmico foi realizado a fim de se estabelecer um controle da cristalização dos pós amorfos, visando melhorar o processo de sinterização. Após este procedimento, foram adicionados às amostras 500 ppm do aditivo de sinterização MgO, prensadas uniaxialmente a 300 MPa e sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera a ar. As microestruturas das amostras podem ser observadas nas FIG. 2.18 (a), (b), (c) e (d).

No trabalho de Torrecillas (2006, p. 1-8), os pós do compósito bifásico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ foram tratados termicamente em $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h para remover resíduos orgânicos e precipitados de nanopartículas de Y_2O_3 sobre a superfície dos grãos do Al_2O_3 . Após, foram moídos em moinho de bolas de Al_2O_3 por 30 min, secos e peneirados em tamanho de partícula inferior a $45\text{ }\mu\text{m}$. Os pós foram prensados por CIP (“Cold Isostatic Pressius” – prensagem isostática à frio) a 200 MPa e sinterizados em $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h, em atmosfera a ar. Para fins de observação microestrutural no MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), as superfícies das amostras sinterizadas foram polidas e atacadas termicamente em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h para revelar a morfologia dos grãos. A FIG. 2.19 (a) e (b) mostra as microestruturas das amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, respectivamente.

Em sua tese, Lima (2006) fez uso de um método de produção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, até então não explorado na literatura, que consistiu da reação no estado sólido de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 , na proporção em mols de 79,5 e 20,5, respectivamente, na temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$. O método de Rietveld como ferramenta de avaliação, confirmou a formação completa deste material. Na ocasião, o pó do compósito obtido foi utilizado como aditivo de sinterização do SiC.

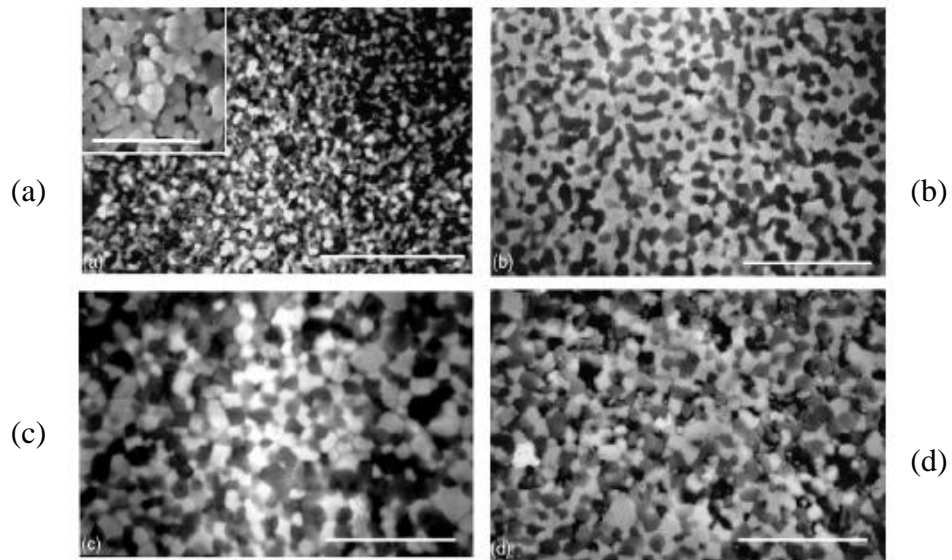


FIG. 2.18 Micrografia de MEV por elétrons retroespalhados dos materiais sinterizados a 1600 °C por 3h: (a) amostra A (barra = 5 μm); (b) amostra B; (c) amostra C e (d) amostra D. Barra = 10 μm para as demais amostras (PALMERO, 2006, p. 941-7)

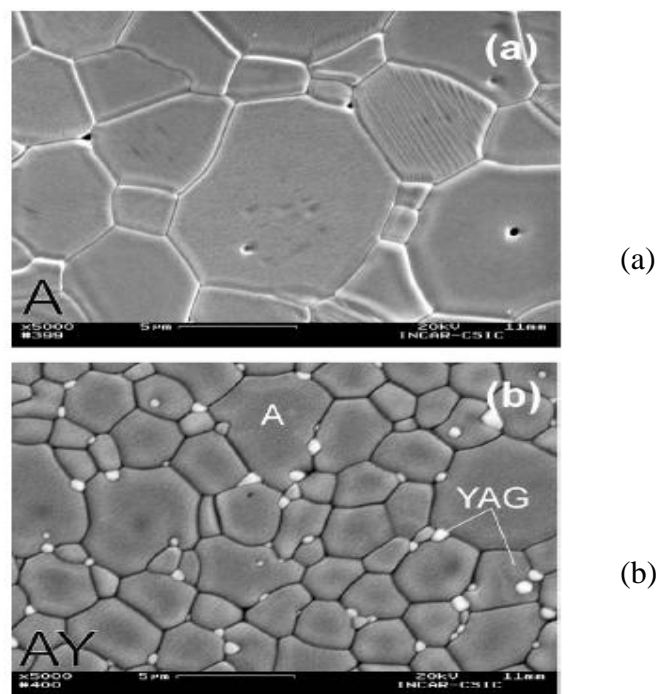


FIG. 2.19 Micrografia de MEV (a) Al_2O_3 e (b) Al_2O_3 -YAG (TORRECILLAS, 2006, p. 1-8)

2.5 NOVA ROTA DE PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG

Este trabalho pretende dar prosseguimento ao trabalho iniciado por Lima (2006). Nesta dissertação foi realizada inicialmente uma pesquisa objetivando encontrar as melhores condições de formação do compósito bifásico em pó quanto à temperatura e tempo, por reação no estado sólido de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Posteriormente, a sinterização do produto foi realizada nas temperaturas de 1400 e 1450 °C com e sem adição de Nb_2O_5 , cujo uso como aditivo de sinterização neste compósito não possui ainda referência na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Os pós iniciais de Al_2O_3 e Y_2O_3 foram misturados na composição estequiométrica de 63,65% em peso de Al_2O_3 e 36,35% em peso de Y_2O_3 . Esta mistura inicial, nomeada AO, foi moída em moinho de bolas do tipo planetário por 2h e então desaglomerada usando gral e pistilo. Os corpos verdes foram produzidos por acomodação dos pós em matriz e punção de aço à 0,76 MPa. A mistura AO foi tratada termicamente entre 30 e 180 min e entre 1100 e 1400 °C para a determinação da melhor condição de produção do compósito Al_2O_3 -YAG. Este compósito, uma vez obtido, foi desaglomerado em gral e pistilo. Preparou-se neste estágio quatro amostras: a amostra AY, que consistia no compósito Al_2O_3 -YAG; a amostra YN, formada por 96% em peso de AY e 4% em peso de Nb_2O_5 , e as amostras AL e AN, compostas, respectivamente, por Al_2O_3 e Al_2O_3 aditivada com 4% em peso de Nb_2O_5 . As amostras foram homogeneizadas e moídas em moinho planetário por 4h. Após a moagem foi adicionado aos pós 1,5% em peso do ligante polietilenoglicol. Posteriormente estas amostras foram desaglomeradas, peneiradas e compactadas uniaxialmente à 70 MPa. A sinterização foi realizada em diferentes condições: 1400 e 1450 °C, por 2, 3 e 4h. Os compósitos Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizados foram nomeados de SAY e SYN, respectivamente. Para os pós AL e AN, a sinterização foi realizada na condição que apresentou os melhores resultados para os compósitos SAY e SYN: 1450 °C, por 3h. Após sinterizados, estes pós foram nomeados de SAL e SAN, respectivamente. Os pós como recebidos e os processados foram caracterizados por MEV, DRX com refinamento por Rietveld, área superficial e tamanho de partícula. Para os produtos sinterizados, as caracterizações foram: retração, perda de massa, densidade por Arquimedes, MEV e DRX com refinamento por Rietveld.

3.2 MATERIAIS USADOS

3.2.1 Al_2O_3

Empregou-se a alumina calcinada A-1000 SG produzida pela Alcoa Alumínio S.A. Segundo informações do fabricante, sua pureza é de 99,83%, com tamanho médio de partícula

de 0,41 μm e área de superfície específica típica de 8,20 m^2/g . A TAB 3.1 apresenta a composição química da alumina utilizada.

3.2.2 Y_2O_3

O Y_2O_3 utilizado, do tipo REO, (Alfa Aesar), tem pureza de 99,90% e possui tamanho médio de partícula de 4,40 μm , de acordo com o fabricante. A TAB. 3.2 apresenta a distribuição química das impurezas presentes, de acordo com o fabricante, representada por traços dos elementos químicos. Dados de literatura apontam uma pureza do Al_2O_3 e do Y_2O_3 acima de 99% (WEN, 2004, p. 2681-2688, LI, 2004, p. 407-412, TORRECILLAS, 2006, p. 1-7, HARADA, 2004, p. 2215-2222, WANG, 1999, p. 3489-3494, WANG, 2000, p. 39-43, MIZUTAMI, 2002, p. 384-392, YASUDA, 2003, p. 1818-1820, ISOBE, 2002, p. 2621-2625).

3.2.3 Nb_2O_5

O Nb_2O_5 usado, HP 311, produzido pela CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia) com pureza 98,50% apresentou tamanho médio de partícula de 9,79 μm , valores estes fornecidos pelo fabricante. A composição química do Nb_2O_5 é apresentada na TAB. 3.3 (dados do fabricante), que lista a presença dos elementos químicos.

TAB. 3.1 Análise química da alumina A-1000 SG (segundo a Alcoa Alumínio S.A.)

Composição química(%)	Típico	Máxima
Al_2O_3	99,80	-
Na_2O	0,07	0,10
Fe_2O_3	0,02	0,03
MgO	0,05	0,06
SiO_2	0,03	0,05
Cão	0,02	0,05
B_2O_3	<0,01	0,01

TAB. 3.2 Análise química do Y₂O₃ em ppm (de acordo com a alfa Aesar)

Elemento químico	Quantidade *(ppm)	Elemento químico	Quantidade (ppm)
Ca	< 10,0	La	< 0,5
Fe	2,0	Pr	< 0,5
Cu	2,0	Sm	< 0,5
Si	28,0	Gd	< 0,5
Ni	3,0	Dy	<0,5
Pb	2,0	Er	< 0,5
Er	< 0,5	Eu	4,9
Yb	< 0,5	Tb	< 0,5
Ce	< 0,5	Ho	< 0,5
Nd	< 0,5	Tm	< 0,5

* parte por milhão

TAB. 3.3 Composição química do Nb₂O₅ HP 311 (fornecida pela CBMM)

Composição química	Especificação	Composição química	Especificação
Nb ₂ O ₅	98,50%	Na	500 ppm
*LOI	0,50%	P	100 ppm
Ta	2000 ppm	S	100 ppm
Fé	1000 ppm	C	100 ppm
Si	1000 ppm	Pb	5 ppm
Ti	1500 ppm	Sn	5 ppm
K	1000 ppm		

* (“Loss On Ignition”- % de perda ao fogo)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.3.1 MORFOLOGIA

Os pós como recebidos e processados e as amostras tratadas termicamente e sinterizadas foram analisados morfológicamente por meio do MEV.

O seu princípio de funcionamento consiste basicamente na geração de elétrons a partir de um filamento por aplicação de corrente. Os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial e o feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o localiza sobre a amostra. A correção do percurso do feixe é realizada pelas lentes condensadoras que o alinham em direção à abertura da objetiva. Esta lente ajusta

o foco do feixe antes deste atingir a amostra a ser analisada, como pode ser observado na FIG. 3.1.

Os pós foram observados por meio da deposição de uma solução dispersa sobre uma superfície. Para a preparação da solução, os pós foram inicialmente pesados em uma balança eletrônica, modelo PR-1000 com precisão de 0,01g e posteriormente em uma balança Mettler Semimicro, modelo HS4 com precisão de 0,01 mg. Com o uso das EQ. 3.1 e 3.2 chega-se à EQ. 3.3, que fornece a quantidade de pó utilizado. A TAB. 3.4 apresenta a densidade e a quantidade em gramas dos pós como recebidos e processados usados na preparação destas soluções. A densidade dos pós como recebidos foi obtida pelo método de Rietveld (APÊNDICE 4) e a dos pós processados foi obtida pela regra das misturas (EQ.3.4) usando as composições em peso das fases Al_2O_3 e Y_2O_3 constantes do APÊNDICE 3.

$$\frac{V_{pó}}{V_{pó} + V_{H_2O}} = 0,01\% \quad (3.1)$$

onde: $V_{pó}$ é o volume do pó,

V_{H_2O} , é o volume da água destilada

e,

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3.2)$$

Considerando-se que $V_{pó} \ll V_{H_2O}$ e substituindo a EQ. (3.2) na (3.1):

$$m_{pó} = 0,01\rho_{pó} \quad (3.3)$$

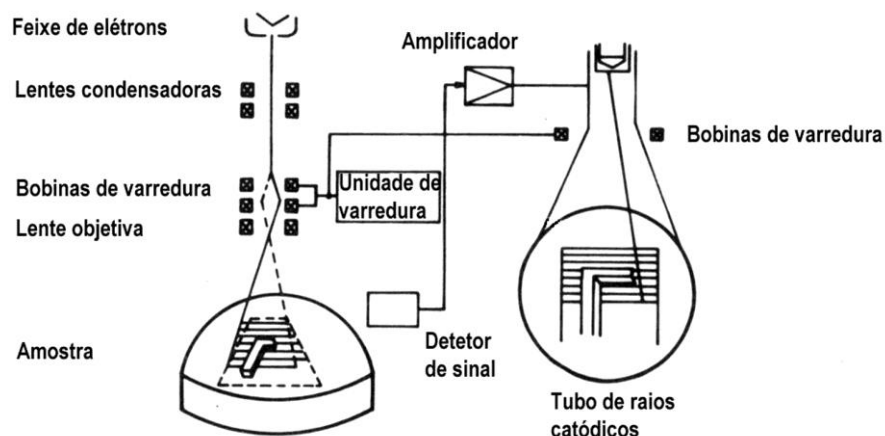


FIG. 3.1 Representação esquemática dos componentes do MEV (MANNHEIMER, 2002)

TAB. 3.4 Quantidade em gramas dos pós como recebidos e processados

Pó	ρ (g/cm ³)	m x 10 ⁻² (g)
Al ₂ O ₃	4,00	4,00
Y ₂ O ₃	5,06	5,06
Nb ₂ O ₅	4,57	4,57
AO 30 min	4,34	4,34
AO 120 min	4,25	4,25

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (3.4)$$

onde: i é a i -ésima fase,

w_i , o percentual em peso da fase i

O pó pesado foi colocado em um frasco contendo 100 ml de água destilada. A suspensão foi preparada com auxílio de uma placa de agitação magnética, modelo 753-A, durante 45 min. Em seguida, a suspensão foi submetida ao uso de ultra-som da marca Thorton modelo T14C, por 12 min.

Com o auxílio de uma pipeta, uma gota da suspensão foi colocada sobre a superfície previamente polida de um suporte de latão. A seguir, o material depositado foi seco a 120 °C por 10 min em uma estufa da marca ELKA.

As amostras foram recobertas com ouro por 3 min na evaporadora Balzers, modelo FL-9496 e observadas no MEV (JEOL, modelo JSM-5800 LV) equipado com o EDS (“Energy

Dispersive X-ray Spectrometer” - Espectrômetro de Dispersão de Energia”) Noran System SIX, modelo 200.

3.3.2 ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL

A área específica superficial corresponde à área de superfície das partículas por unidade de massa ou volume do material. É determinada a partir da adsorção física de um gás, geralmente N₂, medindo-se V_m, que representa o volume de adsorção de uma monocamada sobre as partículas, dada pela EQ. 3.5 (REED, 1995):

$$\frac{P/P_s}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P/P_s (C-1)}{V_m C} \quad (3.5)$$

onde: P é a pressão do gás sobre a amostra,

P_s, pressão de vapor de saturação,

C, uma constante da energia de adsorção,

V_a, o volume do gás adsorvido sobre a superfície

A área específica superficial por unidade de massa S_M é dada pela EQ. 3.6 (REED, 1995):

$$S_M = \frac{N_A V_m A_m}{V_{mol} M_S} \quad (3.6)$$

onde: N_A é o número de Avogadro,

A_m, a área ocupada por uma molécula adsorvida,

V_{mol}, o volume ocupado por 1 mol do gás,

M_S, a massa da amostra

Foi usado o analisador de superfície específica Micromeritics, modelo Gemini observado na FIG. 3.2 (a). As amostras foram submetidas a um tratamento em estufa (modelo Vac Prep 061), mostrada na FIG. 3.2 (b), a 150 °C por 24h para remover a umidade e posteriormente desgaseificadas com nitrogênio a 200 °C por 3h.

3.3.3 TAMANHO DE PARTÍCULA

A análise do tamanho de partícula tanto dos pós como recebidos quanto dos processados, foi realizada por meio de granulometria a laser, empregando um analisador de tamanho de partícula MALVERN, modelo HYDRO 2000 SM, como ilustrado na FIG. 3.3.

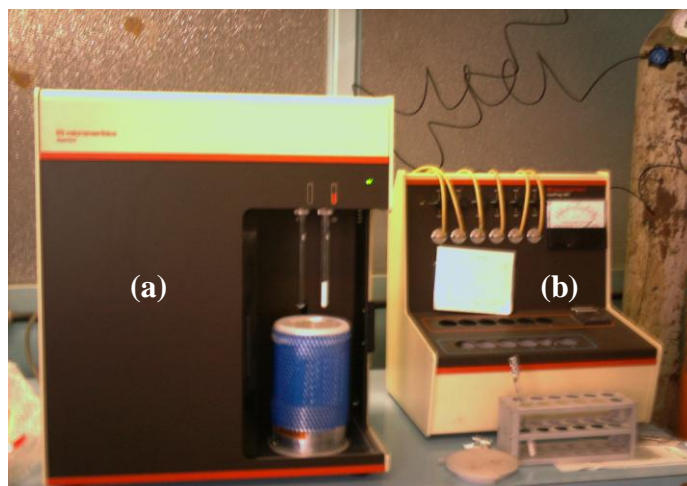


FIG. 3.2 (a) Analisador de superfície específica e (b) Estufa utilizada para secagem dos pós



FIG. 3.3 Equipamento de granulometria a laser da MALVERN

As amostras foram preparadas por meio da adição de 2 ml do diluente hexametáfosfato de sódio para 10 ml de água destilada em um béquer colocado sobre uma placa de agitação magnética durante 15 min, visando melhorar a dispersão dos materiais para a análise.

No equipamento, efetuou-se o ajuste do “background” com o controlador de unidade de dispersão a 1400 rpm, até atingir a intensidade do laser de 79,50%. Após esta etapa, adicionou-se cuidadosamente pequenas quantidades de material no porta-amostras do equipamento, como pode ser visto na FIG. 3.4, até alcançar o índice de obscuração do laser, em torno de 13,80%. A seguir, o material ficou sob dispersão em água destilada por um período de 30 min, para estabilizar a distribuição granulométrica. A curva de distribuição foi obtida pelo princípio de Fraunhofer, que é uma técnica adequada para a caracterização de materiais com tamanho de partícula entre 1-200 μm , onde um feixe de laser é colimado para um diâmetro de poucos milímetros e passado através da amostra. Porém, esta técnica promove um erro de precisão na medida de distribuição de tamanho de partícula (ANNAPRAGADA, p. 219-227, 1996).

Nesta análise foi utilizado o programa MASTERSIZER 2000 que realiza cinco medidas para obter uma média aritmética na distribuição de 90, 50 e 10% passante (d_{90} , d_{50} e d_{10}). O resultado é dado pelo volume percentual em função do tamanho de partícula. Este volume consiste na razão entre o volume do diâmetro medido em cada partícula pelo volume total das partículas.



FIG. 3.4 Detalhe da deposição da amostra no porta-amostras da MALVERN

3.3.4 FASES CRISTALINAS

A técnica da difração de raios-X (DRX) é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas em materiais cerâmicos, pois os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (ALBERS, 2002, p.1-4). Nesta dissertação, esta técnica foi utilizada para caracterizar qualitativamente e quantitativamente os pós como recebidos de Al_2O_3 , Y_2O_3 e Nb_2O_5 e os mesmos após serem processados.

O DRX baseia-se na incidência de um feixe de raios-X sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d_{hkl} . Na FIG. 3.5, feixes difratados pelos planos apresentam o fenômeno da difração (REED, 1995, GERMAN, 1996). De acordo com a EQ. 3.7, que descreve a Lei de Bragg, se a diferença entre seus caminhos ópticos for múltiplo de um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva.

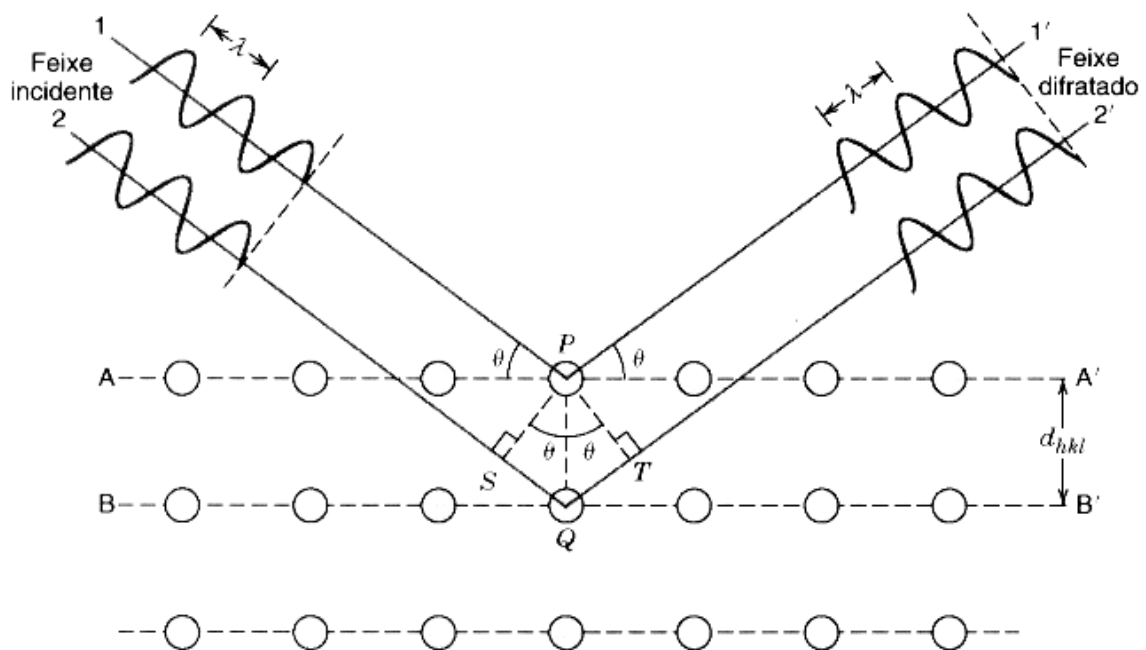


FIG. 3.5 Esquema de difração de raios-X (CALLISTER, 2002)

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.7)$$

onde: θ é a metade do ângulo que o feixe difratado forma com o feixe incidente,
 λ , o comprimento de onda,
 n , ordem de difração,
 d_{hkl} , a distância interplanar

As análises em DRX foram realizadas em um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda $1,5453\text{\AA}$, com uma tensão de tubo de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura com 2θ entre 20 e 80° . O tempo de coleta dos pós como recebidos e processados foi de 5s por passo, com 1° , 1° e $0,3^\circ$ para a fenda incidente, divergente e programável, respectivamente. A FIG. 3.6 apresenta o goniômetro utilizado.

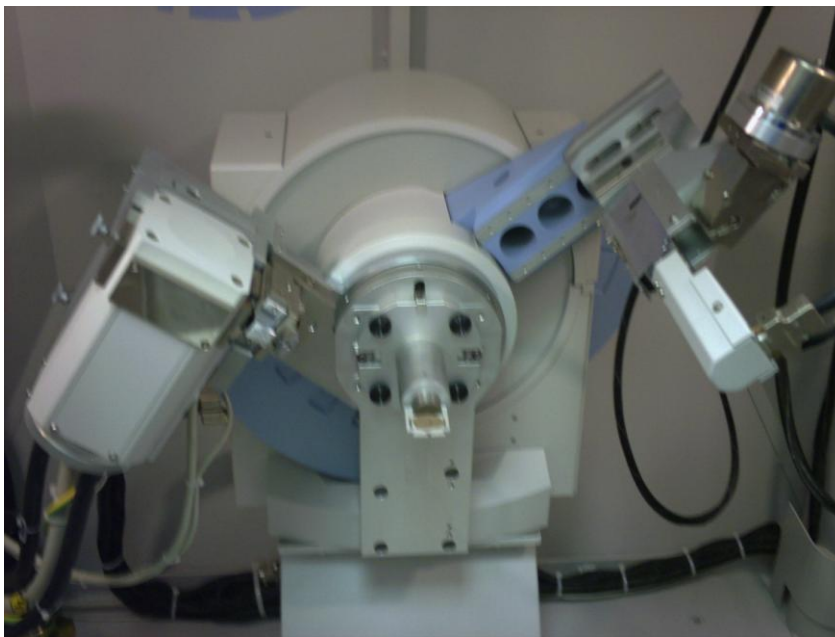


FIG. 3.6 Goniômetro da PANalytical

Em 1969, H. M. Rietveld desenvolveu um programa baseado no refinamento por mínimos quadrados que permitia a completa caracterização cristalográfica de um material mono ou multifásico. Desde então, o método de Rietveld tem sido amplamente empregado na determinação de estruturas cristalinas e análise quantitativa de fases. Os programas atualmente utilizam um algoritmo baseado no ajuste de curvas por mínimos quadrados para refinar um modelo estrutural teórico em relação a difratogramas reais (PASCOAL, 2002, p. 1-8).

De acordo com a EQ. 3.8, utilizada no método de Rietveld, a intensidade calculada y_i^{CAL} , é determinada a partir de modelos estruturais e de perfis e também da contribuição da radiação de fundo (YOUNG, 1993, ORTIZ, 2001, p. 1237-48):

$$Y_i^{CAL} = b_i + \sum_j S_j \sum_g M_{jg} LP_{jg} F_{jg}^2 A_{jg} \Omega_{jg} (2\theta_i - 2\theta_{jg}) \quad (3.8)$$

onde: b_i é a intensidade da radiação de fundo do i -ésimo passo,
 j , refere-se às diferentes fases cristalinas,
 g , refere-se aos índices de Miller (hkl) para as reflexões de Bragg,
 S_j , é o fator de escala de Rietveld para a j -ésima fase,
 M_{jg} , o fator de multiplicidade,
 LP_{jg} , o fator de polarização de Lorentz,
 F_{jg} , o fator de estrutura,
 A_{jg} , o fator de absorção,
 Ω_{jg} , a função de perfil de reflexão

No método de Rietveld, o refinamento por mínimos quadrados serve para avaliar os parâmetros calculados até que o melhor ajuste entre y_i^{OBS} e y_i^{CAL} seja atingido. A quantidade a ser minimizada é o indicador S, da qualidade do refinamento GOF (“Goodness of Fit” – índice da qualidade do refinamento), descrito pela EQ. 3.9 (YOUNG, 1993, JIMENEZ, 2004, p. 943-9):

$$S^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_i^{OBS} - Y_i^{CAL})^2}{N - P} \quad (3.9)$$

onde: $w_i = 1/y_i^{\text{OBS}}$ é o percentual em peso da fase i ,

N , o número de pontos de dados,

P , o número de parâmetros refinados

Valores de GOF (S) podem ser bons indicativos de comparação entre resultados, sendo que o valor mínimo esperado (ou seja, quando o refinamento está completo e o único erro presente é o ruído estatístico) é igual a 1. Valores acima de 1,5 indicam provavelmente modelos de refinamento inadequados. No entanto, para amostras mais complexas, com presença de fases não totalmente cristalinas e fases minoritárias, valores mais altos de S podem ser aceitos (YOUNG, 1993, PASCOAL, 2002, p. 1-8).

3.4 PROCESSAMENTO

3.4.1 PRODUÇÃO DA MISTURA Al_2O_3 - Y_2O_3

Os pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 foram misturados na proporção em peso de 63,65% de Al_2O_3 e 36,35% de Y_2O_3 , que correspondem a 79,5 e 20,5% em mols, respectivamente, conforme a TAB. 3.5 e a FIG. 2.2. Por meio da regra das misturas (EQ. 3.4), foi obtida a densidade teórica da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 . Para esta medida, foi usada a densidade teórica das fases presentes (ICSD), sendo então obtido o valor de $4,33 \text{ g/cm}^3$. A moagem dos pós tem por objetivo a redução do tamanho de partícula e o aumento da homogeneidade da mistura, da área superficial e da afinidade química entre os seus componentes.

O princípio de funcionamento do moinho de bolas do tipo planetário consiste no movimento de rotação de copos de moagem em relação a um disco central, conforme mostrado na FIG. 3.7. Os pós no interior dos copos são submetidos a colisões com corpos de moagem e atrito nas paredes, promovendo assim melhor eficiência na moagem. A moagem foi realizada em moinho de bolas planetário Retsch, modelo PM-400, equipado com copos de aço de 10 cm de diâmetro interno e volume de 500 ml, revestidos internamente com WC. Os corpos de moagem utilizados foram bolas de Al_2O_3 com diâmetros na faixa de 2 a 3 mm.

TAB. 3.5 Proporção estequiométrica da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	Densidade (g/cm^3)	Mols(%)	Peso Molecular(g)	Peso(%)
Y_2O_3	5,06	20,50	46,29	36,35
Al_2O_3	4,00	79,50	81,06	63,65
	4,33	Total	127,35	1,00

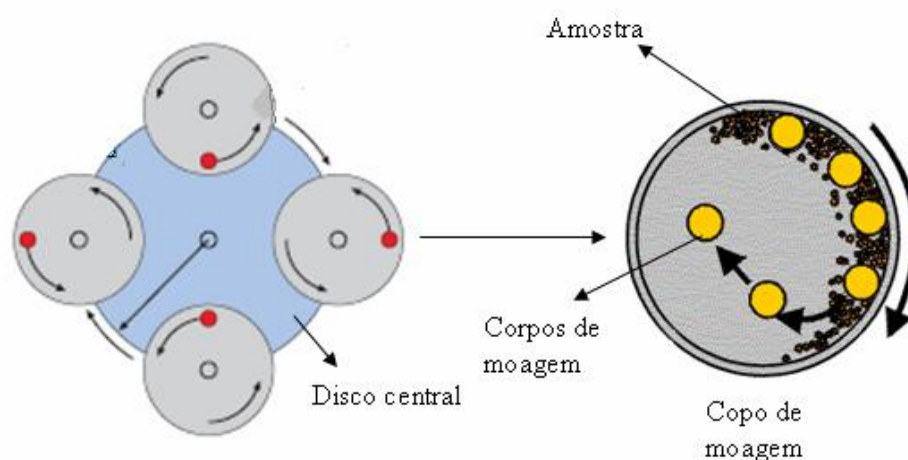


FIG. 3.7 Princípio de funcionamento do moinho planetário de bolas (<http://www.retsch.de>)

Segundo a literatura, a moagem da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ é realizada em moinho de bolas, em etanol e geralmente com tempos superiores à 4h, como pode ser verificado por meio da TAB. 3.6. Antes de iniciar o processo de moagem, é necessário realizar um procedimento de descontaminação bem cuidadoso, que consiste inicialmente em lavar os copos de moagem e depois realizar uma moagem de 1h com bolas de Al_2O_3 com rotação dos copos de 250 rpm, nas condições descritas na TAB. 3.7, segundo o trabalho de Lima (2006). A moagem propriamente dita foi realizada nas condições apresentadas na TAB. 3.8, por um período de 2h. Durante esta moagem, foram retiradas alíquotas nos tempos de 1, 30 e 60 min para caracterização.

De acordo com o trabalho de Kong (2002, p. 344-348), os copos de moagem devem estar com a metade do seu volume preenchido, ou seja, 250 ml sendo que cerca de 60% deste volume deve ser preenchido com os corpos moedores.

TAB. 3.6 Condições de moagem e secagem dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3

Referência	Moagem	Copo de moagem	Meio	Corpos de moagem	Tempo(h)	Secagem
a	Moinho de bolas	#ND	Etanol	ND	ND	ND
b	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
c	Moinho de bolas	ND	Etanol	^z Bolas de aço	ND	ND
d	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
e	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de aço	ND	ND
f	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
g	Moinho de bolas	WC	Etanol	WC	12	Ao ar
h	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de aço	24	ND
i	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	12	ND
j	Moinho de bolas	Polietileno	Etanol	Bolas de aço	ND	Evaporador rotatório
k	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	4	ND
l	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de Al_2O_3	4	ND
*	Moinho de bolas	Polietileno	Etanol	Bolas de aço	24	ND
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	Vácuo
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	Evaporador rotatório
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	Vácuo
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de ZrO_2	24	ND
*	Moinho de bolas	Polietileno	Etanol	Bolas de aço	24	ND
*	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de ZrO_2	12	ND

Não disponível; ^z recobertas com polietileno; *referências de Lima (2006)

^a (LI, 2000, p. 2395-2405), ^b (TACHIWAKI, 2001, p. 603-606), ^c (HAY, 1994, p. 1473-1485), ^d (OCHIAI, 2005, p. 1241-1248), ^e (ALKEBRO, 2000, p. 2169-2174), ^f (RAMANATHAN, 2003, p. 477-484), ^g (KONG, 2002, p. 344-348), ^h (WANG, 2000, p. 39-43), ⁱ (PALMERO, 2007, p. 261-267), ^j (HARADA, 2004, p. 2215-2222), ^k (PALMERO, 2006, p. 941-947), ^l (TORRECILLAS, 2006, p. 1-8) (Adaptado de Lima, 2006)

Com o término da moagem, os pós foram postos em bandejas de vidro do tipo pirex e levados para a estufa à uma temperatura em torno de 120 °C e deixados por 48h para secagem. Após a secagem, os pós foram desaglomerados em gral e pistilo de Al₂O₃ e passados em peneira de 80 mesh (0,177 mm), por meio de um vibrador de peneiras, modelo TWB, em agitação de 25 Hz por um tempo de 3 min para cada passada. Os pós restantes foram novamente desaglomerados e o processo foi repetido até que não houvesse mais pó passante. Foram necessárias cerca de 50 operações para concluir o processo de peneiração.

TAB. 3.7 Condições experimentais de descontaminação

Descontaminação	Volume(ml)	Volume(%)	Massa(g)
Volume total dos copos	500	-	-
Volume preenchido	250	50 ^λ	-
Corpos moedores de Al ₂ O ₃	150	60 ^δ	347
Suspensão	100	40 ^δ	-
Pós de Al ₂ O ₃	20	20 ^ξ	80
Isopropanol	120	80 ^ξ	-

Em relação ao: ^λ volume total, ^δ volume preenchido, ^ξ volume da suspensão (LIMA, 2006)

TAB. 3.8 Condições experimentais de moagem da mistura Al₂O₃-Y₂O₃

Moagem	Volume(ml)	Volume(%)	Massa(g)
Volume total dos copos	500	-	-
Volume preenchido	275	55 ^λ	-
Corpos moedores de Al ₂ O ₃	150	55 ^δ	347
Suspensão	125	45 ^δ	-
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	25	20 ^ξ	100
Isopropanol	150	120 ^ξ	-

Em relação ao: ^λ volume total, ^δ volume preenchido, ^ξ volume da suspensão (LIMA, 2006)

3.4.2 ESTUDO DA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

Inicialmente, foi realizada a investigação da formação das fases intermediárias, YAM e YAP, até a formação completa do YAG. Para isto, a mistura AO foi acomodada em matriz e punção de aço de 20 mm de diâmetro, como pode ser visto na FIG. 3.8. A carga aplicada, de 2,4 kg, gerou uma pressão de 0,76 MPa. De acordo com o trabalho de Lima (2006), o compósito foi formado a 1400 °C, com patamar de 3h. Desta forma, nesta pesquisa, os corpos produzidos foram inicialmente tratados termicamente a 1200, 1300 e 1400 °C, por 3h. A formação completa da fase YAG em 1300 °C, por 3h. Após este estudo inicial, foram realizados tratamentos térmicos nesta mesma temperatura, por 30 min, 1 e 2h, sendo que a fase YAG formou-se em 2h. Depois foram realizados mais dois tratamentos térmicos, a 1100 °C, por 30 min e a 1200 °C, por 30 min, para o estudo de formação das fases YAM e YAP. Para esta pesquisa, utilizou-se um forno NETZSCH modelo 417/1 com temperatura máxima de operação de 1600 °C, como mostrado na FIG. 3.9, sobre taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera a ar.

3.4.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

Para a sua produção, 200g de pós foram tratados termicamente a 1300 °C, por 2h. O compósito, denominado AY, foi cominuído em gral e pistilo de Al_2O_3 . Em seguida, foi preparada a mistura YN, a partir de 96g de AY e 4g de Nb_2O_5 . Também foram preparadas mais duas misturas, pós de Al_2O_3 (AL) e Al_2O_3 - Nb_2O_5 (AN), com 96% em peso de Al_2O_3 e 4% em peso de Nb_2O_5 . Para a moagem destas misturas, novamente foi realizada uma descontaminação nas mesmas condições da TAB. 3.7. O tempo de moagem foi maior, de 4 h, para garantir uma redução do tamanho de partícula dos pós, que foram produzidos na condição de desaglomerado somente. Foi retirada uma alíquota no tempo de 2h para caracterização. Os procedimentos para secagem, desaglomeração e peneiramento foram os mesmos utilizados anteriormente.

O Nb_2O_5 , como aditivo de sinterização no Al_2O_3 (4% em peso), foi empregado na tese de Alaelson (2004) com resultados relevantes. A sinterização a 1450 °C por 3h produziu um material com densidade de 90%, dureza de 12,73 GPa e uma excelente performance balística. Estas condições de aditivação e de sinterização serviram de base para o trabalho atual.



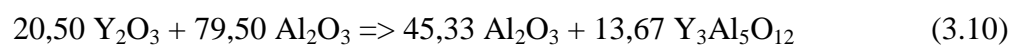
FIG. 3.8 Matriz e punção



FIG. 3.9 Forno de sinterização NETZSCH

De acordo com a EQ. 3.10, o compósito foi preparado na composição eutética 63,65% em peso de Al_2O_3 e 36,35% em peso de YAG, como pode ser verificado na TAB. 3.9. A densidade foi obtida por meio da regra das misturas (EQ. 3.4) usando a densidade teórica de cada fase (ICSD). O valor obtido para AY foi de $4,31 \text{ g/cm}^3$.

Em cada uma das quatro amostras, adicionou-se 1,5% em peso de ligante (Polietilenoglicol) de peso molecular 200. A finalidade deste material é melhorar a densificação à verde por meio da aderência entre as partículas (REED, 1995).



TAB. 3.9 Proporção estequiométrica em peso do composto Al₂O₃-YAG

Mistura AY	Densidade (g/cm ³)	Número de mols	Peso Molecular (g)	Peso(%)
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,53	13,67	81,13	63,65
Al ₂ O ₃	3,97	45,33	46,22	36,35
	4,31	Total	127,35	1,00

3.4.4 PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES

A prensagem permite a compactação de pós ou de materiais granulares confinados em uma matriz rígida ou em um molde flexível (REED, 1995), numa dada pré-forma desejada. Os produtos produzidos pela prensagem incluem uma grande variedade de cerâmicas magnéticas e dielétricas, além de telhas cerâmicas e produtos de porcelana (REED, 1995).

Os estágios da prensagem consistem de: (1) preenchimento de uma matriz, (2) compactação, e (3) ejeção. A prensagem ocorre pelo movimento do punção na matriz. O punção pára após um deslocamento definido por um controle mecânico e a pressão é determinada por controle hidráulico (REED, 1995).

A carga que define a pressão de compactação depende do diâmetro da matriz e pode chegar a algumas toneladas, suficientes para uma pressão de compactação entre 20-100 MPa (REED, 1995).

De acordo com a literatura (TAB. 3.10), a conformação dos pós do composto Al₂O₃-YAG por meio de prensagem uniaxial está na faixa de 30 a 300 MPa, com densidade a verde entre 36,5 e 62,0%, o que está de acordo com os valores usuais para os materiais cerâmicos (REED, 1995, GERMAN, 1996, BARSOU, 1997). Nesta pesquisa, foi realizada uma prensagem uniaxial de 70 MPa.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 10000, mostrada na FIG. 3.10, com 20s de aplicação de carga. Após a compactação dos corpos verdes, o ligante foi evaporado lentamente em uma faixa de temperatura até 500 °C no forno de marca EDG, modelo 3P-S.

TAB. 3.10 Condições de prensagem dos pós do compósito Al₂O₃-YAG

Referências	m(g)	Dimensões(mm)	Uniaxial(MPa)	Densidade(%)
a	ND	ND	300	36,5
b	5	ND	30	53,0
c	ND	13(diâmetro)x3	200	ND
d	ND	ND	150	56,0
e	ND	ND	196	ND
f	ND	ND	200	62,0
g	ND	10(diâmetro)x2	50	ND

^a (PALMERO, 2006, p.941-947), ^b (LIMA, 2006), ^c (WEN, 2004, p. 2681-2688), ^d (RAMANATHAN, 2003, p. 477-484), ^e (TACHIWAKI, 2001, p. 603-606), ^f (LI, 2000, p. 2395-2405), ^g (KONG, 2002, p. 344-348)



FIG. 3.10 Prensagem uniaxial na máquina universal de ensaios EMIC

3.4.5 MEDIDAS DE DENSIDADE DOS CORPOS VERDES

A densidade geométrica (ρ_g) dos corpos verdes foi obtida por meio do quociente da massa do corpo verde pelo seu volume, como apresentado na EQ. 3.11. O seu dimensionamento consistiu na medida do diâmetro e espessura de cada amostra, com o uso de

um micrômetro com precisão de 1×10^{-2} mm e também na medida da massa, com a utilização de uma balança eletrônica modelo HS4 de precisão de 1×10^{-2} g.

A densidade percentual, ρ_{gr} , é igual ao quociente de ρ_g pela densidade de Rietveld (ρ_r), como apresentada na EQ. 3.12. Esta densidade foi determinada pela regra das misturas (EQ. 3.4), por meio das composições em peso e das densidades de cada fase, w_i e ρ_i , respectivamente, que são obtidas pelo método de Rietveld e estão apresentadas no APÊNDICE 4.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.11)$$

$$\rho_{gr} = \frac{\rho_g}{\rho_r} \quad (3.12)$$

3.4.6 SINTERIZAÇÃO

A TAB. 3.11 apresenta as condições de sinterização do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG encontradas na literatura. A TAB. 3.12 mostra os aditivos empregados na mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 , sendo que o procedimento experimental encontra-se descrito na seção 2.4.2.

Nesta dissertação, foram empregadas as temperaturas de sinterização de 1400 e 1450 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, no forno de sinterização mostrado na FIG. 3.9, por 2, 3 e 4 h, ao ar, como apresentado na TAB. 3.11. Foram produzidos cinco corpos de prova para cada condição de sinterização.

TAB. 3.11 Condições de sinterização do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG

Referência	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (min)	Taxa de resfriamento (°C/min)	Atmosfera	Tipos de sinterização
a	#ND	1600	120	ND	ar	SSS
b	10,0	1600	60	0,5	Vácuo	HP(ND)
c	10,0	1600	180	10,0	ar	SSS
d	10,0	1400	60	ND	N ₂	HP(300MPa)
e	ND	1450-1650	60	ND	N ₂	HP(30MPa)
f	ND	1400-1650	60	ND	N ₂	HP(30MPa)
g	5,0	1500	120	10,0	ar	SSS
Esta dissertação	10,0	1400-1450	180	10,0	ar	SSS e LPS

não definido no artigo

^a (TORRECILLAS, 2006, p. 1-8), ^b (WANG, 2000, p. 39-43), ^c (PALMERO, 2006, 941-947), ^d (LI, 1999, p. 1073-1080), ^e (WANG, 2001, p. 721-723), ^f (WANG, 2001, p. 779-783), ^g (KONG, 2002, p. 344-348)

TAB. 3.12 Condições de aditivação para o compósito Al₂O₃-YAG

Referência	aditivo	%p aditivo	%p Al ₂ O ₃	%p Y ₂ O ₃	%p YAG
a	MgO	12,95	67,71	19,34	-
b	MgO	500 ppm	42,95	57,05	-
c	*TEOS	0,50	ND	ND	-
Esta dissertação	Nb ₂ O ₅	4,00	34,90	-	61,10

* tetraetil ortossilicato

^a(WANG, 2000, p. 39-43); ^b(PALMERO, 2006, p. 941-7); ^c(WEN, 2004, p. 2681-2688)

3.5 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS

3.5.1 MEDIDAS DE DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade aparente e a porosidade aparente foram obtidas pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Foi usada uma balança do tipo METTLER, modelo AE 200, cuja precisão é de 1×10^{-4} g. As amostras sinterizadas foram depositadas em um béquer com 200 ml de água destilada, levada à ebulição por um período de 1h, a fim de se eliminar possíveis bolhas de ar presentes no interior dos corpos de prova. Após esta operação, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente com a adição de água destilada e em seguida o béquer foi introduzido na balança. Com o auxílio de uma pinça, as peças foram retiradas uma a uma para as medidas de massa imersa (mi) conforme a FIG. 3.11. A seguir, com o auxílio de um pano multi-uso (Perfex ®) foi retirado o excesso de água de cada amostra, que em seguida foi pesada como mostrado na FIG. 3.12, obtendo-se assim a medida da massa úmida (mu). Em seqüência, os corpos de prova foram secos em estufa por 2h a 140 °C, para a realização das medidas de massa seca (ms).

A porosidade aparente (Pa) é definida pela norma como sendo o quociente do volume dos poros abertos pelo volume aparente, dada pela EQ. 3.13. A massa específica aparente (Mea), em g/cm³, é calculada pela razão da massa seca (ms) pelo volume aparente (Va), descritas pelas EQ. 3.14 e 3.15, respectivamente.



FIG. 3.11 Detalhe da amostra durante a medida de massa imersa



FIG. 3.12 Posicionamento da amostra na medida da massa úmida

$$P_a = \frac{(\mu - m_s) \times 100}{(\mu - m_i)} \quad (3.13)$$

onde: μ é a massa úmida,
 m_s , a massa seca,
 m_i , massa imersa

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{m_e} \quad (3.14)$$

onde: m_e é a massa específica da água de valor 1g/cm^3

$$M_{ea} = \frac{m_s}{V_a} \quad (3.15)$$

onde: V_a é o volume aparente

Neste trabalho, foi calculada a densidade percentual (ρ_{mr}) por meio do quociente da M_{ea} pela densidade teórica obtida pelo método de Rietveld (ρ_r), cujos valores encontram-se no APÊNDICE 5.

3.5.2 RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Foram medidas as dimensões do diâmetro e da espessura do corpo verde e do corpo sinterizado com um micrômetro com precisão de 1×10^{-2} mm. Também foi pesada a massa do corpo verde e do sinterizado a fim de se verificar a perda percentual de massa.

3.5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras foram caracterizadas morfológicamente em microscopia óptica e eletrônica. Utilizou-se o microscópio óptico marca Olympus, modelo PME3. Nas análises em MEV, foram feitas imagens com elétrons secundários e retroespalhados, além de microanálise em EDS.

Para a análise por MEV foram preparados dois tipos de superfície: uma por embutimento e lixamento e a outra apenas com corte em cortadeira. Para a primeira superfície foi preparada uma amostra para cada condição de sinterização, embutida em baquelite nas dimensões de $6 \times 6 \text{ mm}^2$, utilizando a embutidora modelo TEMPOPRESS (Struers). Foram realizados

lixamentos seguindo a seqüência de lixas de SiC (de 400, 600 e 1200 mesh), no tempo médio de 30 min. Para a segunda superfície foram cortadas as bordas das pastilhas na cortadeira modelo Minitom, marca Struers e fixadas em suporte de latão com uma fita de carbono. Para análise por elétrons secundários, foi depositado Au durante 3 min. A análise por elétrons retroespalhados e por EDS foi realizada sem deposição de Au. Esta análise não foi possível para as amostras embutidas, pois não houve contraste das fases.

3.5.4 FASES CRISTALINAS

Os corpos de prova sinterizados foram cortados na cortadeira Minitom, marca Struers nas dimensões de $2 \times 14 \text{ mm}^2$, para fins de análise de DRX nas mesmas condições dos pós iniciais e processados, descritos na seção 3.3.4. A quantificação das fases foi realizada pelo método de Rietveld, tendo sido utilizado o programa TOPAS versão Acadêmica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.1.1 MORFOLOGIA

As FIG. 4.1 e 4.2 mostram o pó de Al_2O_3 como recebido. Observa-se a existência de partículas submicrométricas, aproximadamente equiaxiais com dimensões variáveis e presença de aglomerados.

As FIG. 4.3 e 4.4 mostram o pó de Y_2O_3 como recebido, formado por partículas de tamanho micrométrico com aspecto irregular e facetado.

O pó de Nb_2O_5 como recebido, mostrado na FIG. 4.5, revelou partículas micrométricas com formas poligonais regulares bem definidas.

A mistura AO após 30 min de moagem (FIG. 4.6 e 4.7) indica uma redução do tamanho de partícula, como pode ser verificado comparando-as com as FIG. 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Foram observadas aglomerações em algumas regiões da amostra. Este efeito é comum para pós com menores tamanho de partícula.

A mistura AO após 120 min de moagem, mostrada nas FIG. 4.8 e 4.9, apresentou partículas de tamanho submicrométrico e formato mais arredondado.

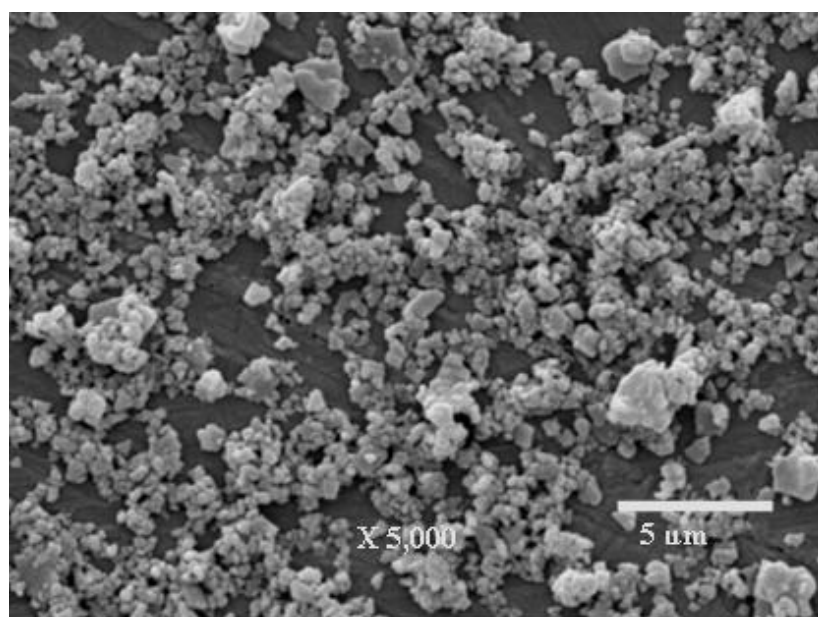


FIG. 4.1 Micrografia do Al_2O_3 como recebido, com aumento de 5.000X

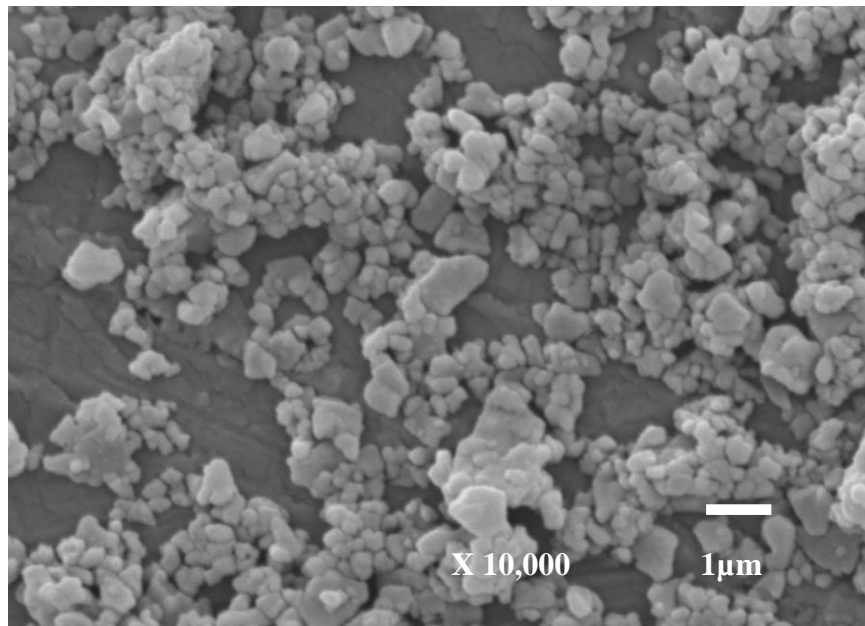


FIG. 4.2 Micrografia do Al_2O_3 como recebido, com a região central da FIG. 4.1 em destaque, com aumento de 10.000X

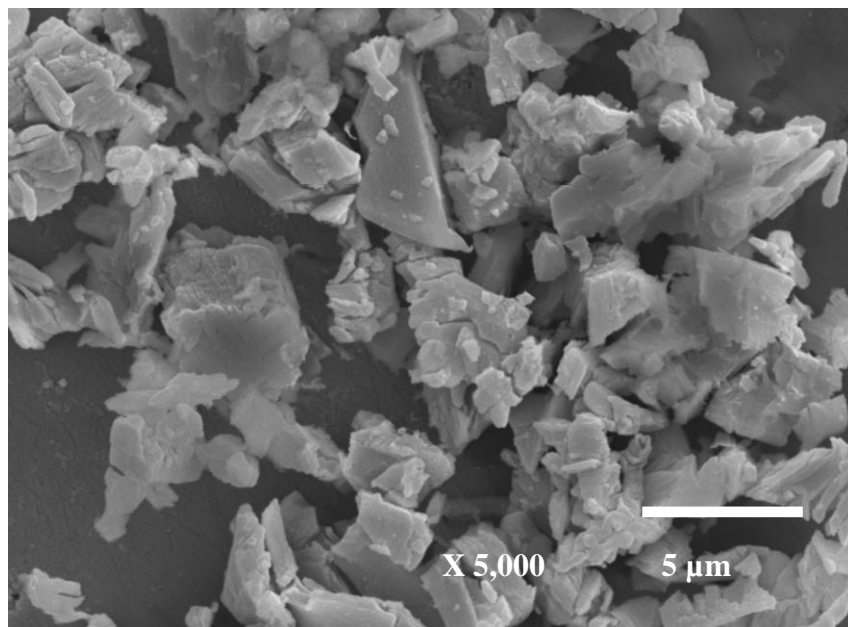


FIG. 4.3 Microestrutura do Y_2O_3 como recebido, com aumento de 5.000X

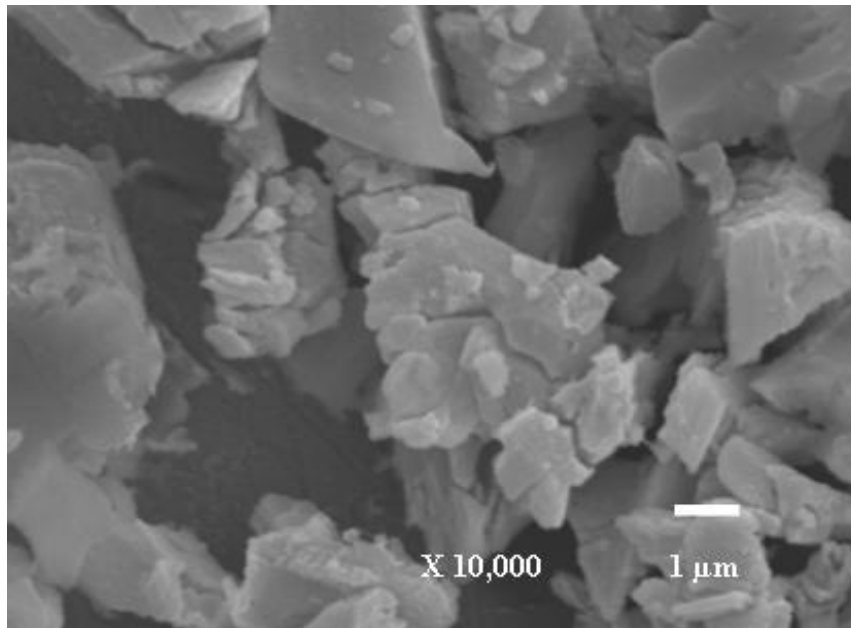


FIG. 4.4 Microestrutura apresentando o Y₂O₃ como recebido, com o campo central da FIG. 4.3 em destaque, com aumento de 10.000X

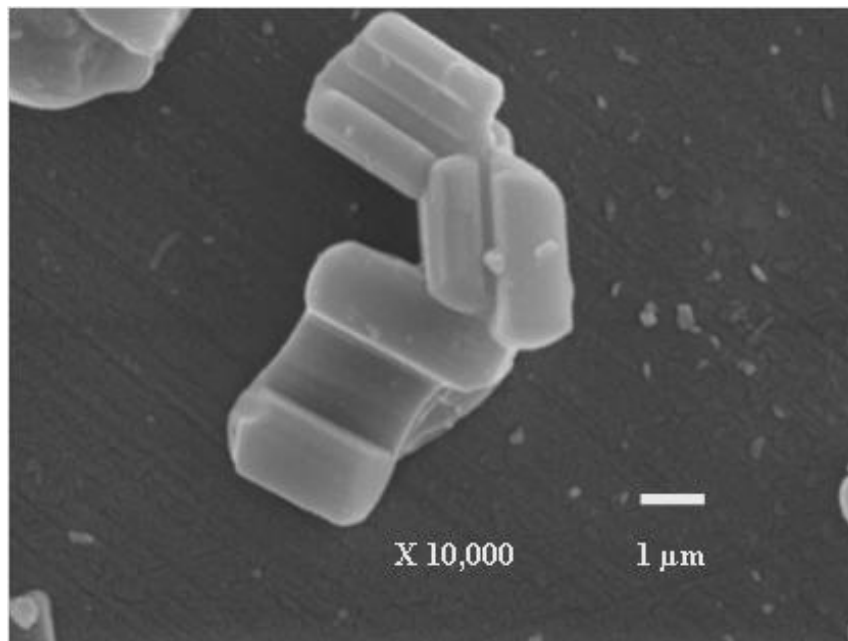


FIG. 4.5 Nb₂O₅ como recebido com aumento de 10.000X

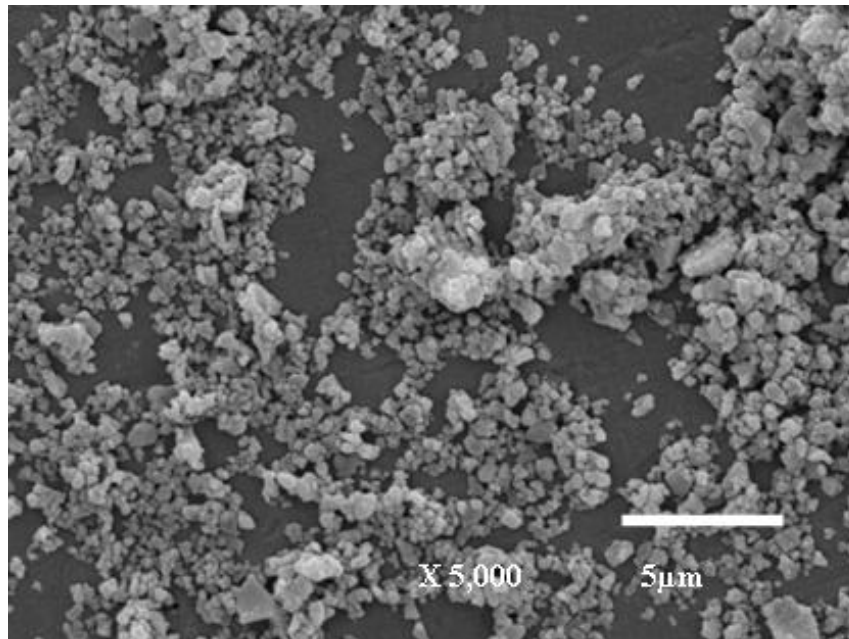


FIG. 4.6 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ com 30 min de moagem e aumento de 5.000X

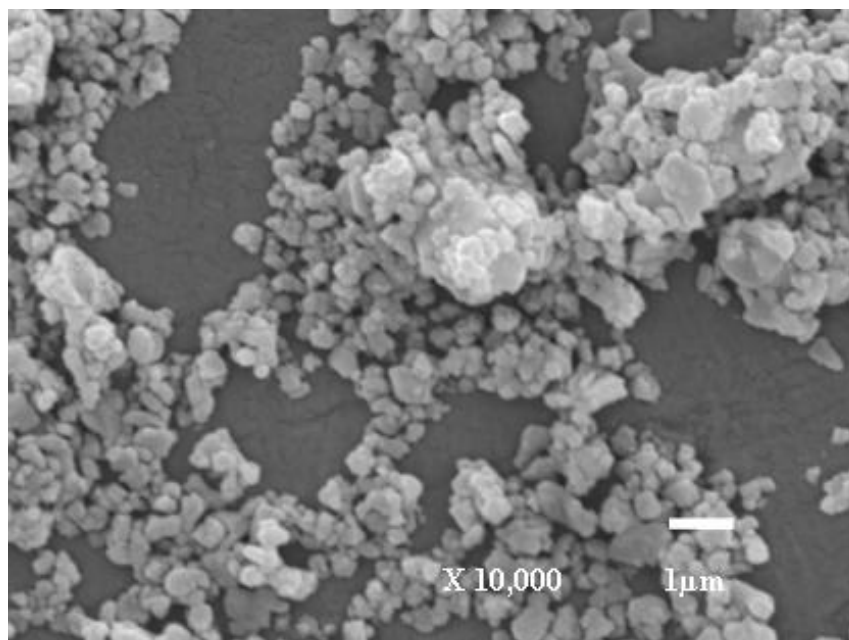


FIG. 4.7 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ com 30 min de moagem, destaque do campo central da FIG. 4.6, com aumento de 10.000X

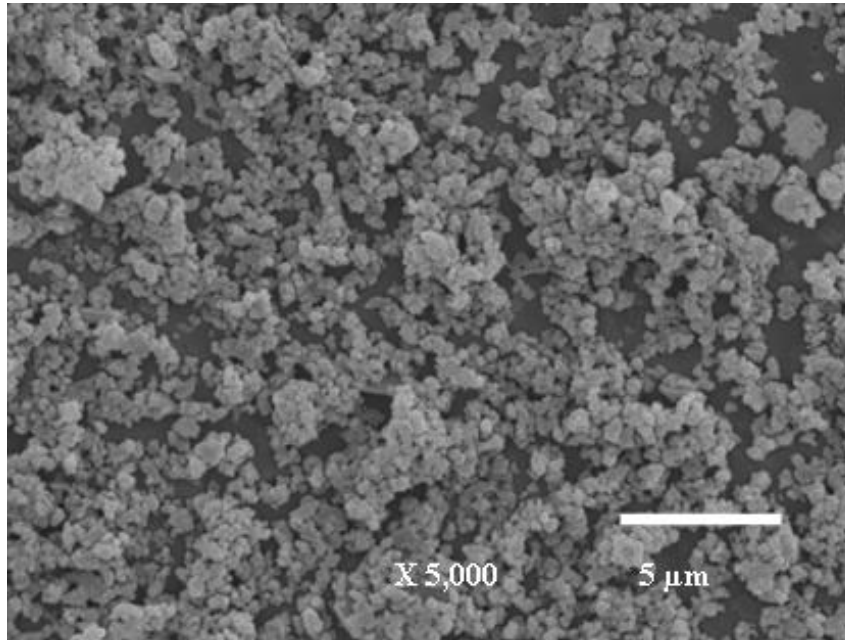


FIG. 4.8 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ com 120 min de moagem e aumento de 5.000X

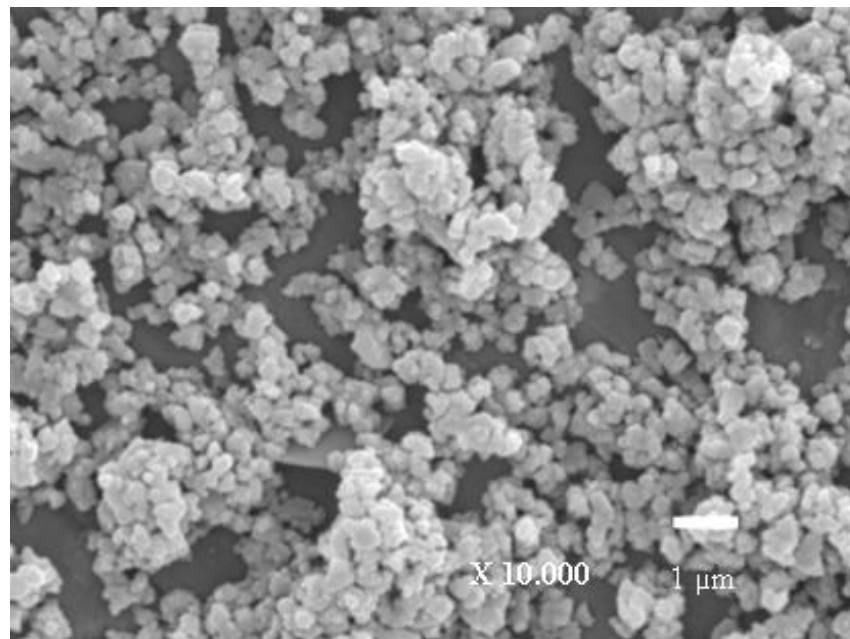


FIG. 4.9 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ com 120 min de moagem, com a região central da FIG.4.8 em destaque e aumento de 10.000X

4.1.2 ÁREA SUPERFICIAL

A TAB. 4.1 apresenta os valores de área superficial. A FIG. 4.10 apresenta a distribuição de área de superfície dos pós como recebidos, de AO com 1, 30, 60 e 120 min de moagem e dos pós tratados termicamente que foram submetidos à moagem, AY e YN, nos tempos de 2 e 4h. Os pós como recebidos apresentaram áreas superficiais crescentes com o aumento do tempo de moagem, coerentes com a tendência de diminuição de tamanho de partícula mostradas nas micrografias anteriores. O gráfico obtido mostrou um aumento contínuo de área superficial do AO à medida que se aumentou o tempo de moagem. Isto sinaliza que não houve um limite de moagem no tempo de 120 min. Já o pó YN não apresentou variação de área superficial com o tempo de moagem. O pó AY, por sua vez, apresentou um pequeno crescimento, indicando que o tempo de moagem poderia ter sido superior a 4h.

4.1.3 TAMANHO DE PARTÍCULA

O APÊNDICE 1 apresenta os gráficos de volume acumulado em função do tamanho de partícula dos pós como recebidos e processados. Estes resultados estão consolidados na TAB. 4.2.

TAB. 4.1 Valores de área superficial dos pós como recebidos e processados

Material	Tempo(min)	Área Superficial (m ² /g)
Al ₂ O ₃	-	7,91
Y ₂ O ₃	-	3,63
Nb ₂ O ₅	-	0,99
AO	1	6,58
	30	8,02
	60	10,05
	120	11,66
AY	120	11,77
	240	12,91
YN	120	12,72
	240	12,84

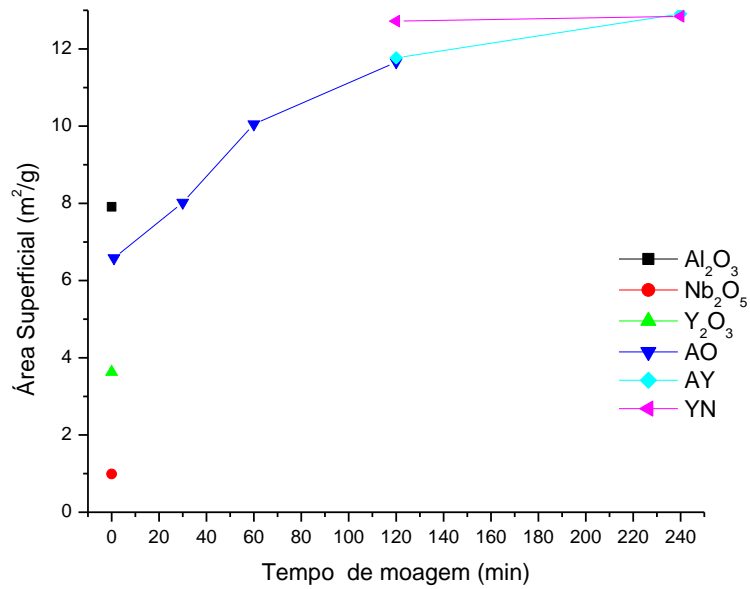


FIG. 4.10 Área de superfície dos pós como recebidos e processados

Os dados de distribuição granulométrica de tamanho de partícula dos pós como recebidos, Al₂O₃, Y₂O₃ e Nb₂O₅, em 10, 50 e 90% passante (d₁₀, d₅₀ e d₉₀), são apresentados na FIG. 4.11.

TAB. 4.2 Distribuição granulométrica dos pós como recebidos e processados

Material	Tempo (min)	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Al ₂ O ₃	-	0,61	1,27	4,95
Y ₂ O ₃	-	4,13	10,00	20,66
Nb ₂ O ₅	-	4,36	20,80	46,31
AO	1	0,83	3,67	27,57
	30	0,75	3,56	13,70
	60	0,74	2,38	12,76
	120	0,64	1,74	16,94
AY	120	0,53	0,99	10,78
	240	0,52	0,98	11,48
YN	120	0,56	1,12	15,32
	240	0,54	1,03	21,37
AN	240	0,50	0,95	26,38

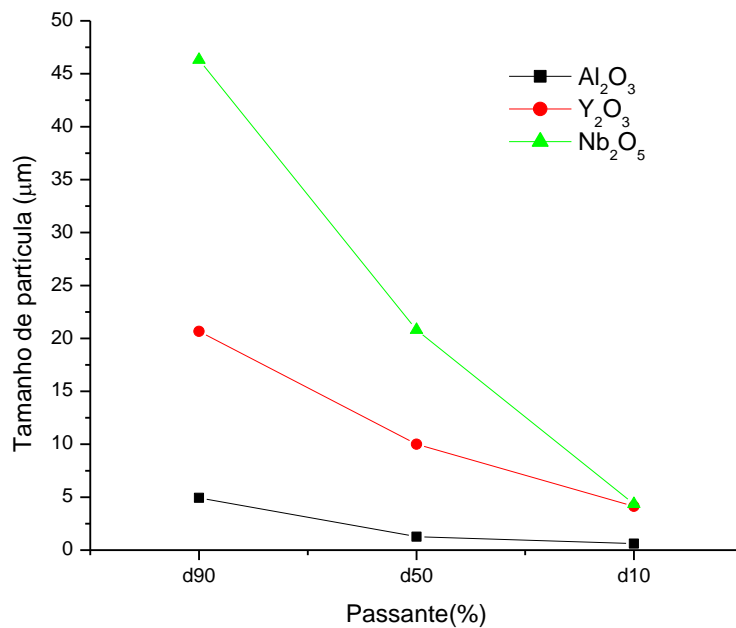


FIG. 4.11 Tamanho de partícula em função do percentual passante dos pós como recebidos

Os valores de d_{50} dos pós reagentes foram cerca de duas vezes maiores do que aqueles fornecidos pelos fabricantes, como pode ser visto nos itens (3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3). Provavelmente esta diferença ocorreu pelo fato de terem sido usadas técnicas distintas das usadas nesta pesquisa, ou pode ter ocorrido aglomeração dos pós. Provavelmente, neste trabalho, mediu-se aglomerados e não partículas devido a uma dispersão insuficiente dos pós.

A FIG. 4.12 apresenta os resultados de distribuição granulométrica para AO extraídos da TAB. 4.2. No tempo de 120 min, d_{90} foi maior do que nos tempos de 30 e 60 min. Possivelmente, o pó não foi convenientemente preparado podendo ter ocorrido aglomeração durante a análise. Os percentuais de d_{10} e d_{50} praticamente não variaram. Porém, este resultado não permite indicar um possível limite de tempo de moagem.

As FIG. 4.13 e 4.14, extraídas da TAB 4.2, mostram valores passantes para o AY e o YN, respectivamente, sendo que o valor de d_{90} foi maior no tempo de 4 h de moagem nos dois compósitos. Isto pode ter ocorrido devido à aglomeração no momento da análise. Para os passantes d_{50} e d_{10} , praticamente não houve variação de tamanho de partícula nos tempos de 2 e 4h de moagem para os dois materiais.

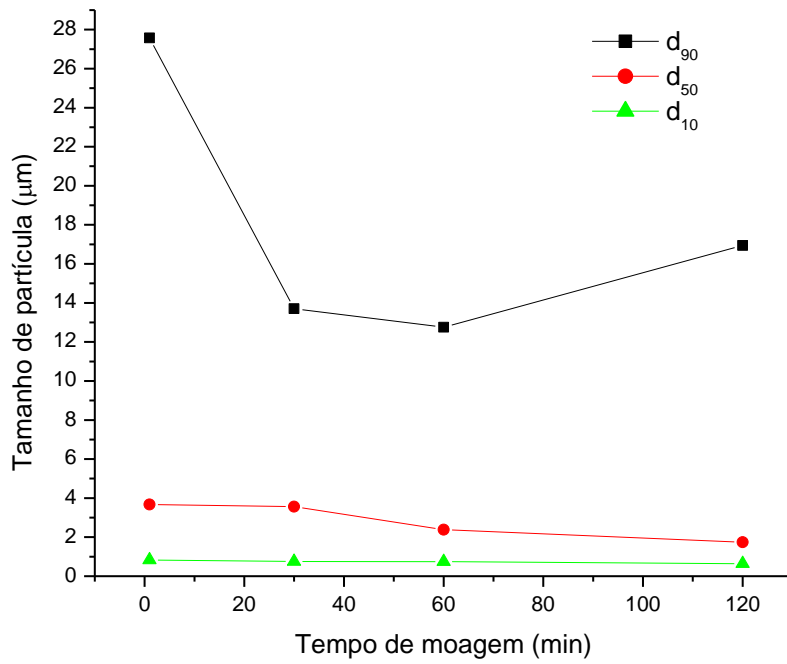


FIG. 4.12 Tamanho de partícula em função do tempo de moagem da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

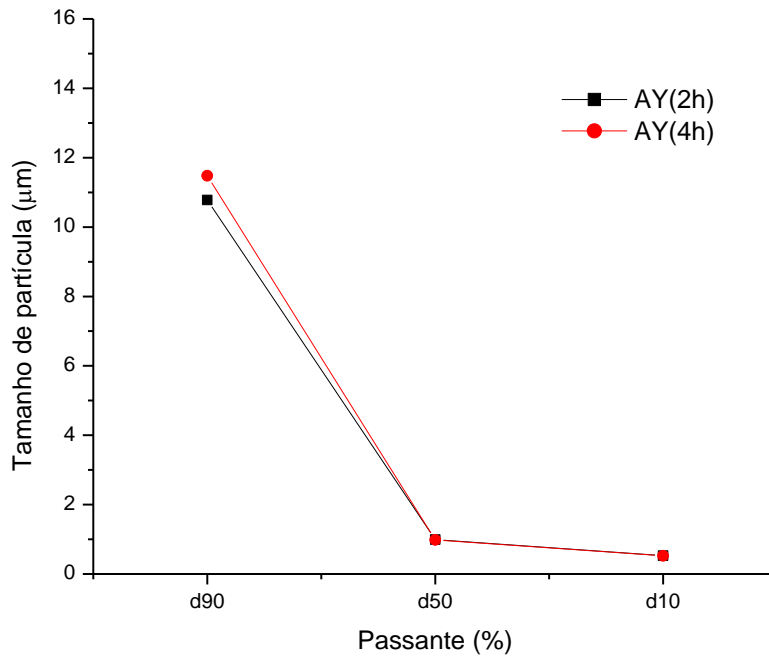


FIG. 4.13 Tamanho de partícula em função do percentual passante para o composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$

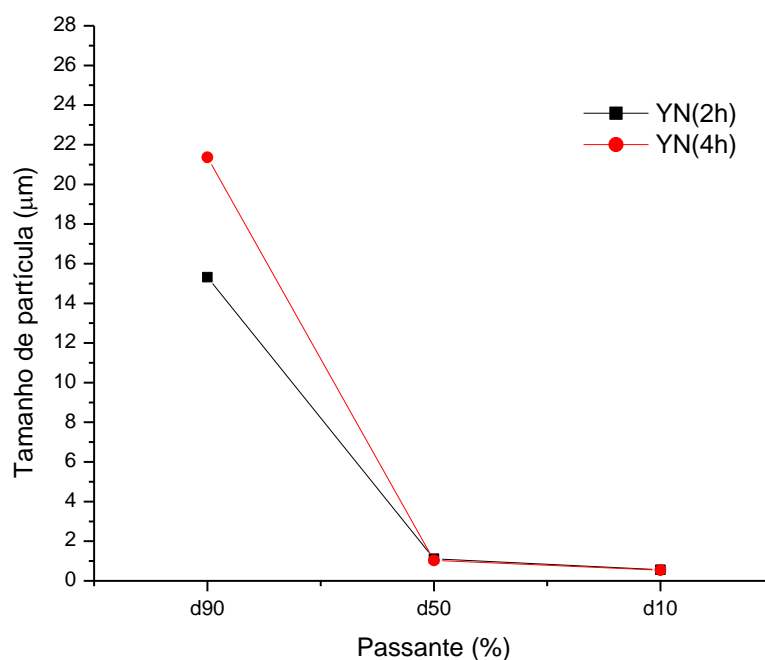


FIG. 4.14 Tamanho de partícula em função do percentual passante para o composto Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5

4.1.4 FASES CRISTALINAS

Os padrões de difração dos pós reagentes (Al_2O_3 , Y_2O_3 e Nb_2O_5) foram identificados, respectivamente como: corundum (ICSD 93096), Y_2O_3 cúbico (ICSD 86817) e Nb_2O_5 (ICSD 16605), que estão apresentados nas FIG. 4.15, 4.16 e 4.17. Todos os picos foram identificados, sendo este um resultado esperado, já que todos os materiais exibiam pureza acima de 98,50%. As impurezas presentes, por outro lado, possuem valores inferiores a 0,50%, como pode ser visto nas TAB. 3.1, 3.2 e 3.3, não sendo possível sua detecção pela análise de DRX.

No APÊNDICE 2 são apresentados os difratogramas obtidos pelo método de Rietveld. A linha azul representa o ajuste experimental, ou a intensidade observada (Y_i^{OBS}), e a linha vermelha, o ajuste teórico ou a intensidade calculada (Y_i^{CAL}). O indicador S definido na seção 3.3.4, é apresentado estruturalmente logo abaixo por pequenos picos sobre uma linha horizontal. Mais abaixo, as barras verticais representam as possíveis reflexões de Bragg. Os percentuais em peso de Al_2O_3 e do Y_2O_3 , por exemplo, são apresentados no topo superior

direito. Nos APÊNDICES 3 e 4 são apresentadas a quantificação das fases e a densidade por Rietveld (ρ_r), respectivamente.

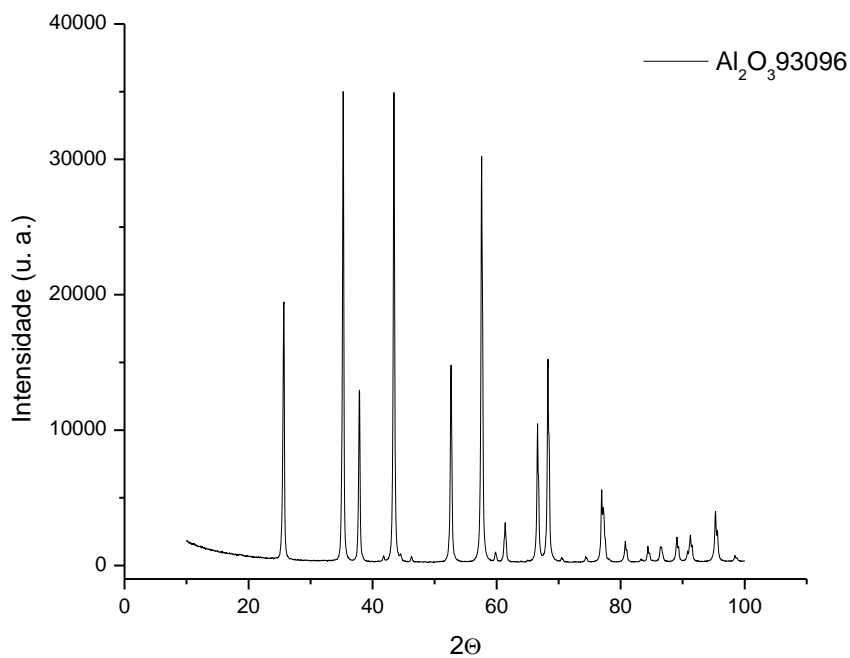


FIG. 4.15 Difratoograma do Al₂O₃

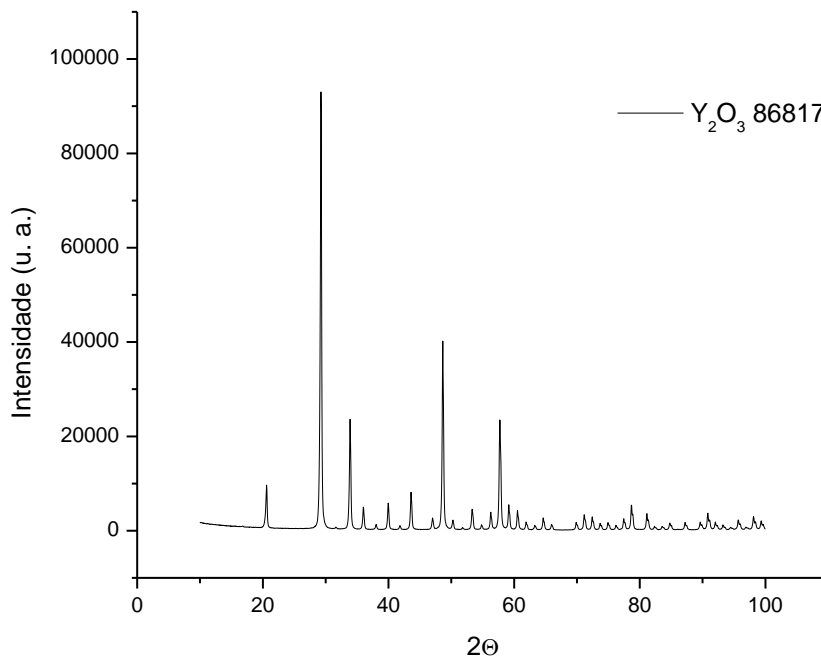


FIG. 4.16 Difratoograma do Y₂O₃

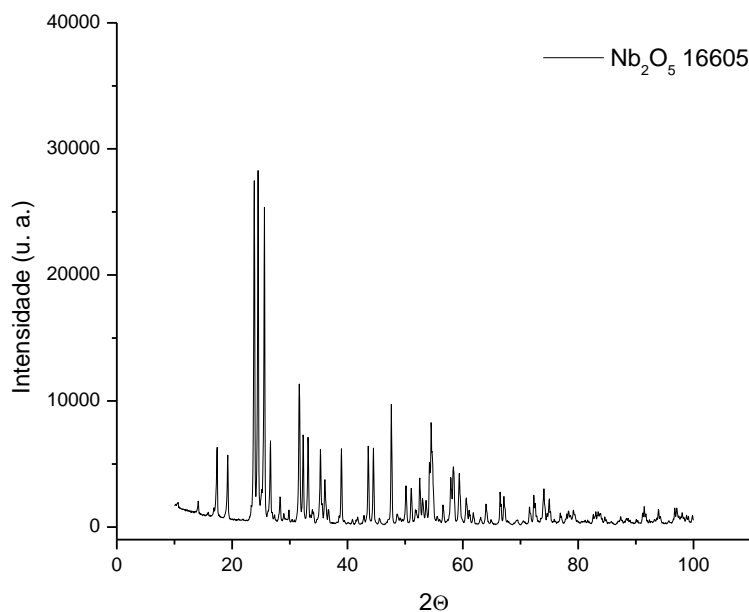


FIG. 4.17 Difratoograma do Nb_2O_5

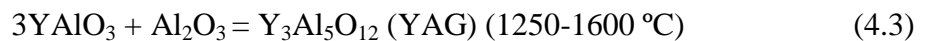
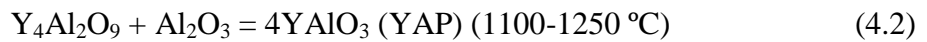
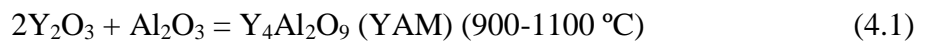
a) Processamento de AO

De acordo com os APÊNDICES 2 e 3, houve um aumento percentual de Al_2O_3 ao longo da moagem de AO, com 66,60, 67,97, 70,90 e 76,36% para os tempos de 1, 30, 60 e 120 min, respectivamente. Este aumento corresponde a 8,3% em peso em relação ao valor expresso na TAB. 3.5 (seção 3.4.1) e deve-se, provavelmente, à contaminação oriunda das bolas de Al_2O_3 usadas como meio de moagem. Lima (2006) também observou tal comportamento, da ordem de 4% em peso de Al_2O_3 , possivelmente pela menor granulometria do Al_2O_3 desta pesquisa. A este aumento Lima (2006) denominou de aditivação secundária, termo que não cabe nesta pesquisa, pois o Al_2O_3 não é utilizado como aditivo.

Os valores de S, definido na seção 3.3.4, ficaram acima da faixa de validação de 1,0 a 1,5, como pode ser visto no APÊNDICE 3, porque não foi realizado o ajuste de curvas do alumínio do porta-amostras. Porém, este resultado não foi considerado inválido devido ao ajuste correto dos picos.

b) Produção de AY

A produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG (AY) por meio de reação em estado sólido dos reagentes Al_2O_3 e Y_2O_3 , se dá pela formação de duas fases intermediárias (YAM e YAP) conforme as EQ. 4.1 a 4.3, que mostram as sucessivas etapas deste processo (WEN, 2004, p. 2681-2688).



A reação entre o Al_2O_3 e o Y_2O_3 ocorre por difusão do Al^{3+} no Y_2O_3 . A primeira fase, YAM, começa a se formar após 900 °C e tem a sua formação completa em 1100 °C. Nesta temperatura, o Al^{3+} não somente continua a reagir com o Y_2O_3 , como também difunde no YAM para formar completamente a fase YAP a 1250 °C. Posteriormente, quando o Al_2O_3 reage com a YAP em aproximadamente 1400 °C obtém-se a fase YAG. Porém, a fase YAG forma-se completamente somente em temperaturas superiores a 1600 °C (LI, 2000, p. 2395-2405, WEN, 2004, p. 2681-2688, TACHIWAKI, 2001, p. 603-606).

Foram realizadas análises preliminares da mistura AO, com o objetivo de avaliar a formação das fases intermediárias YAM e YAP e da fase YAG. Como pode ser visto no APÊNDICE 3 foram realizados tratamentos térmicos a 1200, 1300 e 1400 °C, por 3h, para otimizar a temperatura de patamar da formação do YAG. Isto foi necessário uma vez que Lima (2006) realizou tratamentos térmicos entre 1000 e 1600 °C com intervalos de 200 °C, e observou a formação do YAG em 1400 °C. Nesta pesquisa, à 1200 °C ainda existia 28,57% em peso de YAP, resultado coerente com a EQ. 4.2. Entretanto já havia a formação de 17,80% de YAG. Como a EQ. 4.3 indica o início da sua formação a 1250 °C, é provável que o processo de moagem tenha sido bastante eficiente em diminuir o tamanho de partícula e

aumentar a homogeneidade da mistura. A 1300 °C houve a formação completa do YAG, com 52,80% em peso, temperatura esta inferior ao limite de 1600 °C indicado na literatura. Este fato mais uma vez evidencia o bom desempenho do processamento.

Foram realizados ainda tratamentos a 1300 °C, com 30 min, 1 e 2h, a fim de se otimizar o tempo de patamar. Com 30 min e 1h, ainda havia um percentual residual em peso de YAP de 1,83 e 0,80%, respectivamente. Somente em 2h ocorreu a formação completa do YAG, com 52,82% em peso. Portanto, esta foi a condição escolhida para a produção em larga escala dos pós do compósito Al₂O₃-YAG (AY).

Por fim, foram realizados os tratamentos térmicos a 1100 e 1200 °C por 30 min. No primeiro tratamento, verificou-se a formação de YAM, com 14,79% e YAP, com 23,10% concordando com as EQ. 4.1 e 4.2. À 1200 °C houve a formação de 37,94% de YAP, praticamente isento de YAM, coerente com a estimativa da EQ. 4.2, comprovando assim a pesquisa de Wen (2004, p. 2681-2688).

Para a produção de AY na condição determinada houve 2 problemas: a formação incompleta do YAG e um percentual em peso de Al₂O₃ elevado. Em relação ao primeiro óbice, o pó apresentou apenas 5,29% de YAG e 27,78% de YAP, resultado diferente daquele obtido no tratamento a 1300 °C, por 30 min, como pode ser visto nos APÊNDICES 2 e 3. Isto provavelmente ocorreu devido ao rompimento do termopar do forno. Após a sua troca, foi constatado, posteriormente, um aumento na taxa de aquecimento em relação à que foi utilizado nos tratamentos térmicos anteriores, em torno de 500 para 600 °C/h. O percentual de Al₂O₃ pode novamente ser atribuído, assim como já havia ocorrido, ao meio de moagem. Era esperado um valor de 36,35%, como apresentado na TAB. 3.9.

c) Processamento do YN

Conforme apresentado no APÊNDICE 3, o compósito Al₂O₃-YAG aditivado com Nb₂O₅ (YN) apresentou um percentual de Nb₂O₅ de apenas 0,33%. Este resultado pode ter ocorrido devido à contaminação de Al₂O₃ durante o processo de moagem, assim como ocorreu em AO e AN.

d) Processamento do AN

O APÊNDICE 3 apresenta os valores da quantificação de fases dadas pelo método de Rietveld. Da mesma forma que em AO, no AN houve um aumento no percentual em peso do Al_2O_3 de 2,63% em relação ao valor expresso na seção 3.4.3, possivelmente pelo mesmo motivo descrito anteriormente.

4.1.5 DENSIDADE DOS CORPOS VERDES

De acordo com a TAB. 4.3, o valor de densidade à verde médio percentual relativo a Rietveld (ρ_{gr}) para todas as misturas situou-se em torno 53% da densidade teórica, compatível com os resultados da literatura apresentados na TAB. 3.10 e seção 3.4.4. Os valores de ρ_r foram obtidos a partir das composições constantes do APÊNDICE 4.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.2.1 FASES CRISTALINAS

a) Sinterização de SAY

Após a sinterização do compósito Al_2O_3 -YAG (SAY), o Al_2O_3 apresentou valores em peso em torno de 63%, independentemente das condições de sinterização. Este resultado está coerente com a redução em peso que ocorre nestas amostras em virtude do seu consumo para a formação de YAG (a partir de 66,93% em AY). E uma vez que o pó de partida (AY) já não apresentou a estequiometria correta, o produto sinterizado também resultou em valores diferentes do esperado (TAB. 3.9).

TAB. 4.3 Densidade percentual dos corpos verdes

Amostras	ρ_g	ρ_r	ρ_{gr}	DP
AY	2,30	4,30	53,49%	0,01
YN	2,27	4,29	52,91%	0,01
AL	2,11	4,02	52,49%	0,01
AN	2,13	4,03	52,85%	0,00

b) Sinterização de SYN

Os resultados das amostras contendo Nb_2O_5 (YN e AN), após sinterizadas (SYN e SAN), revelaram a presença de YNbO_4 e AlNbO_4 , respectivamente, como pode ser visto no APÊNDICE 3. Nas condições utilizadas, o Nb_2O_5 mostrou maior afinidade com o Y do que com o Al.

É importante ressaltar que nesta pesquisa o SAN possui 1,39% de Nb_2O_5 , enquanto que no trabalho de Alaelson (2004) esta fase não foi detectada após a sua sinterização como aditivo do Al_2O_3 . Isto provavelmente ocorreu devido ao tempo de coleta dos pós para a análise de DRX, que deveria ter sido maior para melhorar o ajuste das curvas pelo método de Rietveld.

4.2.2 DENSIDADE E POROSIDADE

No APÊNDICE 5 são apresentados os valores de massa específica aparente (M_{ea}), densidade geométrica (ρ_g) as densidades percentuais (ρ_{mr}) e (ρ_{gr}) e a porosidade aparente (P_a) das amostras SAY, SYN, SAL e SAN.

Nas FIG. 4.18 e 4.19 são apresentados os valores de M_{ea} do compósito SAY e do SYN. É possível verificar que houve um aumento de M_{ea} do material com o aumento dos tempos de patamar e de temperatura. Para cada uma das condições de temperatura e tempo, os resultados de SYN foram inferiores. Isto pode ser atribuído à presença do YNbO_4 , que provavelmente inibiu a sinterização. De acordo com o trabalho de Alckerman (2005), esta fase funciona como um inibidor da sinterização. A formação do AlNbO_4 no SAN, por outro lado, favoreceu a densificação pois a porosidade caiu para 4%. A fase líquida formada molhou os grãos de Al_2O_3 e contribuiu para uma eficiente sinterização. Alaelson (2004) também observou a eficácia desta fase vítrea na densificação do material, de 96%. No sistema SYN, o YNbO_4 não se mostrou efetivo na sinterização, porque, aparentemente, esta fase não molhou as partículas do compósito Al_2O_3 -YAG. Este não molhamento mantém os poros maiores, com tendência de maior coordenação. Poros deste tipo tendem a crescer, e não a desaparecer, inibindo a sinterização (GERMAN, 1996, BARSOUM, 1997).

As FIG. 4.20 e 4.21 apresentam os gráficos de porosidade aparente (P_a) em função da temperatura dos compósitos SAY e SYN, respectivamente. Na FIG. 4.20, observa-se um decréscimo na porosidade aparente (P_a), em função do aumento do tempo de patamar e da

temperatura. A amostra SYN apresentou resultado pior quando comparado com o SAY pois a porosidade aparente média pouco variou de 1400 para 1450 °C, como pode ser visto na FIG. 4.21. Provavelmente, a ineficácia da fase líquida pode ser uma consequência do fato dela não ter molhado as partículas de Al_2O_3 e YAG ou por não ter sido parcialmente solúvel na fase sólida (GERMAN, 1996, BARSOUM, 1997).

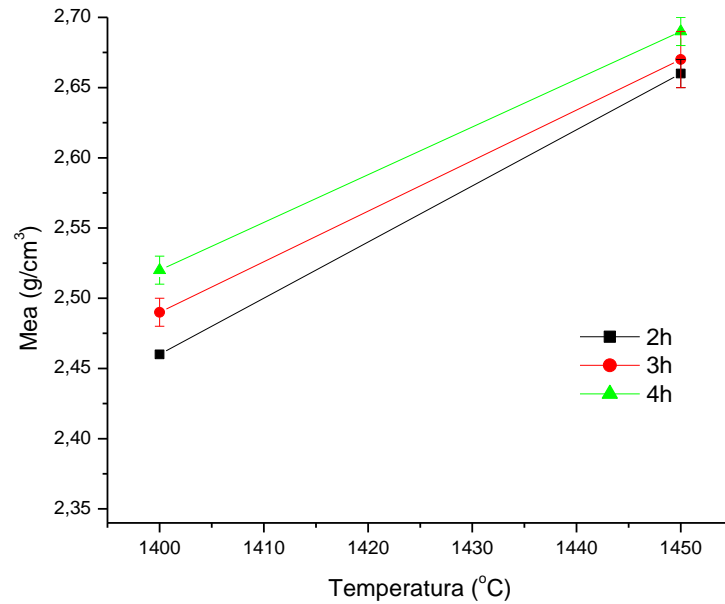


FIG. 4.18 Valores de densidade do composto sinterizado Al_2O_3 -YAG

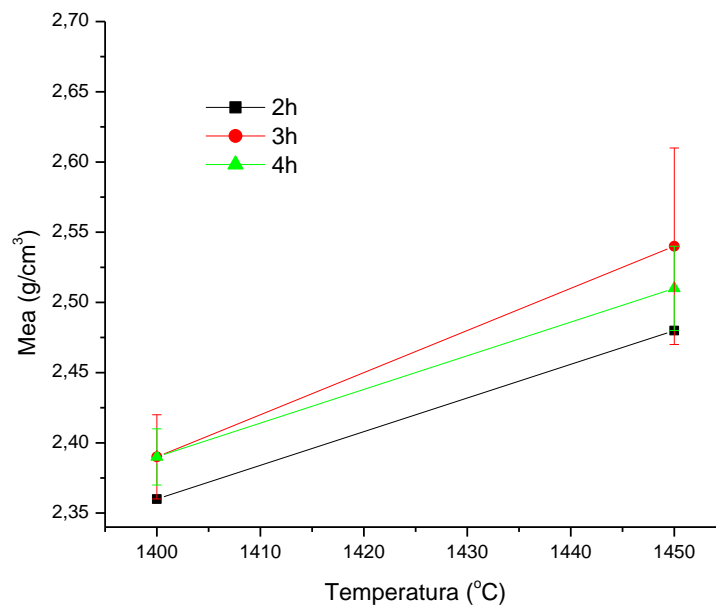


FIG. 4.19 Valores de densidade do composto sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5

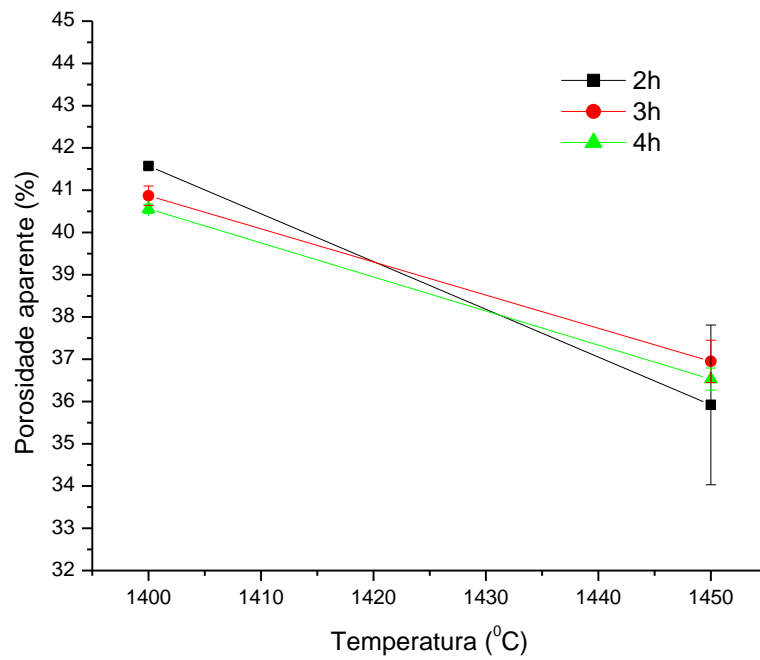


FIG. 4.20 Porosidade aparente (Pa) do compósito sinterizado Al₂O₃-YAG

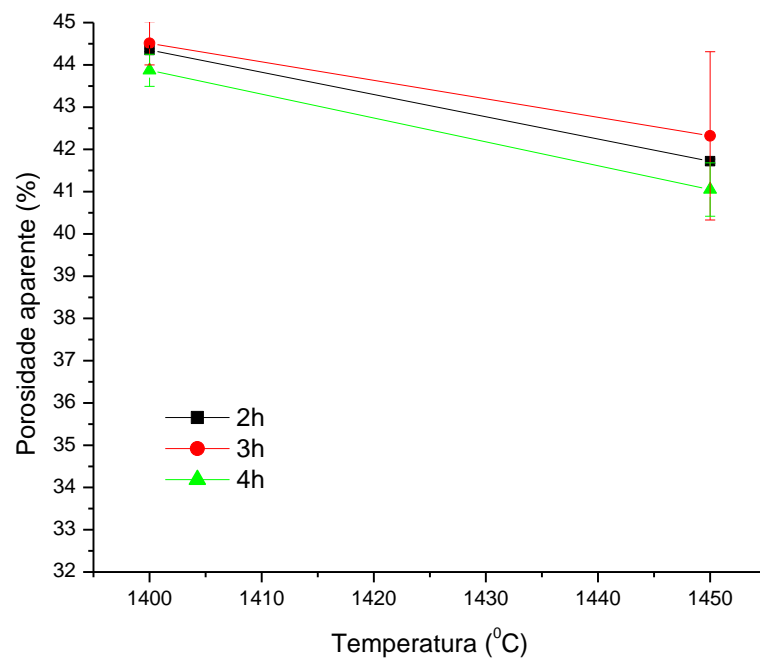


FIG. 4.21 Porosidade aparente (Pa) do compósito sinterizado Al₂O₃-YAG com Nb₂O₅

4.2.3 RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Os resultados de retração linear do diâmetro e da espessura e de perda de massa são apresentados no APÊNDICE 6. A retração linear das amostras SAY e SYN foi maior em 1450 °C do que em 1400 °C. A retração tanto do diâmetro quanto da espessura aumentou percentualmente em função do patamar e da temperatura, como pode ser visto nas FIG. 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25.

Nas amostras SAY a perda de massa aumentou com a temperatura, enquanto nas amostras SYN não houve variação significativa, provavelmente pela formação de fase líquida promovida pelo Nb_2O_5 .

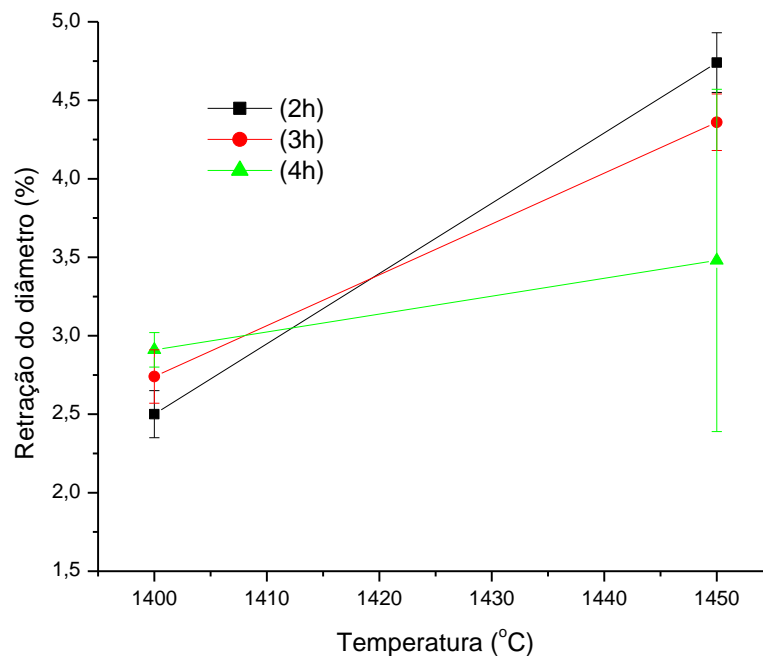


FIG. 4.22 Retração do diâmetro do composto sinterizado Al_2O_3 -YAG

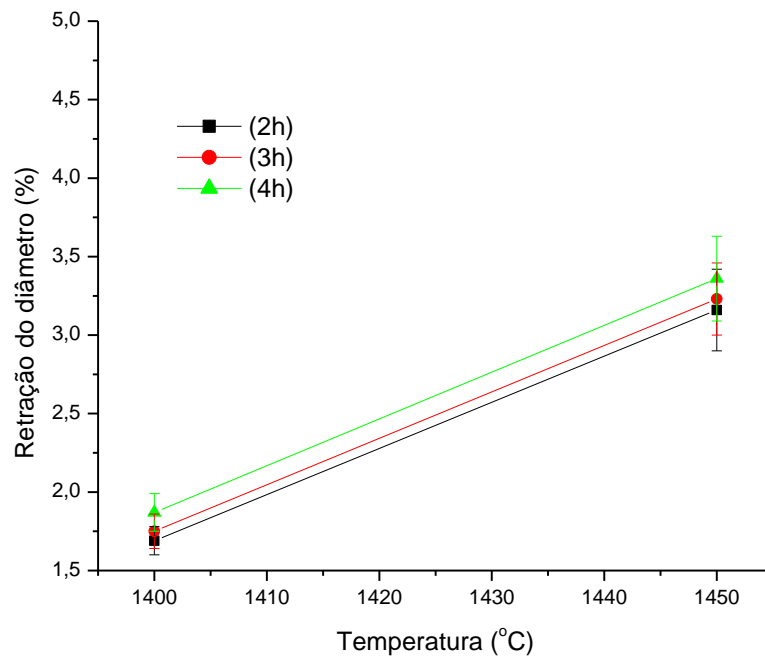


FIG. 4.23 Retração do diâmetro do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5

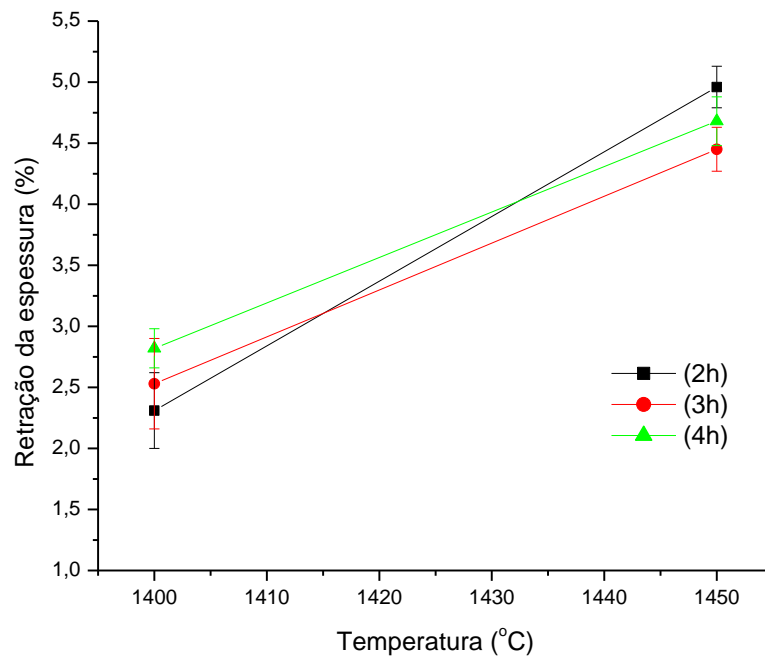


FIG. 4.24 Retração da espessura do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG

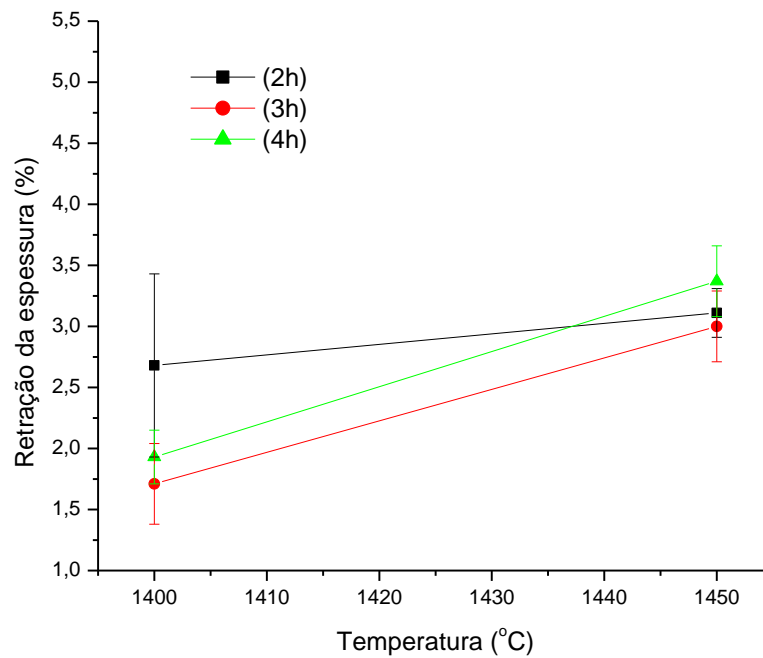


FIG. 4.25 Retração da espessura do compósito sinterizado Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5

4.2.4 MICROESTRUTURA

As amostras de AO tratadas termicamente a 1200, 1300 e 1400 °C, durante 3h de patamar, podem ser vistas na FIG. 4.26. É possível perceber a contração crescente com o aumento da temperatura (PALMERO, p. 261-267, 2007).

Por meio da análise em MEV da amostra tratada termicamente a 1200 °C, observou-se por elétrons secundários a presença de partículas submicrométricas e também uma formação incipiente de pescoços, como apresentados na FIG. 4.27. As partículas da amostra tratada termicamente a 1300 °C apresentaram distribuição de tamanho mais homogênea quando comparadas à micrografia anterior e também uma maior formação de pescoços, como mostrado na FIG. 4.28. As partículas da amostra sinterizada a 1400 °C apresentam uma distribuição de tamanho ainda mais homogênea e um nítido empescoçamento (FIG. 4.29). Este efeito evidencia que nesta temperatura a sinterização ultrapassou o estágio inicial (GERMAN, 1996, REED, 1995).

Efetou-se a análise no MEV, por elétrons retroespalhados (BSE), dos corpos tratados termicamente com 30s, 1, 2 e 3 min de deposição de Au, mas em nenhuma das condições foi possível verificar contraste por massa e espessura nas imagens. Também foi realizada a

análise para os corpos sem deposição de Au e novamente não foi verificado contraste. Provavelmente devido à excessiva porosidade presente nas amostras.

Para a análise por elétrons secundários (SE), foi feita a deposição de Au com o tempo de 3 min tanto para as amostras em baquelite como para as cortadas. De acordo com as FIG. 4.30 à 4.37, foi observado que nas condições de sinterização de 1400 e 1450 °C, para o SYN e o SAY, houve uma porosidade expressiva, coerente com os resultados de Pa registrados no APÊNDICE 5, em torno de 43 e 39%, respectivamente. De acordo com estas figuras, com o aumento de patamar e temperatura, houve crescimento do tamanho de partículas e um maior empescoamento para as composições sinterizadas.



FIG. 4.26 Amostras da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ tratadas termicamente, da esquerda para direita, à 1200, 1300 e 1400 °C

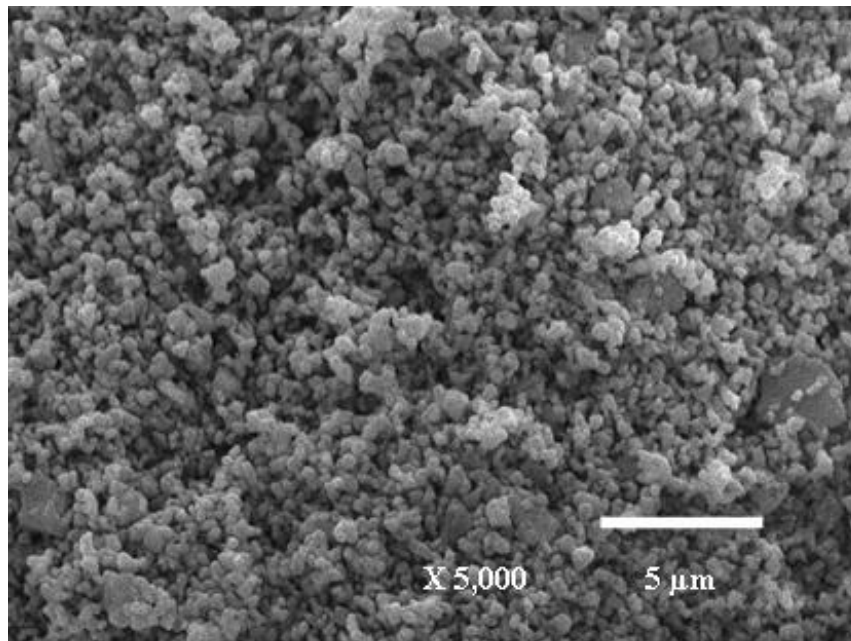


FIG. 4.27 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ tratada termicamente a 1200 °C

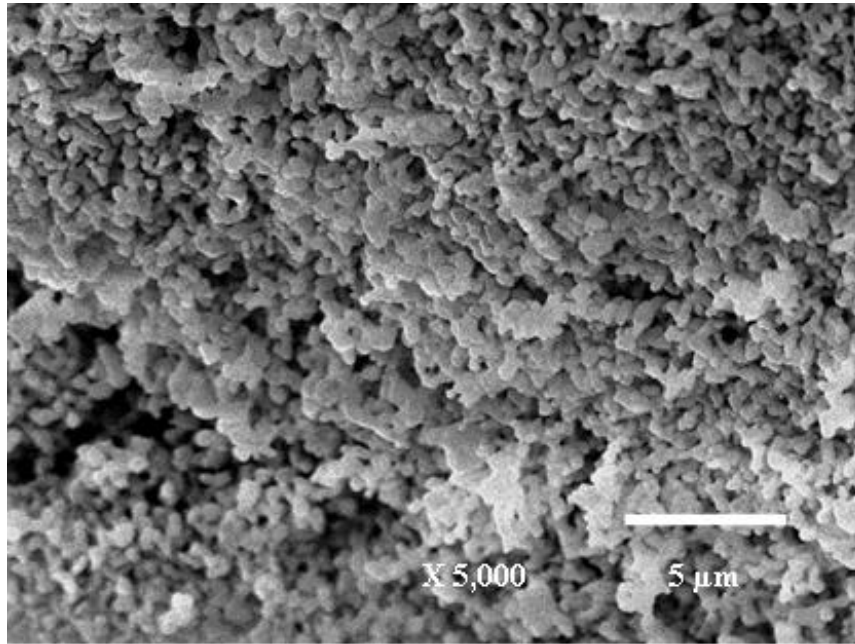


FIG. 4.28 Micrografia da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ após tratamento térmico a 1300 °C

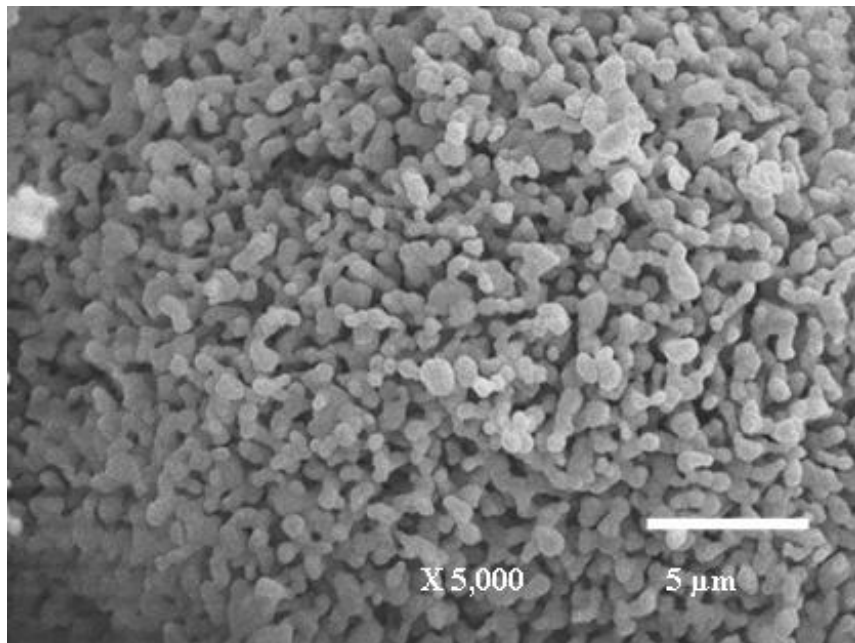


FIG. 4.29 Microestrutura da mistura Al₂O₃-Y₂O₃ tratada termicamente a 1400 °C

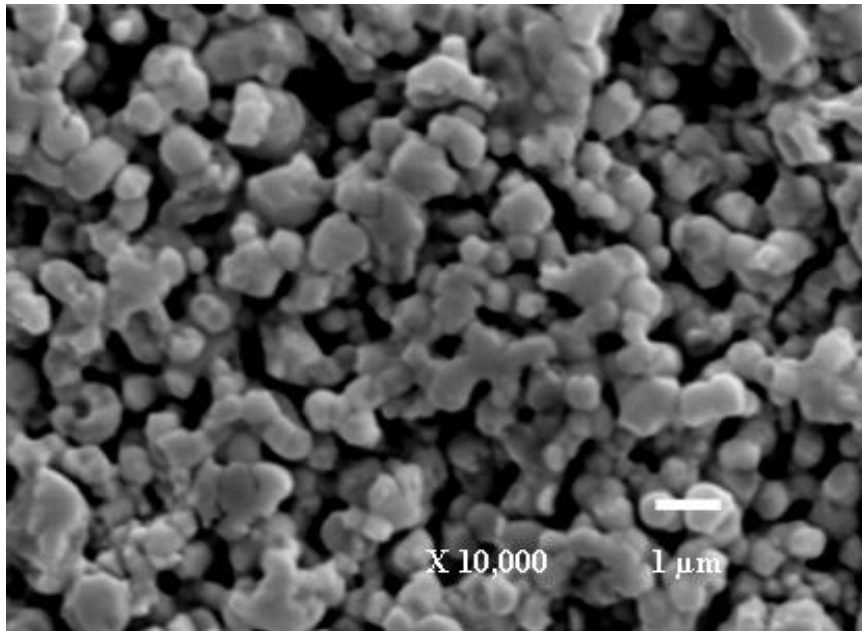


FIG. 4.30 Microestrutura do compósito Al₂O₃-YAG sinterizado a 1450 °C, por 2h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X

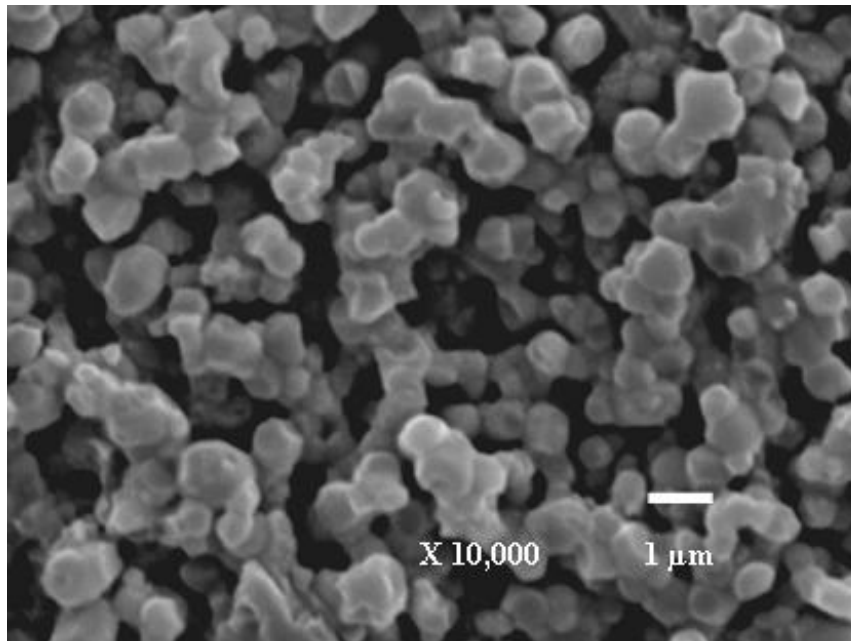


FIG. 4.31 Micrografia do compósito Al₂O₃-YAG sinterizado a 1450 °C, por 4h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X

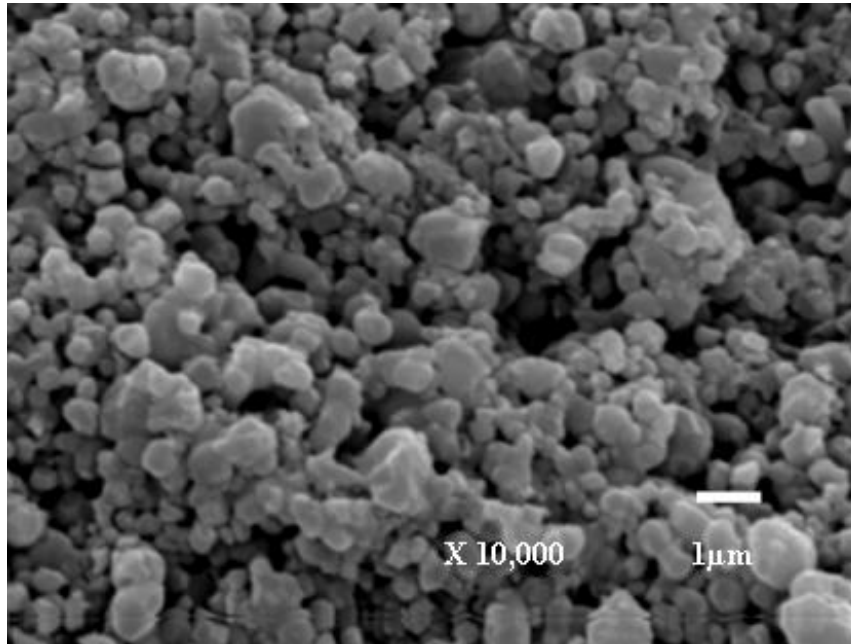


FIG. 4.32 Micrografia do composto Al₂O₃-YAG sinterizado a 1400 °C, por 4h, cortado, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X

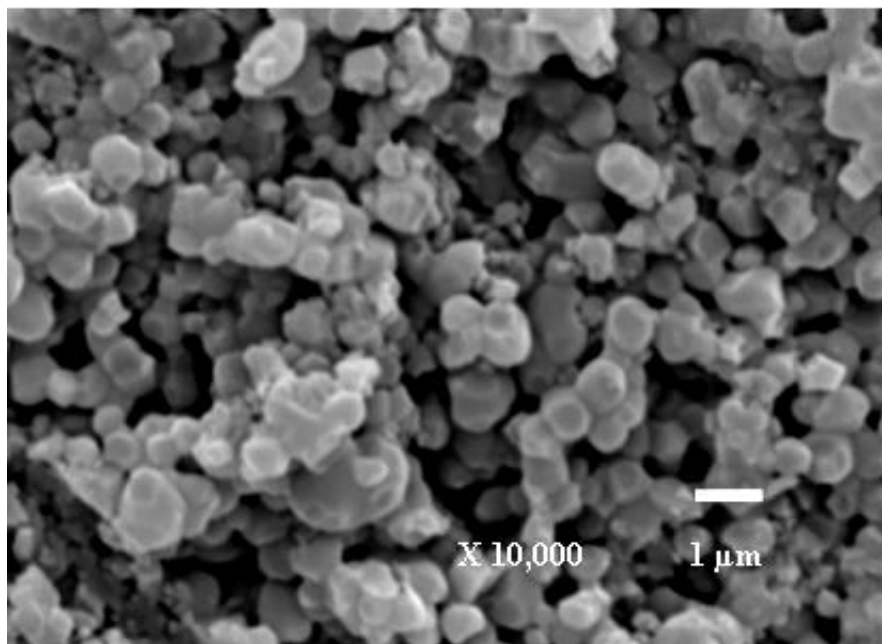


FIG. 4.33 Microestrutura do composto Al₂O₃-YAG sinterizado a 1450 °C, por 3h, cortado, com 3 min deposição de Au e aumento de 10.000 X

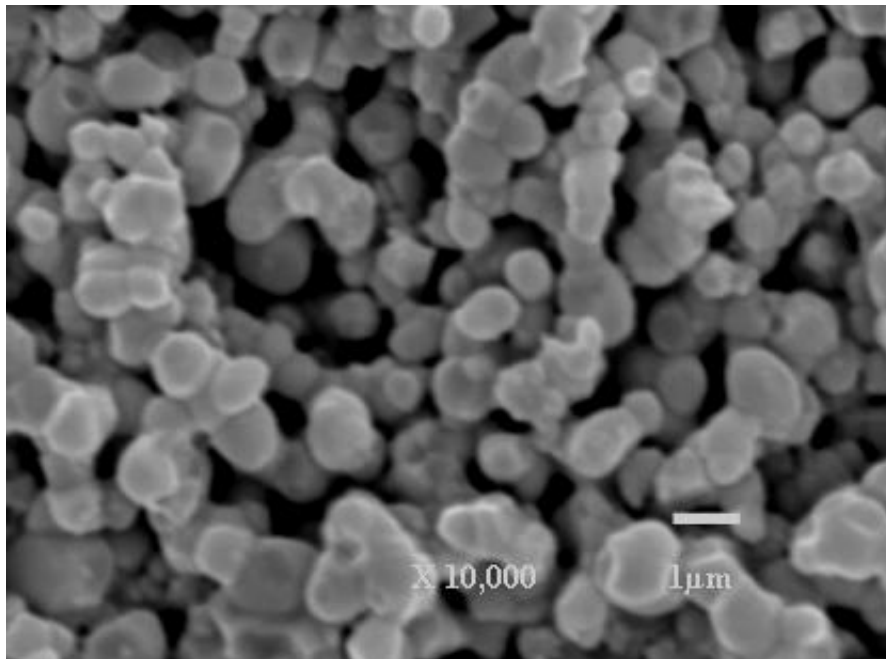


FIG. 4.34 Microestrutura do composto Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X

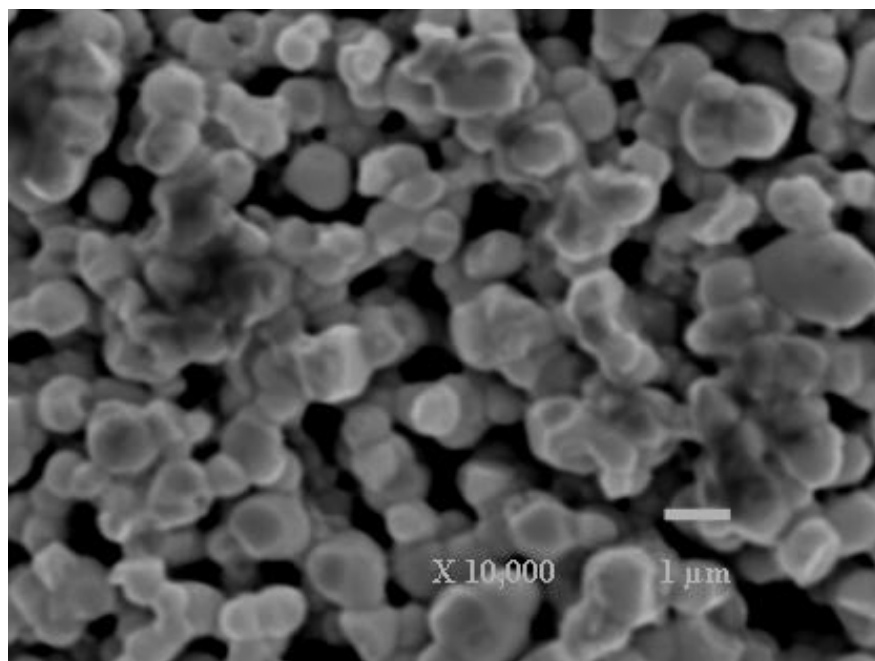


FIG. 4.35 Microestrutura do composto Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 3h, lixado e embutido em baquelite, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X

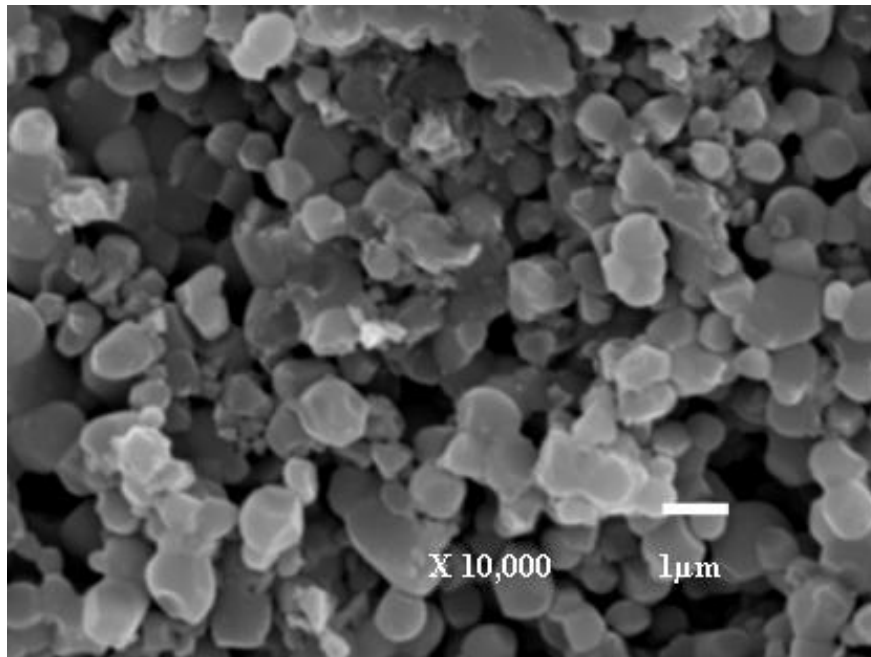


FIG. 4.36 Micrografia do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h, cortado, com 3 min de deposição de Au, com 10.000 X

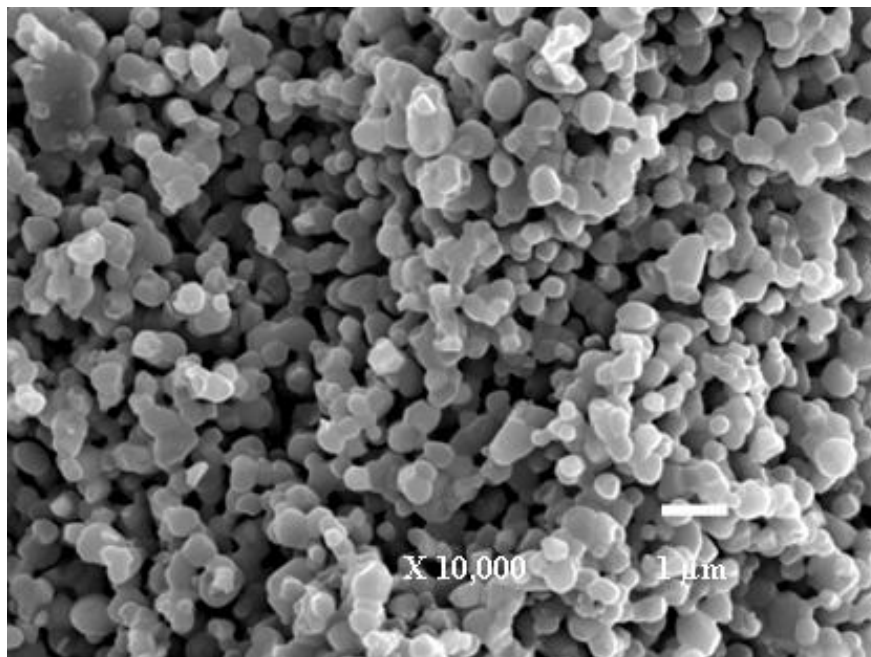


FIG. 4.37 Imagem do compósito Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 3h, cortado, com 3 min de deposição de Au e aumento de 10.000 X

A análise por BSE das amostras cortadas foi realizada sem deposição de Au. Na amostra SAY B 2h cortada houve contraste de fases, como apresentado na FIG. 4.38. Nesta condição foi realizado um EDS pontual (FIG. 4.39 e 4.40). Na partícula 1 (fase clara) observou-se uma maior intensidade da altura relativa do pico de ítrio (Y) em comparação com a partícula 2 (fase escura), o que concorda com a literatura. Nos trabalhos de Harada (2004, p. 2215-2222) e de Palmero (2006, p. 941-947), o Al_2O_3 corresponde à fase escura e o YAG à fase clara. O contraste das fases deve-se à diferença de peso atômico dos elementos. Desta forma, como o Y possui maior peso atômico do que o Al, a emissão de elétrons retroespalhados é maior e em consequência gera uma imagem mais clara.

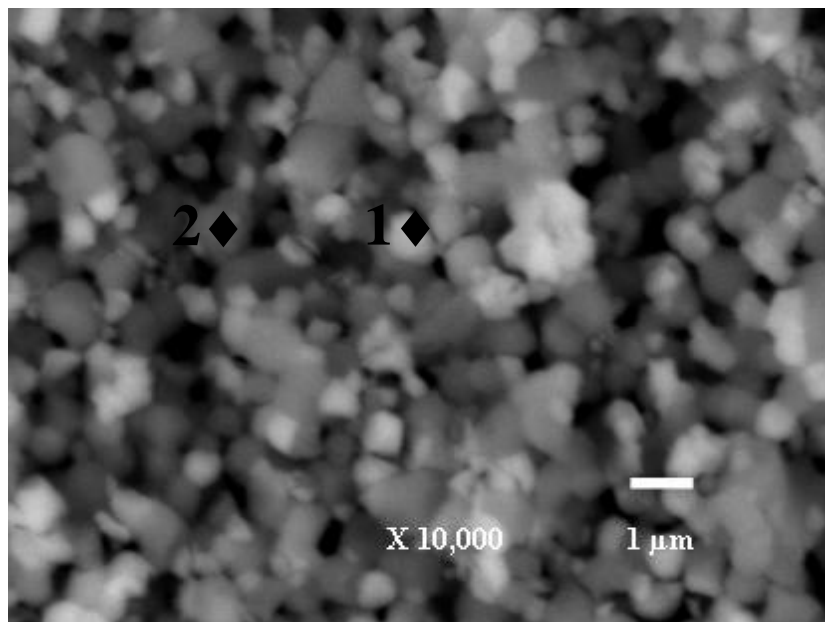


FIG. 4.38 Microestrutura do compósito Al_2O_3 -YAG sinterizado a 1450 °C, por 2h, cortado, observado por BSE, sem deposição de Au, com os pontos indicativos do EDS

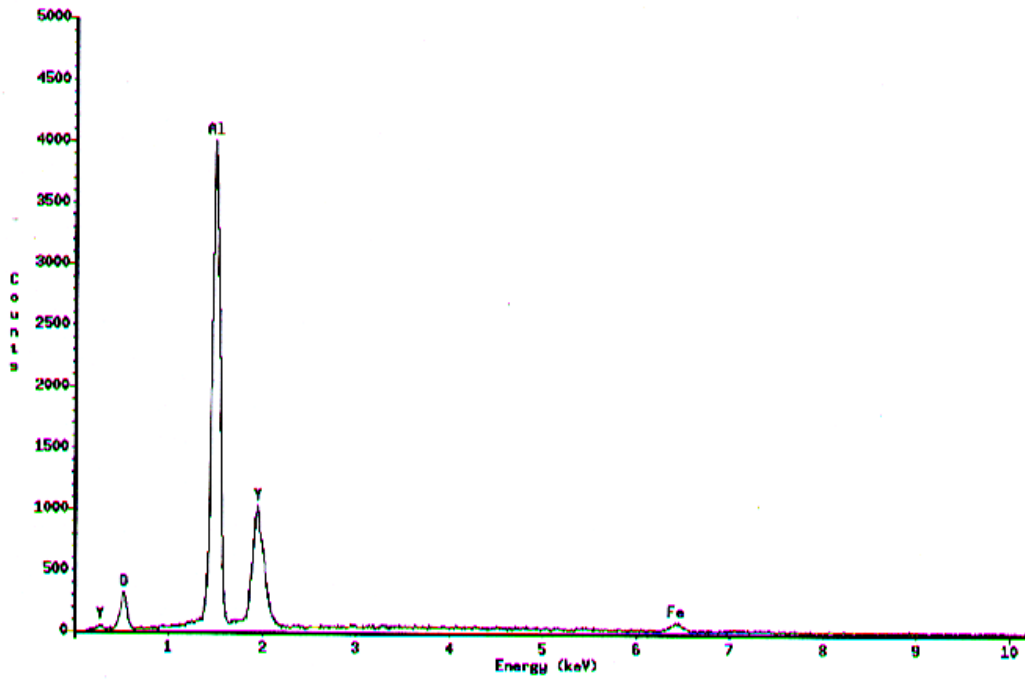


FIG. 4.39 EDS da fase clara (partícula 1)

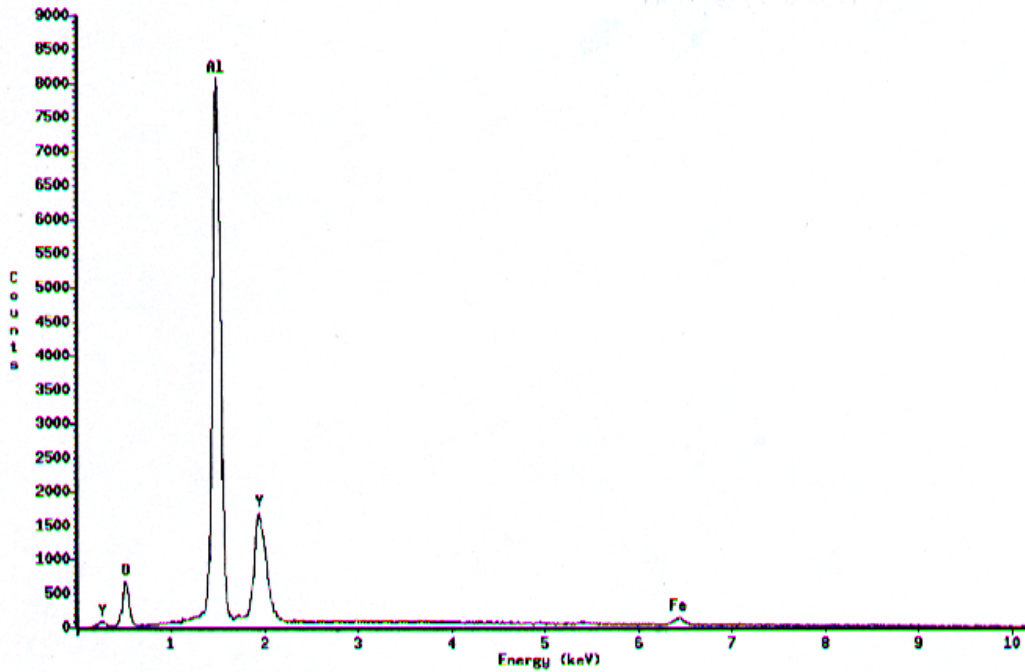


FIG. 4.40 EDS da fase escura (partícula 2)

A amostra SYN B 2h embutida em baquelite, além de já ter sido lixada nas condições apresentadas na seção 3.5.3, foi polida em pasta de diamante e após desembutida do baquelite e posta em um suporte de latão. Foi realizada a análise de MEV usando-se SE. Realizou-se EDS pontual da região de empescoamento e das superfícies das partículas, como pode ser visto na FIG. 4.41. Na região do pescoço foi observado que a diferença de intensidade da altura relativa dos picos do Nb e Y contra o de Al (FIG. 4.42) foi inferior à da superfície (FIG. 4.43). A maior presença de Nb e Y nos pescoços é provavelmente originária da fase formada, o YNbO_4 , cuja presença foi confirmada pelo método de Rietveld, conforme mostrado no APÊNDICE 3.

Procedeu-se à análise por SE da amostra SAN, onde foi possível observar uma nova fase nos contornos de grãos, como apresentada na FIG. 4.44. Comprovou-se, por EDS, que esta fase é mais rica em Nb do que a região interna de um grão, como ilustrado, respectivamente, nas FIG. 4.45 e 4.46. Portanto, esta fase corresponde ao AlNbO_4 , cuja presença foi confirmada pela análise de Rietveld, como pode ser visto no APÊNDICE 3. Esta fase também foi detectada anteriormente por Alaelson (2004).

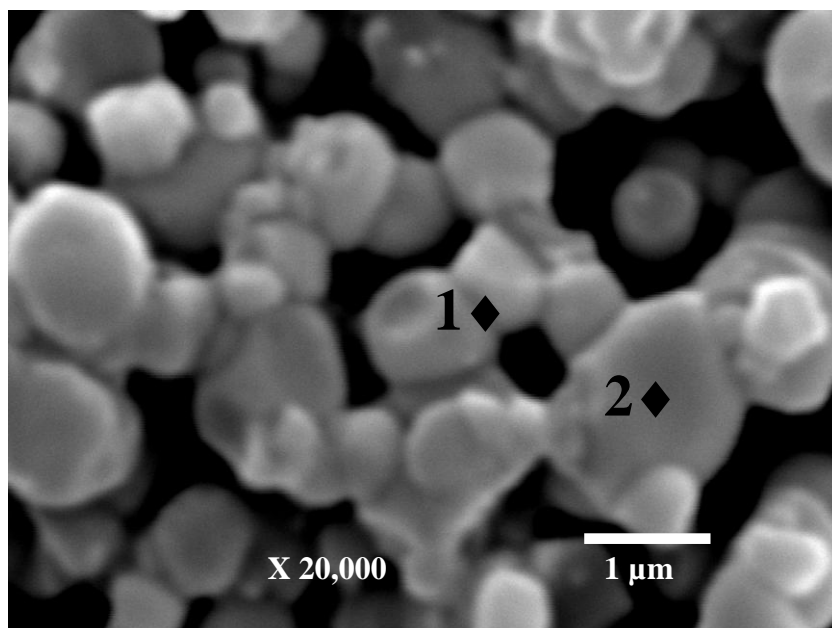


FIG. 4.41 Microestrutura do composto Al_2O_3 -YAG com Nb_2O_5 sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h, lixado e polido, observado por SE, com as regiões indicativas do EDS, com aumento de 20.000 X

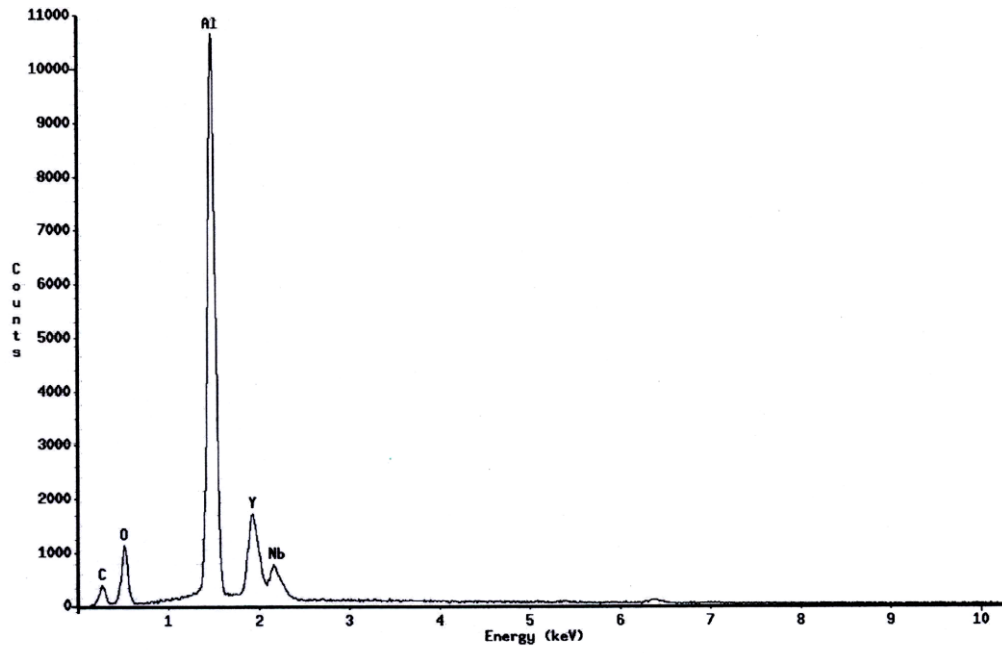


FIG. 4.42 EDS da região do contorno da partícula rica em Nb e Y (região 1)

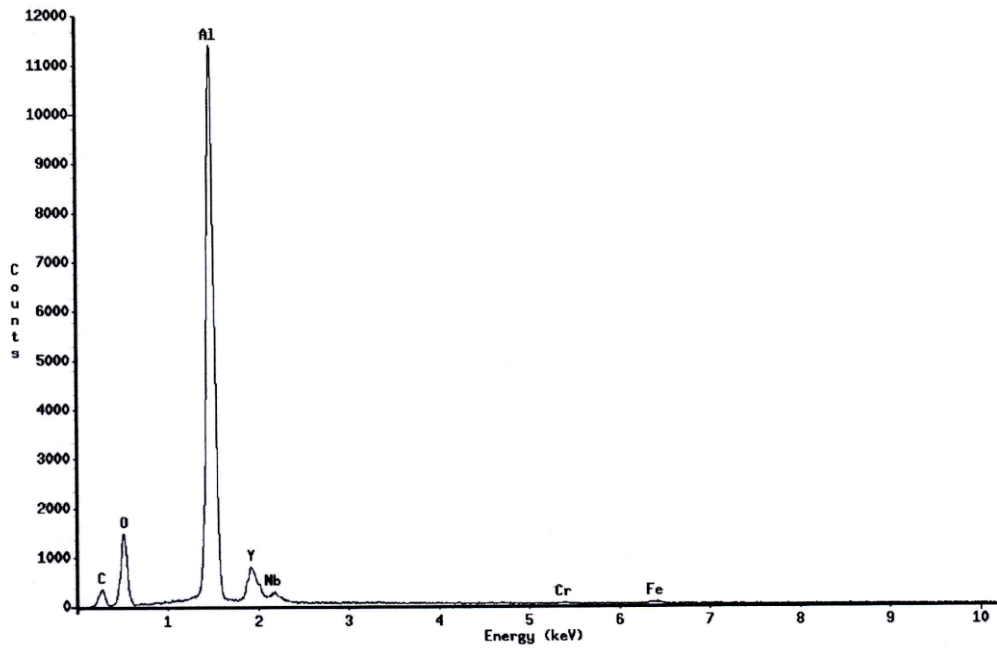


FIG. 4.43 EDS da região de uma partícula (região 2)

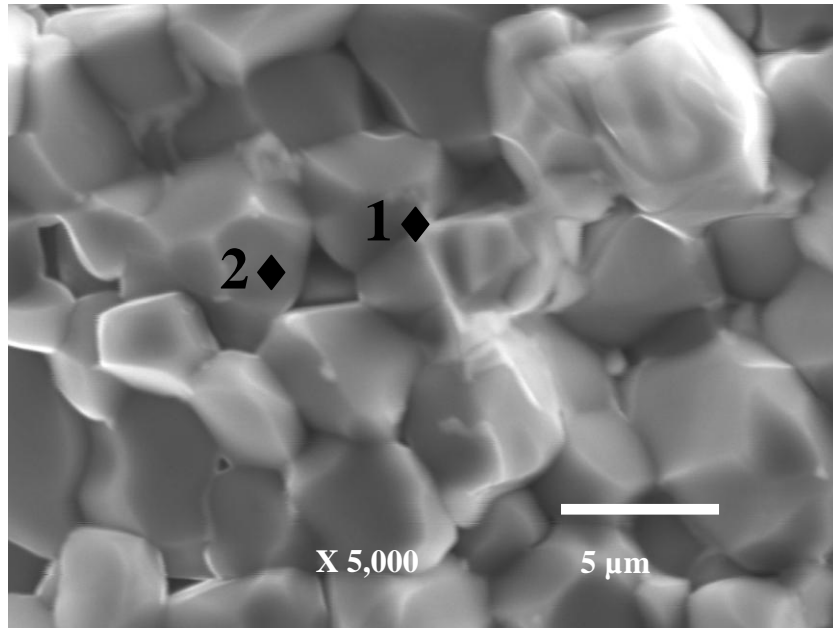


FIG. 4.44 Microestrutura da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sinterizada, usando SE, com os pontos indicativos do EDS, com aumento de 5.000 X

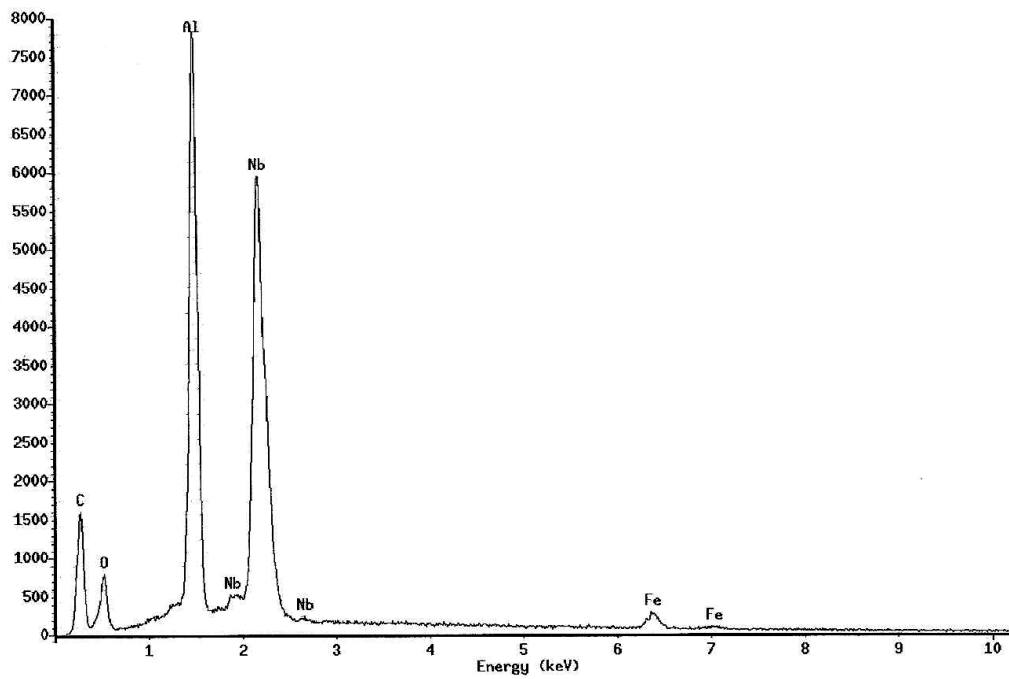


FIG. 4.45 EDS da fase intergranular formada rica em Nb (região 1)

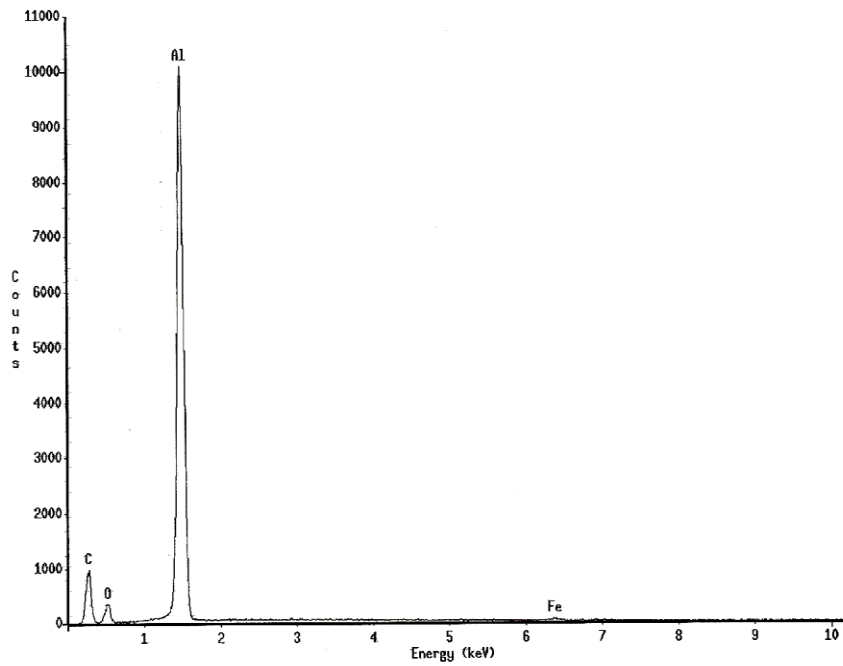


FIG. 4.46 EDS da superfície do grão (região 2)

O EDS das amostras permitiu detectar uma pequena quantidade de Fe, como pode ser visto nas FIG. 4.39, 4.40, 4.43, 4.45 e 4.46, proveniente da parede dos copos de moagem.

5 CONCLUSÃO

Esta dissertação permitiu concluir que:

1 – A formação do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG em pó, a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e 2h por reação em estado sólido, foi a mais baixa encontrada na literatura. Isto evidencia a eficiência do processo de moagem empregado pela promoção de uma alta homogeneidade das partículas.

2 – Embora a sinterização de Al_2O_3 e YAG com Nb_2O_5 não possua referência na literatura, as temperaturas de sinterização utilizadas, na faixa de 1400 a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, não foram suficientes para promover uma densificação satisfatória. Entretanto, os resultados indicam que uma maior temperatura poderia promover maior densificação, pelo fato da porosidade percentual média ter sido reduzida com o aumento de temperatura nos dois compósitos. É provável que em maiores temperaturas o SAY apresente uma redução mais significativa de porosidade e conseqüentemente aumento de sua densidade.

3 – Nas temperaturas de sinterização utilizadas, não houve a formação de grãos para os dois materiais produzidos, SAY e SYN, mas apenas formação inicial de pescoços entre partículas. Foram observadas porosidades elevadas, de cerca de 40%, visualizadas pela análise de MEV, onde foi possível perceber a presença de vazios entre as partículas.

4 – O processo de moagem em moinho de bolas planetário ocasionou uma aditivção secundária de Al_2O_3 , da ordem de 8,3% em peso, em relação ao percentual inicial da mistura AO. Essa aditivção provavelmente é proveniente das bolas de Al_2O_3 . Desta forma, houve alteração da estequiometria inicial de 63,65 para 76,36% em peso de Al_2O_3 . Conseqüentemente, o compósito produzido não se encontrava mais na faixa estequiométrica correspondente ao eutético.

5 – Possivelmente, a dispersão dos pós para a análise de tamanho de partícula não tenha sido eficiente, pois algumas misturas apresentaram valores de d_{90} superiores em maiores tempos de moagem. Assim, para que a medida do tamanho de partícula fosse mais representativa, deveriam ter sido realizadas mais análises.

6 – A sinterização do YN revelou que o Nb_2O_5 reage preferencialmente com o Y e forma o YNbO_4 nos contornos das partículas do Al_2O_3 , provocando inibição da sinterização. Em contrapartida, no SAN a formação do AlNbO_4 nos contornos dos grãos do Al_2O_3 foi mais

eficiente. A densificação do SAN obtida nesta dissertação foi maior em relação à de Alaelson (2004).

7 – A retração linear do diâmetro e da espessura do SAY e do SYN apresentou resultados coerentes, com aumento para maiores tempos e temperaturas de sinterização. Os valores de porosidade aparente seguiram a mesma tendência. Consequentemente, a perda de massa do SAY mostrou resultados coerentes em função do aumento de tempo e temperatura. Porém, para o SYN, a perda de massa não apresentou variação significativa.

8 – A análise de Rietveld foi de vital importância nesta dissertação, pois permitiu estudar a otimização da formação do YAG e das demais fases, verificar a ocorrência da aditivção secundária de Al_2O_3 e calcular a densidade teórica das fases obtidas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido possibilita o prosseguimento do estudo deste sistema (Al_2O_3 -YAG) por meio das ações sugeridas a seguir:

- 1 – Prensagem isostática para melhorar a densidade a verde dos compactos.
- 2 – Sinterização do compósito Al_2O_3 -YAG em maiores temperaturas (na faixa de 1500 a 1800 °C), ou por HP, a fim de promover melhor densificação.
- 3 – Análise dos pós tratados termicamente por DTA (Análise Térmica Diferencial), para verificação das fases formadas.
- 4 – Aditivção do compósito Al_2O_3 -YAG com outros aditivos.
- 5 – Estudo por Rietveld da formação do YNbO_4 ao longo de uma série de temperaturas de sinterização.
- 6 – Confecção de placas de Al_2O_3 -YAG para avaliação de ensaios balísticos.

7 BIBLIOGRAFIA

- ACKERMAN, J. F., SPITSBERG, I., VENKATARAMANI, V. S., DAROLINA, R., **Article protected by thermal barrier coating having a sintering inhibitor, and its fabrication**, European patent EP 1295965, 2003.
- ALBERS, A.P.F., MELCHIADS, F.G., MACHADO, R., **A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction**, v. 48, cerâmica, p. 34-37, 2002.
- ALKEBRO, J., BEGIN-COLIN, S., MOCELLIN, A., WARREN, R., **Mechanical alloying of alumina-ytria powder mixtures**, Journal of European Ceramic Society, v. 20, p. 2169-2174, 2000.
- ANNAPRAGADA, A. ADJEI, A., **An analysis of the Fraunhofer Diffraction method for particle size distribution analysis and its application to aerosolized sprays**, International Journal of Pharmaceutics, v. 127, p. 219-227, 1996.
- BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.
- CASLAVSKY, J. L., VIECHNICKI, D. J., **Melting Behaviour and Metastability of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) and $YAlO_3$ Determined by Optical Differential Thermal Analysis**, Journal of Materials Science, v. 15, p. 1709-18, 1980.
- DUONG, H., HWOLFENSTINE, J., **Creep-Behavior of Fine-Grained 2-Phase Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ Materials**, Materials Science and Engineering, A – Structural Materials Properties, v.172, p. 173-179, 1993.
- GAO, L., LI, W. et al., **Preparation and mechanical properties of 25 vol% YAG- Al_2O_3 nanocomposites**, Journal of Inorganic Materials, v. 15, p. 1107-10, 2000.
- GAO, L., WANG, H., KAWAOKA, H., et al, **Fabrication of YAG-SiC Nanocomposites by Spark Plasma Sintering**, Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 785-9, 2002.
- GERMAN, R. M., **Sintering Theory and Practice**, John Wiley & Sons, 1996.

- GOMES, A. V., **Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo**. 2004. Tese (Doutorado em ciência dos Materiais) - IME, 2004.
- HOANG, V. V., **Dynamical heterogeneity and diffusion in high-density Al_2O_3 2 SiO_2 melts**, *Physica*, v. B 400, p. 278-286, 2007.
- ISOBE, T., HIRAI, T., OMORI, M., SATO, T., UCHIDA, S., **Consolidation of Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Powder Prepared from Induction-Melted Solid and Strength at High Temperature**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 2621-5, 2002.
- JIMÉNEZ, A. H., ORTIZ, A. L., BAJO, F. S. and GUIBERTEAU F., **Determination of Lattice Parameters of Polytypes in Liquid-Phase-Sintered SiC Using the Rietveld Method**, *Journal of American Ceramic Society*, v. 87, n. 5, p. 943-949, 2004.
- JOSÉ Y. PASTOR, JAVIER LLORCA AND ALICIA SALAZAR, **Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina-Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900K**, *Journal of American Ceramic Society*, v. 88, n. 6, p. 1488-1495, 2005.
- KONG, L. B., Ma, J. and HUANG, H., **Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process**, v. 56, p. 344-348, 2002.
- LI, J., IKEGAMI, T., LEE, J., et al, **Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2395-405, 2000.
- LI, W. Q., GAO, L., **Co-Precipitation Processed Needle-Like YAG Dispersed in Alumina Powder**, *Materials Letters*, v. 48, p. 157-61, 2001.
- LI, W. Q., GAO, L., **Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG- Al_2O_3 Nanocomposites**, *NanoStructured Materials*, v. 11, n. 8, p. 1073-80, 1999.
- LI, W., GAO, L., et al., **Synthesis of YAG- Al_2O_3 nanocomposite powders by co-precipitation methods**, *Journal of Inorganic Materials*, v. 15, p. 155-158, 2000.
- LI, W., GAO, L., **Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG- Al_2O_3 nanocomposites**, *NanoStructured Materials*, v. 11, n. 8, p. 1073-80, 1999.

- LI, X., LIU, H., WANG, J., ZHANG, X., CUI, H., **Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent**, *Optical Materials*, v. 25, p. 407-412, 2004.
- LIMA, E. S., LOURO, L. H. L., et al., **Microstructure of Al₂O₃/YAG Eutectic Composite**, *Brazilian Journal of Morphological Sciences*, Supplement, p. 316, 2005.
- LIMA, E. S., **Sinterização do SiC com adição do compósito Al₂O₃-YAG**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - IME, 2006.
- MIZUTANI, Y., MAEDA, N., OHNAKA, I., WAKU Y., YASUDA, H., **Coupled Growth of Unidirectionally Solidified Al₂O₃-YAG Eutectic Ceramics**, *Journal of Crystal Growth*, v. 244, p. 384-92, 2002.
- NBR 6220, **Material refratário denso – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida**, ABNT, 1990.
- NEIMAN, A. Y., TKACHENKO, E. V., et al., **Conditions and Macromechanism of the Solid-phase Synthesis of Yttrium Aluminates**, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 25, n. 9, p. 2340-45, 1980.
- NOGUCHI T. and M. MIZUNO, *Kogyo Kagaku Zasshi*, v. 70, p. 834, 1967.
- OCHIAI, S., HOJO, M., MITANI, A., NAKAGAWA, N., SAKATA, S., SATO, K., TAKAHASHI, T., UEDA, T., WAKU, Y., **Deformation and Fracture Behavior of an Al₂O₃/YAG Composite from Room Temperature to 2023 K**, *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 2117-28, 2001.
- OCHIAI, S., SAKAI, Y., et Al, **Analytical modeling of stress-strain behaviour at 1873 K of alumina/YAG composite compressed parallel and perpendicular to the solidification direction**, *Composites Science and Technology*, p. 1-8, 2006.
- OCHIAI, S., SAKAI, Y., et Al., **Fracture characteristics of Al₂O₃/YAG composite at room temperature to 2023 K**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 1241-1249, 2005.

- OLDS L. E. and OTTO H. E., Private Communication, Dec. 27, 1961, in **Phase Diagrams for Ceramists**, LEVIN E. M., ROBBINS C. R., and McMUDIE H. F., American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 122, 1964.
- ORTIZ, A. L., SÁNCHEZ-BAJO, F., PADTURE, N. P., CUMBRERA, F. L., GUIBERTEAU, F., **Quantitative Polytype-Composition Analyses of SiC Using X-Ray Diffraction: a Critical Comparison Between the Polymorphic and the Rietveld Methods**, Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 1237-48, 2001.
- PALMERO, P., SIMONE, A., ESNOUF, C., FANTOZZI, G. and MONTANARO, L., **Comparasion among different sintering routes for preparing alumina-YAG nanocomposites**, Journal of European Ceramic Society, v. 26, p. 941-947, 2006.
- PALMERO, P. and LAURA MONTANARO, **Thermal and Mechanical-Induced Phase Transformations During YAG and Alumina-YAG Syntheses**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 88, p. 261-267, 2007.
- PARTHASARATHY, T. A., MAH, T., MATSON, L.E., **Processing, Structure and Properties of Alumina-YAG Eutectic Composites**, Journal of Ceramic Processing Research, v. 5, n. 4, p. 380-90, 2004.
- PASCOAL, C., MACHADO, R. and PANDOLFELLI, V. C., **Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias**, Cerâmica, v. 48, n. 306, p. 1-8, 2002.
- PASTOR, J. Y., LLORCA J., et Al, **Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina-Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900 K**, Journal of American Ceramic Society, v. 88, n. 6, p. 1488-1495, 2005.
- RAMANATHAN, S., KAKADE, M. B., ROY, S. K., KUTTY, K. K., **Processing and Characterization of Combustion Synthesized YAG Powders**, Ceramics International, v. 29, p. 477-84, 2003.
- REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995
- TACHIWAKI, T., YOSHINAKA, M., HIROTA, K., IKEGAMI, T., YAMAGUCHI, O., **Novel Synthesis of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) Leading to Transparent Ceramics**, Solid-State Communications, v. 119, p. 603-6, 2001.

- TOPOROV N. A., BONDAR I. A. GALKHOV F. Ya. NIKOGOSYAN Kh. S., and VINOGRADOVA N. V., *Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser. Khim.*, p. 1158, 1964.
- TORRECILLAS, R., SCHEHL, M. DÍAZ, L. A. MENÉNDEZ, J. L., and MOYA, J. S., **Creep behaviour of alumina/YAG nanocomposites obtained by a colloid processing route**, p.1-8, 2006.
- TOWATA, A., HWANG, H. J., YASUOKA, M., SANDO, M., NIIHARA, K., **Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method**, *Composites*, v. Part A 32, p. 1127-1131, 2001.
- VIECHNICKI, D., and SCHMID, F., **Investigation of the eutectic point in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$** , *Army Materials and Mechanics Research Center*, v. 4, p. 129-136, 1969.
- WAKU, Y., NAKAGAWA, N., WAKAMOTO, T., OTSUBO, H., SHIMIZU, K., KOHTOKU, Y., **High Temperature Strength and Thermal Stability of Unidirectionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Eutectic Composite**, *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 1217-25, 1998.
- WANG, H. Z., GAO, L. et al., **Preparation and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ composites**, *Journal of Inorganic Materials*, v. 16, p. 169-172, 2001.
- WANG, H. Z., GAO, L., LI, W., **Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ composite by the heterogeneous precipitation methods**, *Journal of Inorganic Materials*, v. 15, p. 169-173, 2000.
- WANG, H., GAO, L., et al., **Mechanical properties and microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 vol\%-YAG}$ composites**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 779-783, 2001.
- WANG, H., GAO, L., **Preparation and Microstructure of Polycrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ Composites**, *Ceramics International*, v. 27, p. 721-3, 2001.
- WANG, S., AKATSU, T., TANABE, Y., YASUDA, E., **Phase Compositions and Microstructural Characteristics of Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Rich}$ Spinel Solid solutionyag composite**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 39-43, 2000.

WANG, S., YAMAMOTO, F., et al., **Metastable precipitation in isothermally solidified YAG-alumina composites with off-eutectic composition**, Journal of Materials Science, v. 34, p. 3489-94, 1999.

WARSHAW I. and ROY R., J. Am. Ceram. Soc., v. 42, p. 432, 1959.

WEN, L., SUN, X., XIU, Z., et al, **Synthesis of Nanocrystalline Ytria Powder and Fabrication of Transparent YAG Ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 2681-88, 2004.

WOLFENSTINE, J., ZENG, X., and DUONG, H., **Further evidence for diffusional creep in fine-grained two-phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ materials**, Journal of Materials Science Letters, v. 14, p. 1115-1117, 1995.

YASUDA, H., MIZUTANI, Y., OHNAKA, I., SUGIYAMA, A., MORIKAWAT, T., **Undercooled Melt Formation and Shaping of Alumina-Yttrium Aluminum Garnet Eutectic Ceramics**, Journal of the American Ceramic Society, v. 86, n. 10, p. 1818-20, 2003.

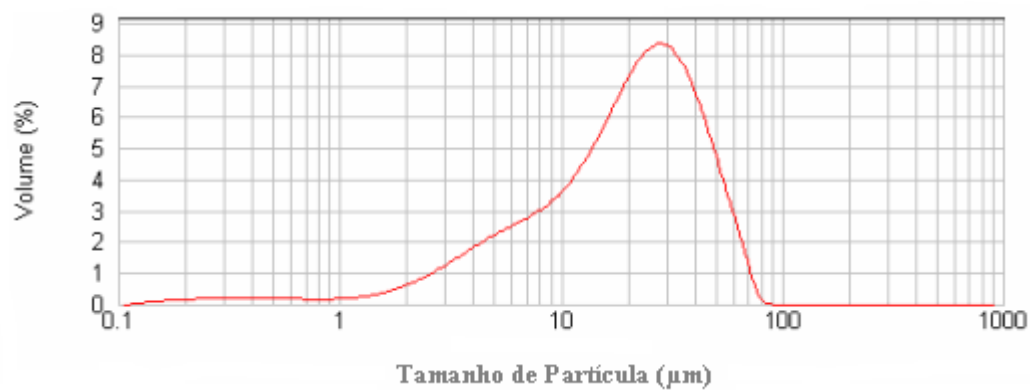
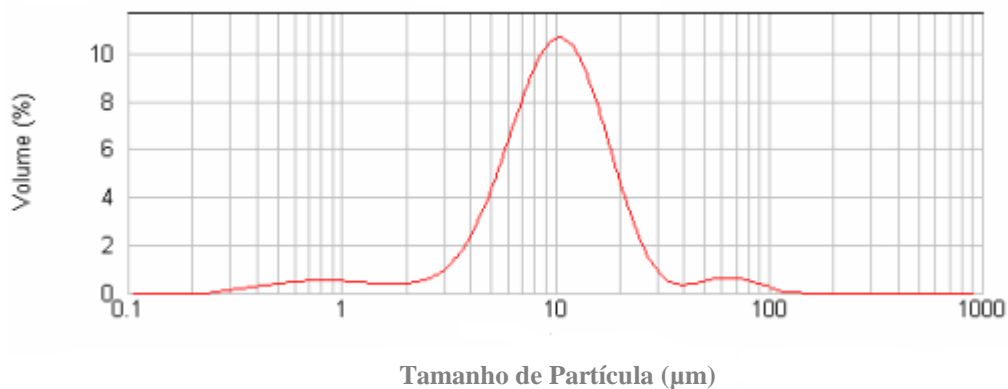
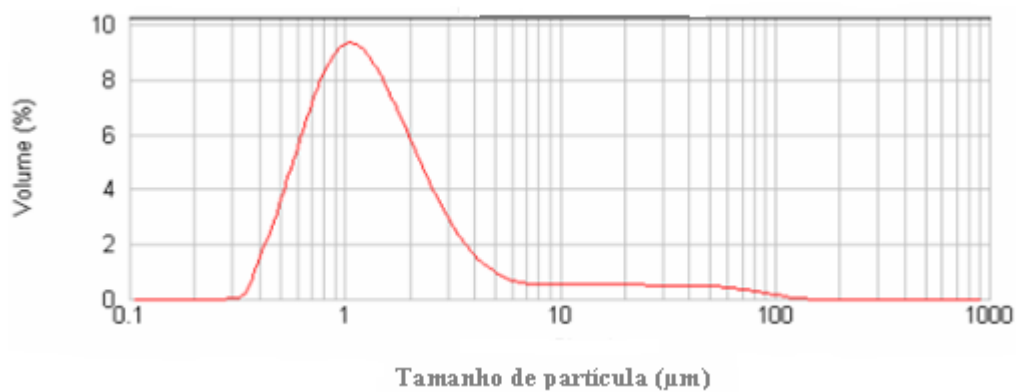
YASUDA, H., OHNAKA, I., MIZUTANI, Y. and WAKU, Y., **Selection of Eutectic Systems in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramics**, Science and Techn. of Adv. Mater., v. 2, n. 1, p. 67-71, 2001.

YOSHIDA, H., NAKAMURA, A., et ALL, **Anisotropy in High-Temperature Deformation in Unidirectionally Solidified Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ Single Crystals**, Scripta Materials, v. 45, p. 957-63, 2001.

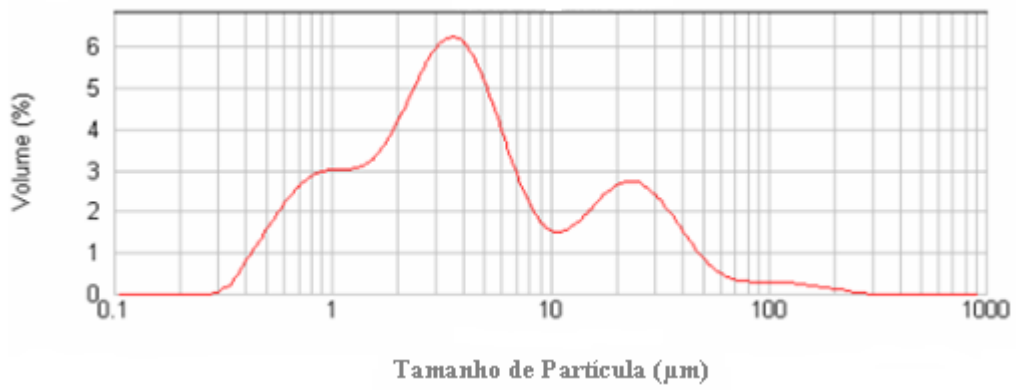
YOUNG, R. A., **The Rietveld Method**, Oxford University Press, USA, 2005.

8 APÊNDICES

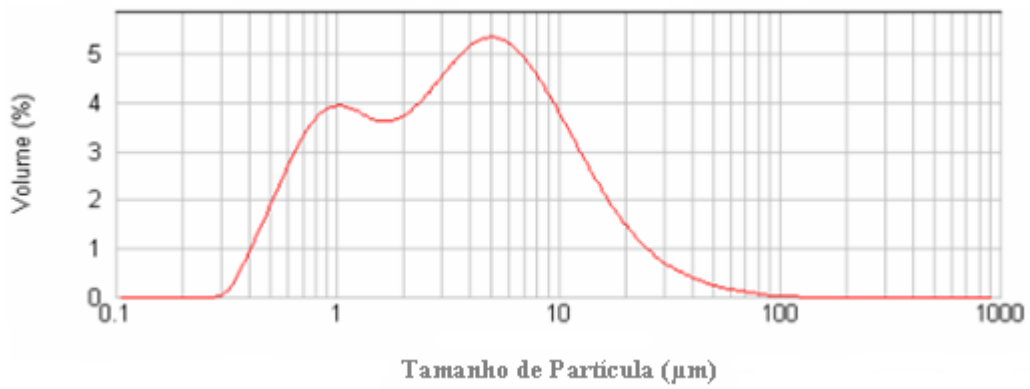
8.1 APÊNDICE 1: VOLUME ACUMULADO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA



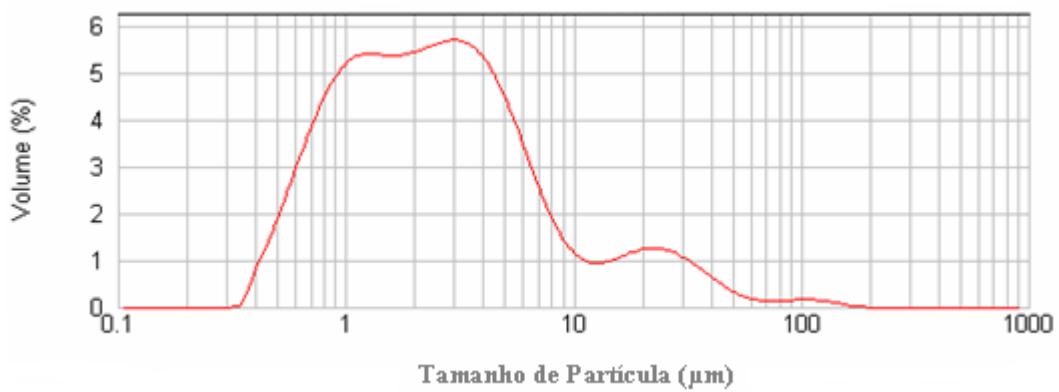
AO 1min



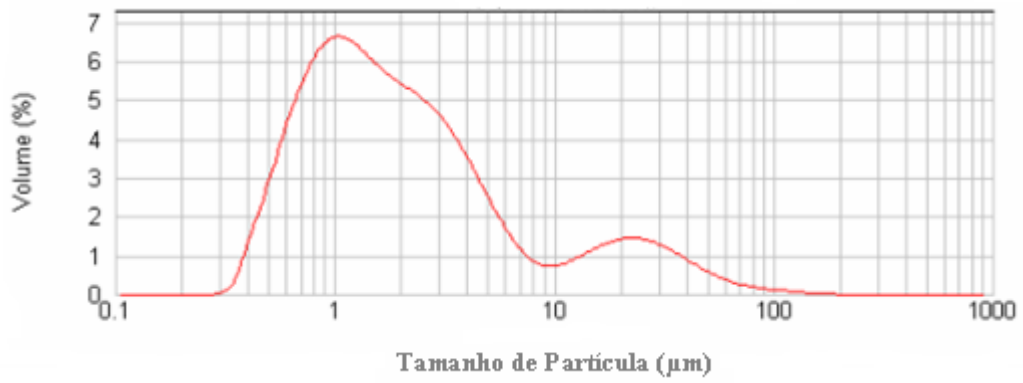
AO 30 min



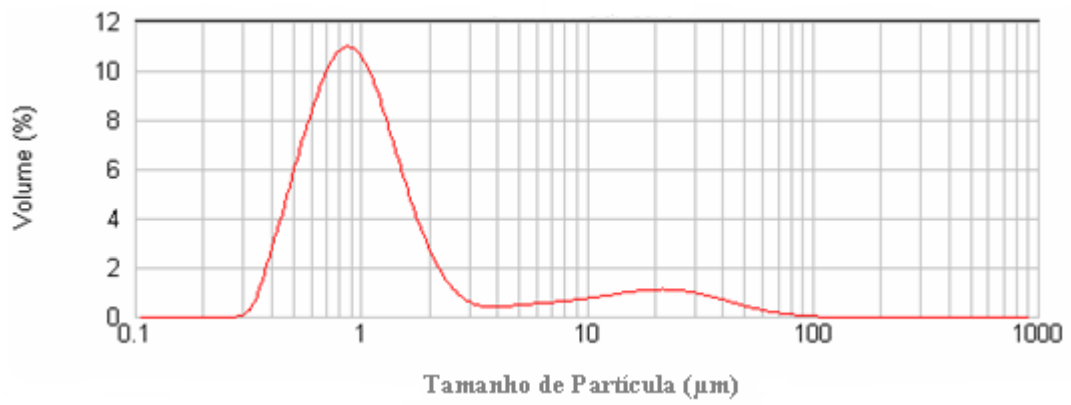
AO 60 min



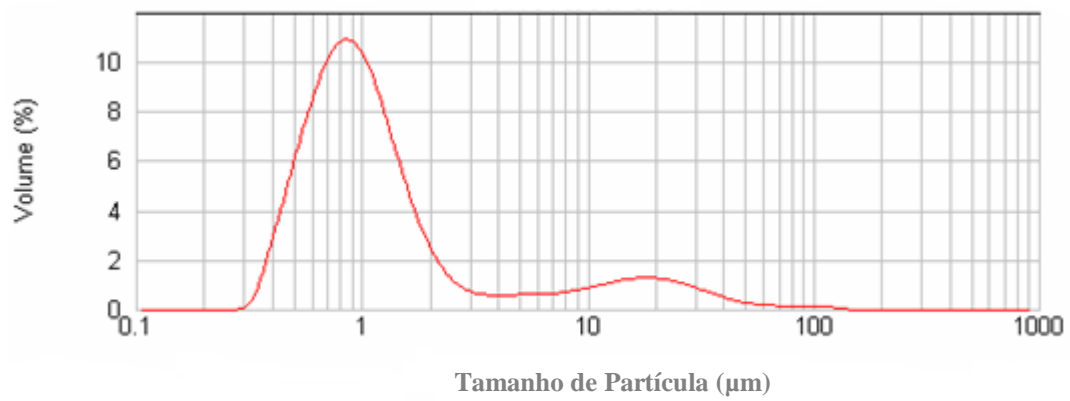
AO 120 min



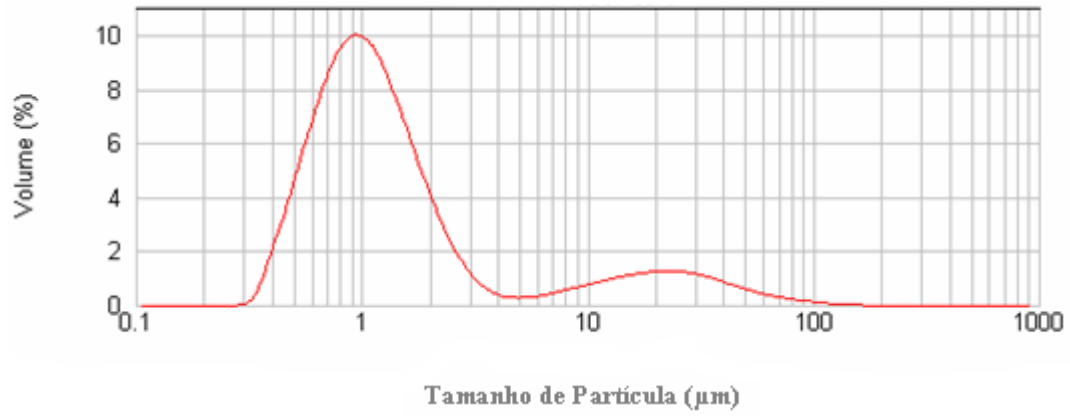
AY (2h)



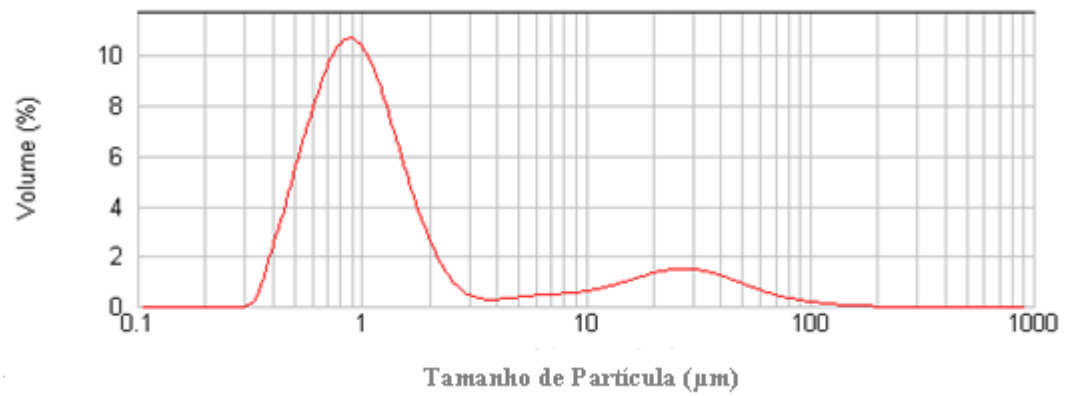
AY (4h)



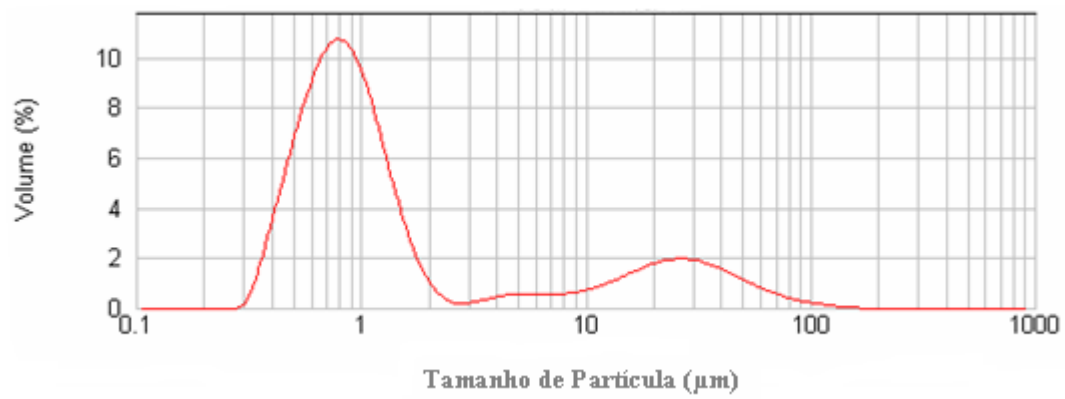
YN (2h)



YN (4h)

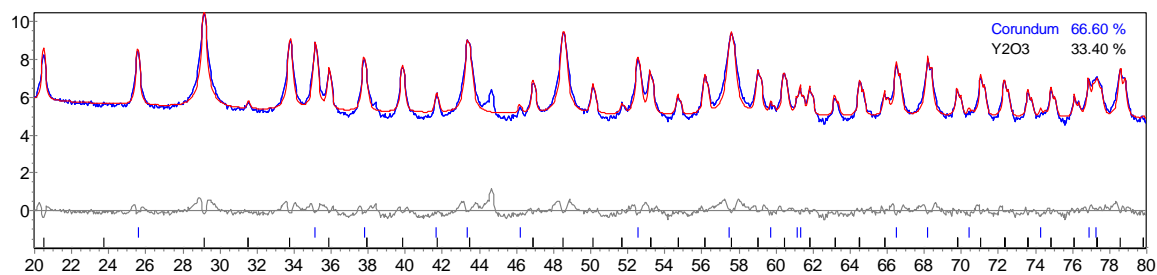


AN

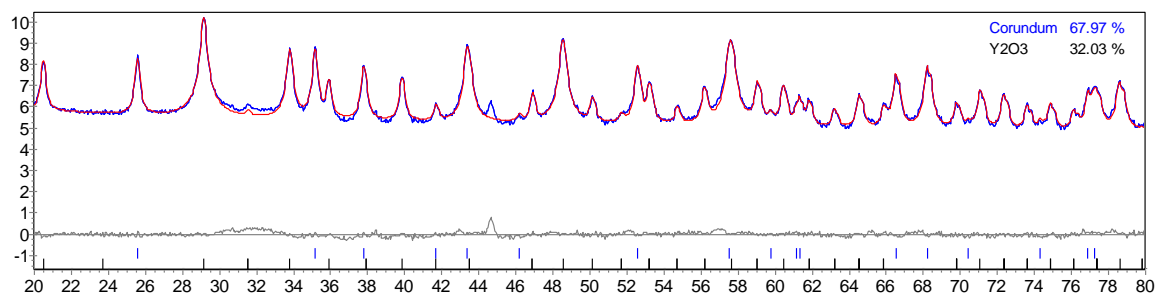


8.2 APÊNDICE 2: DIFRATOGRAMAS GERADOS PELO MÉTODO DE RIETVELD

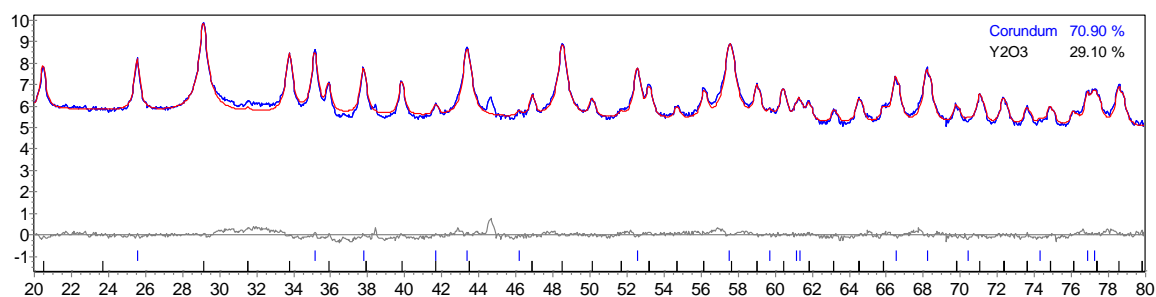
AO 1 min



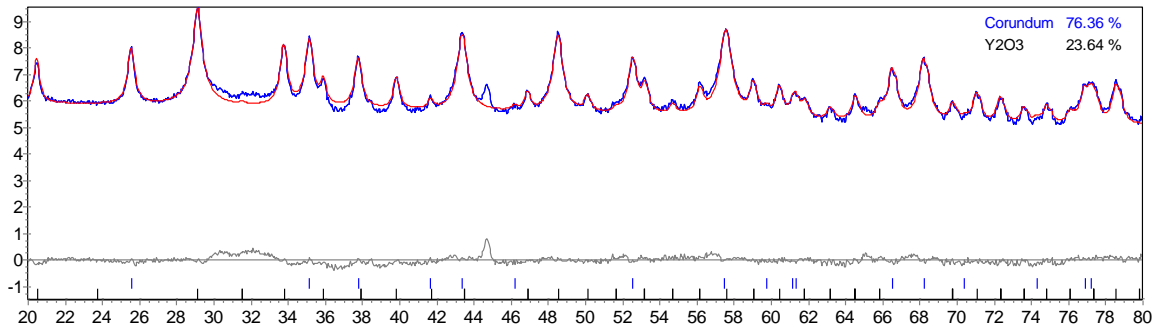
AO 30 min



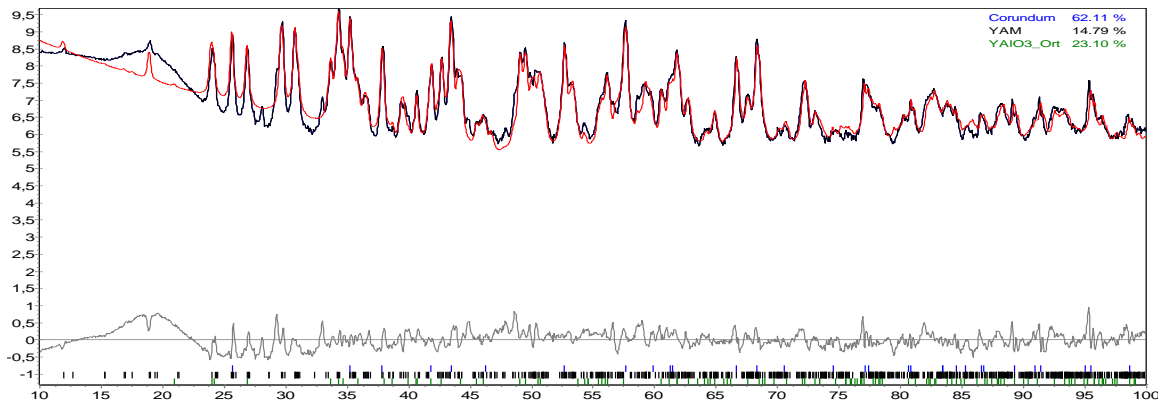
AO 60 min



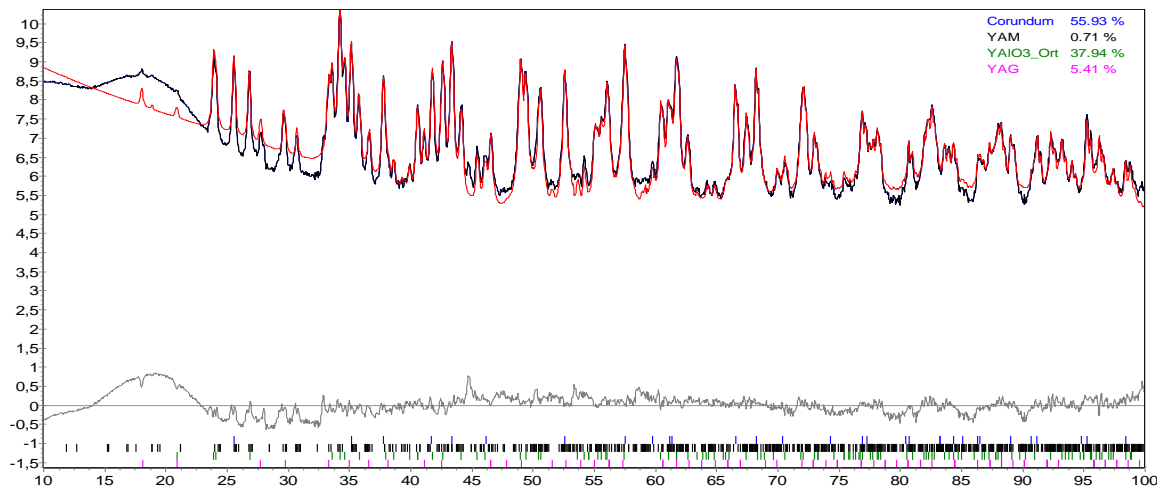
AO 120 min



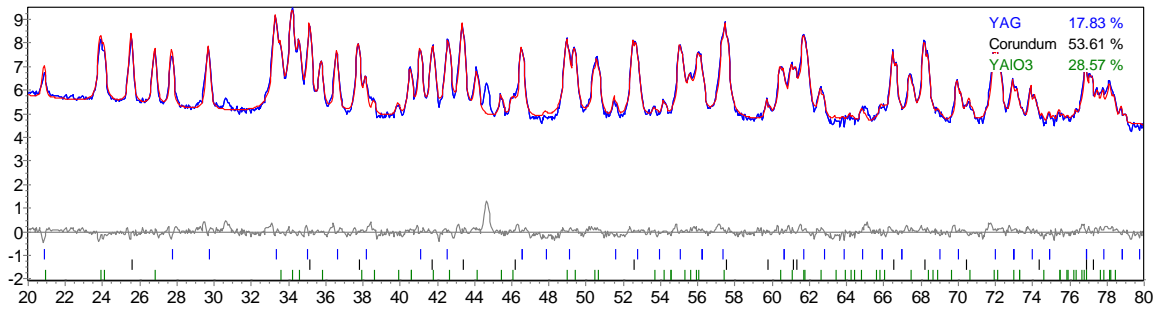
AE 11 30 min



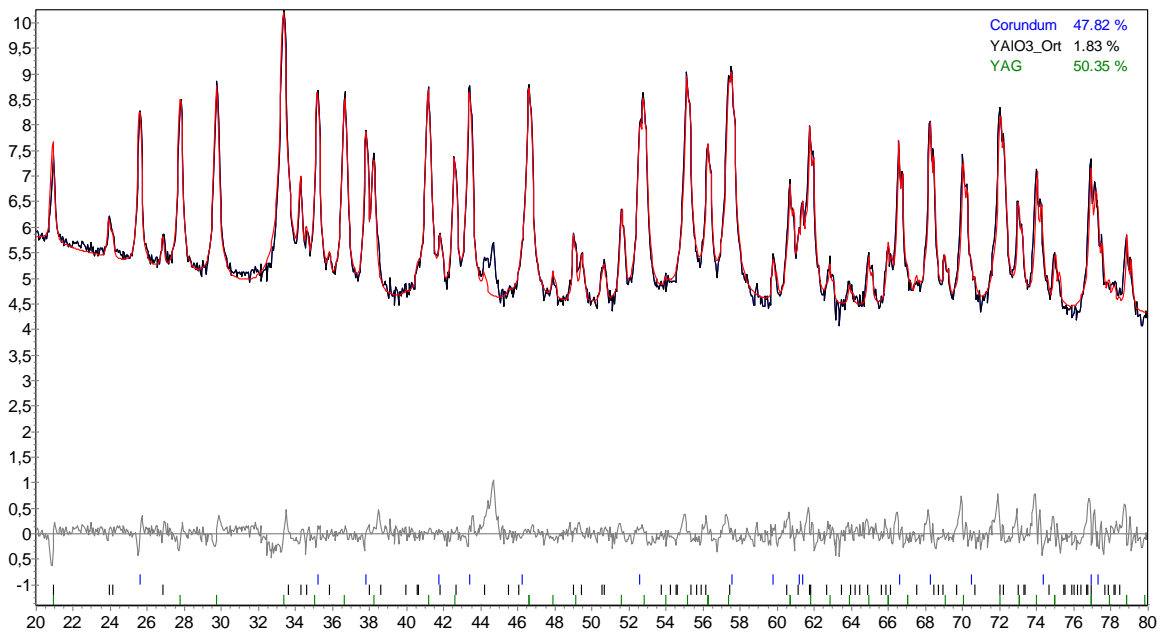
AE 12 30 min



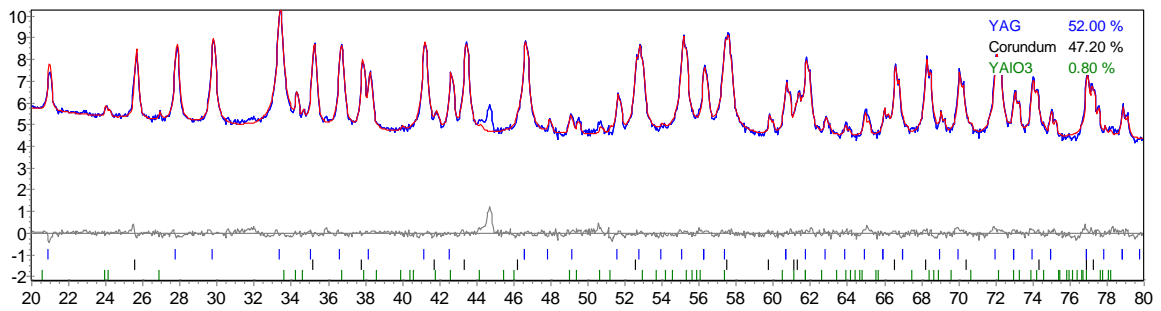
AE 12 3h



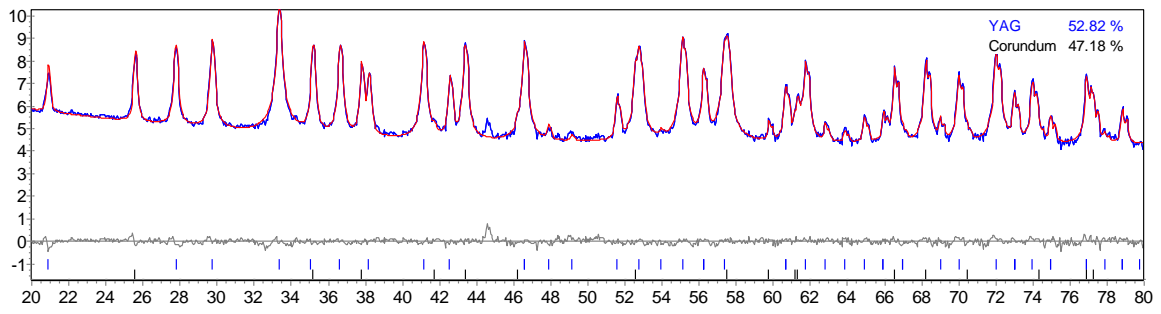
AE 13 30 min



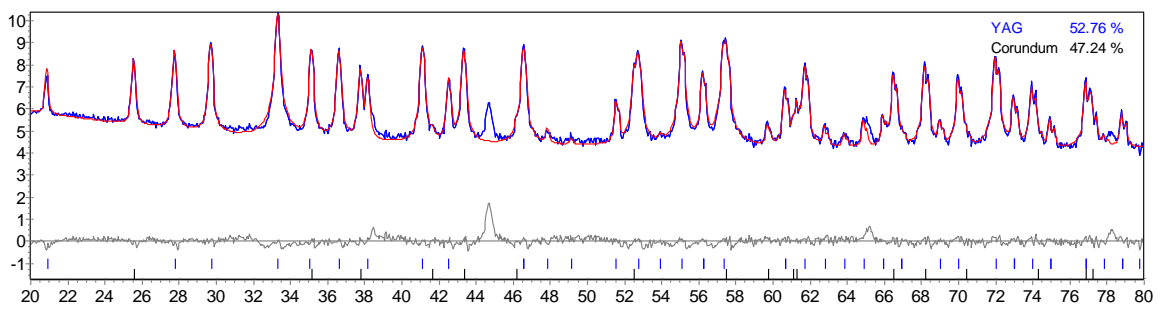
AE 13 1 h



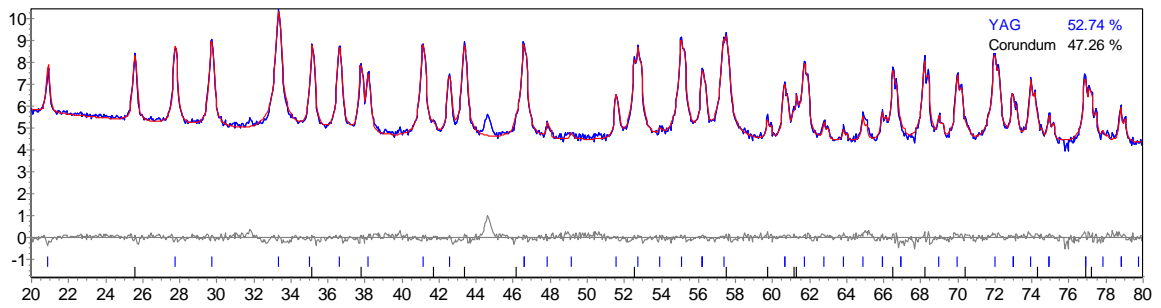
AE 13 2h



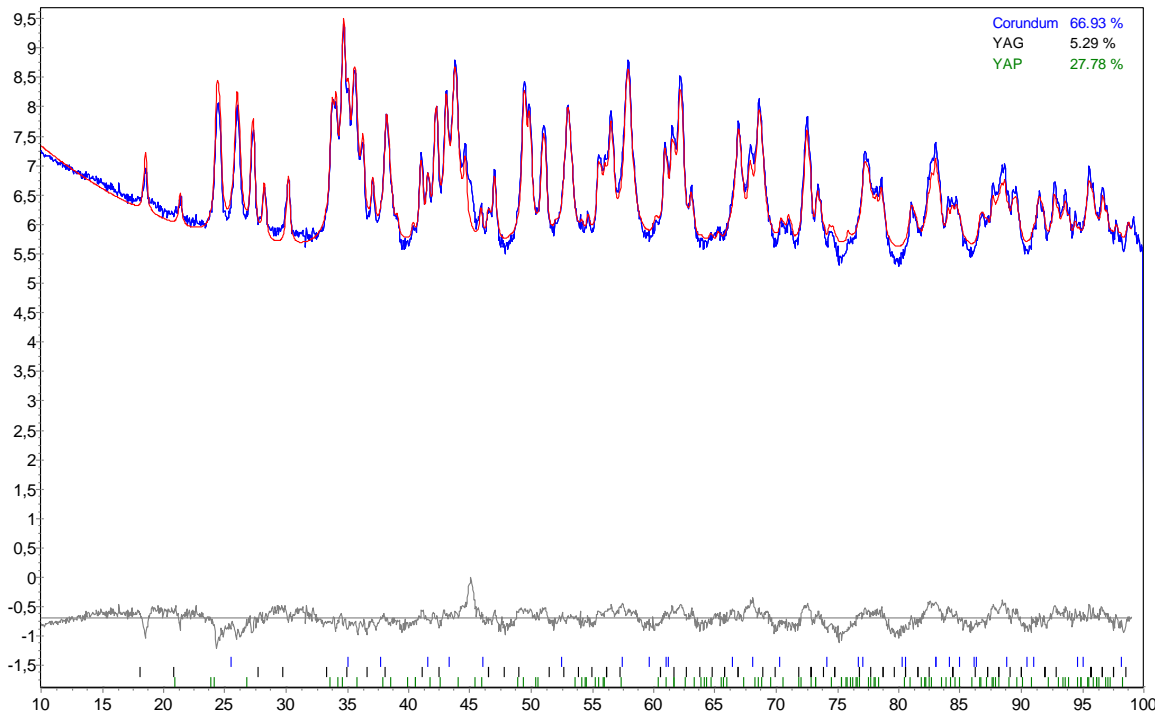
AE 13 3h



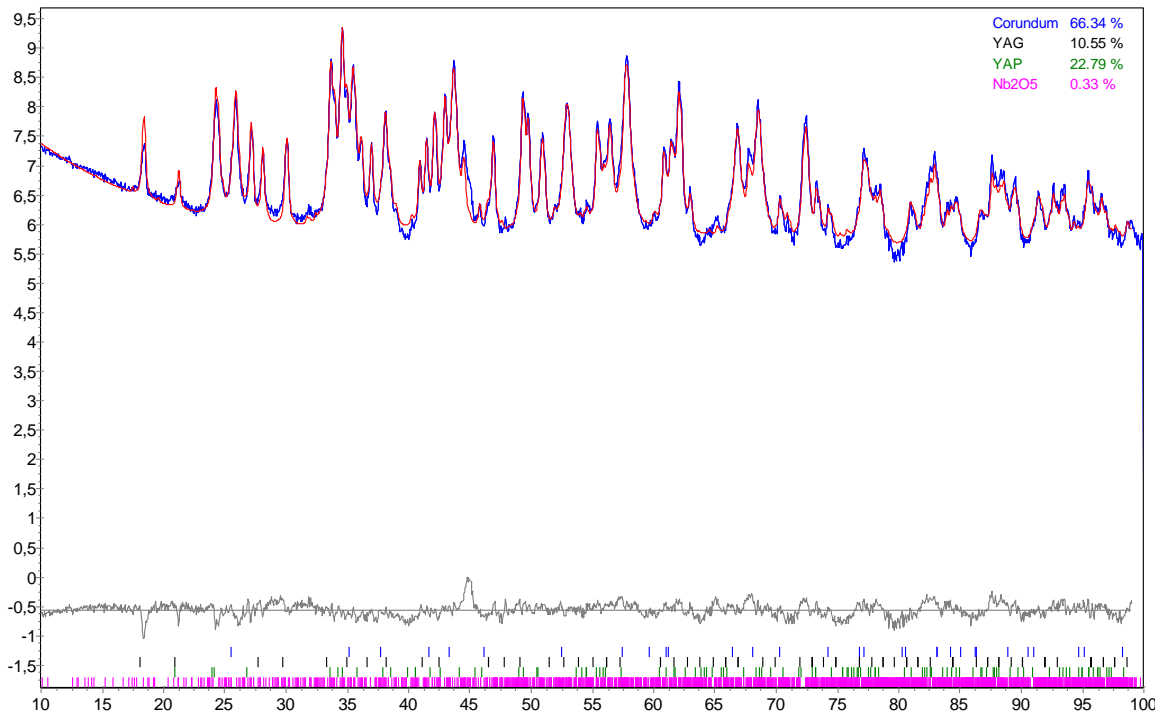
AE 14 3h



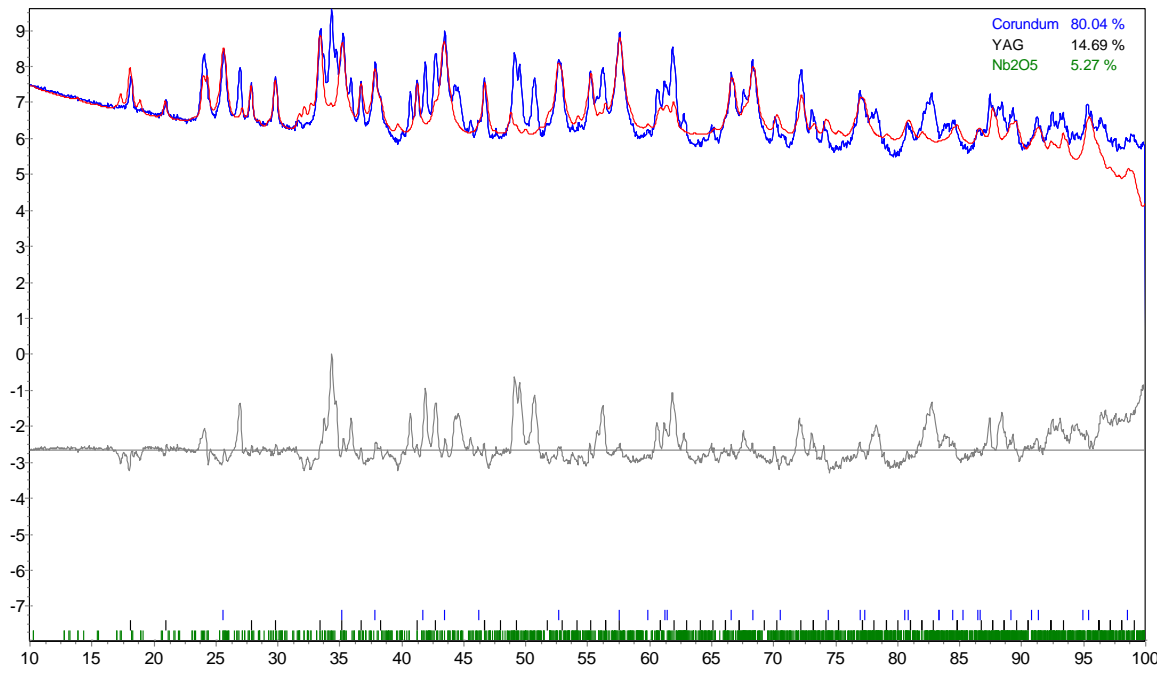
AY



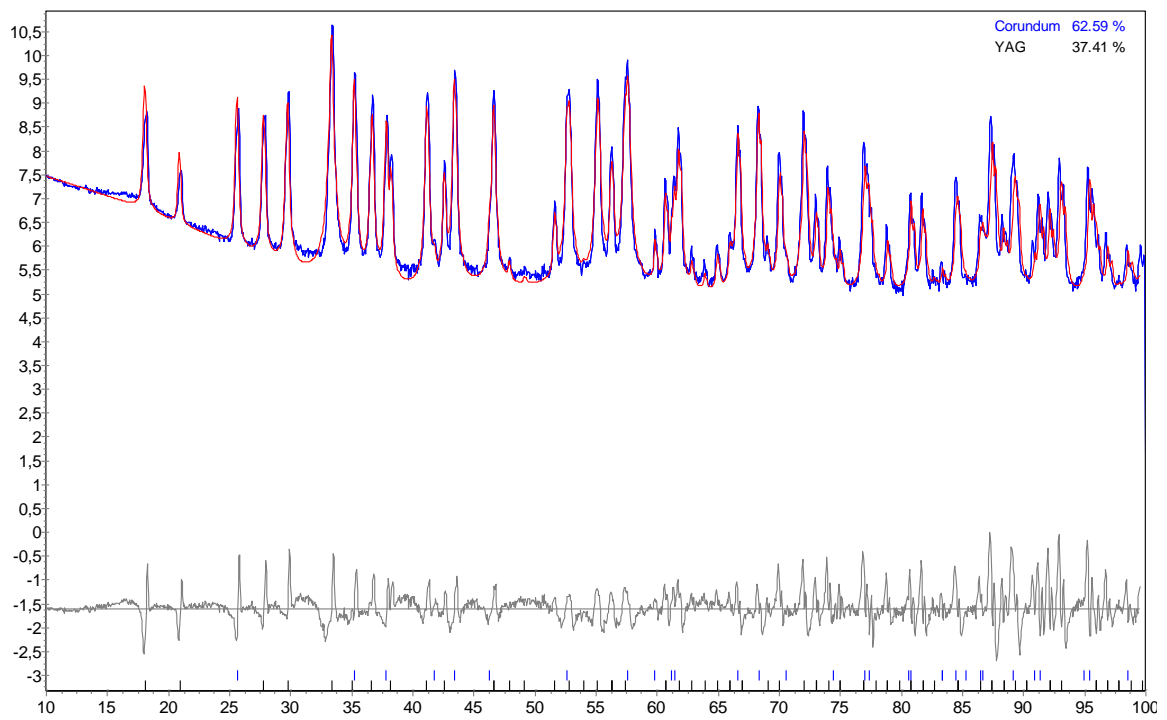
YN



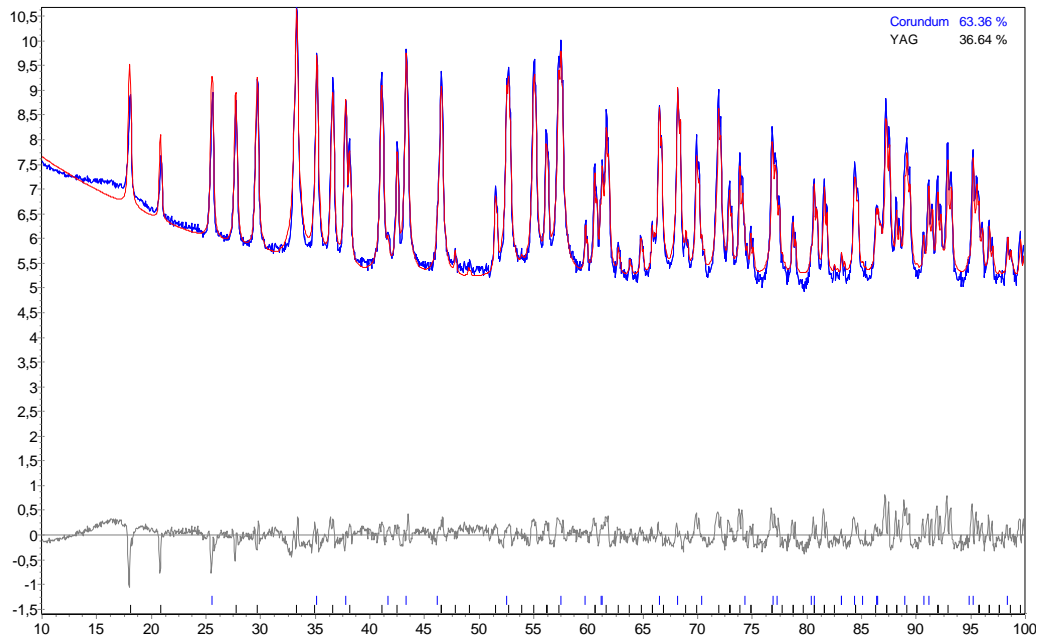
AN



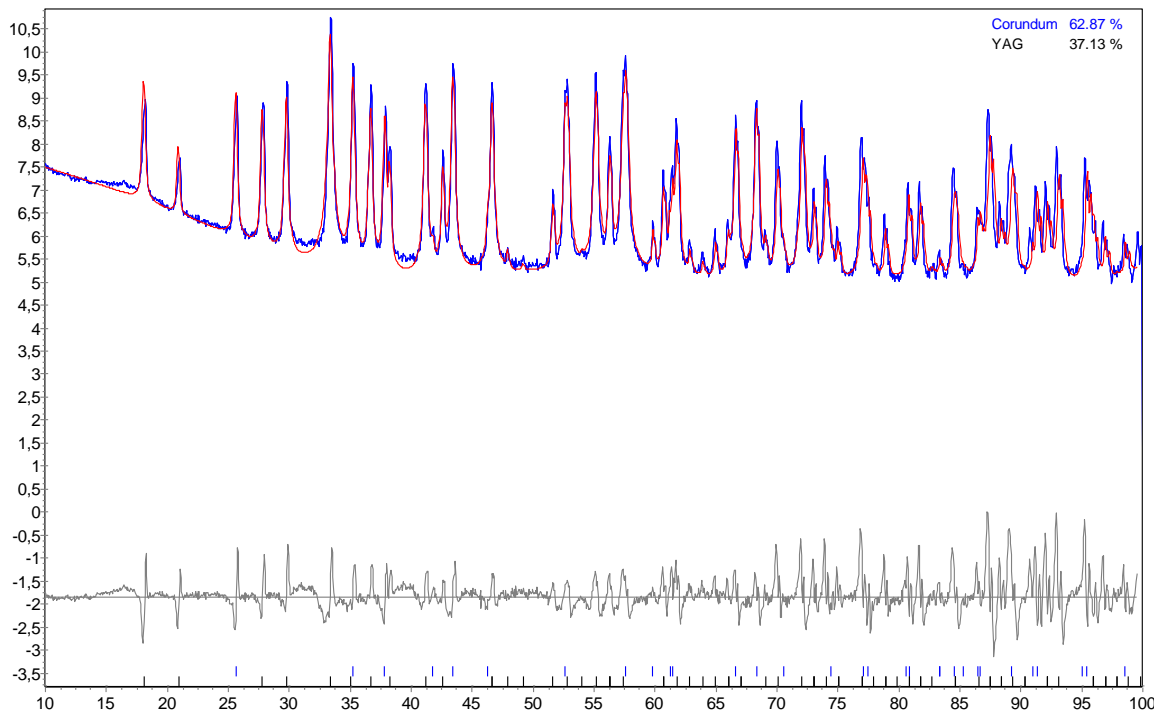
SAY A 2h



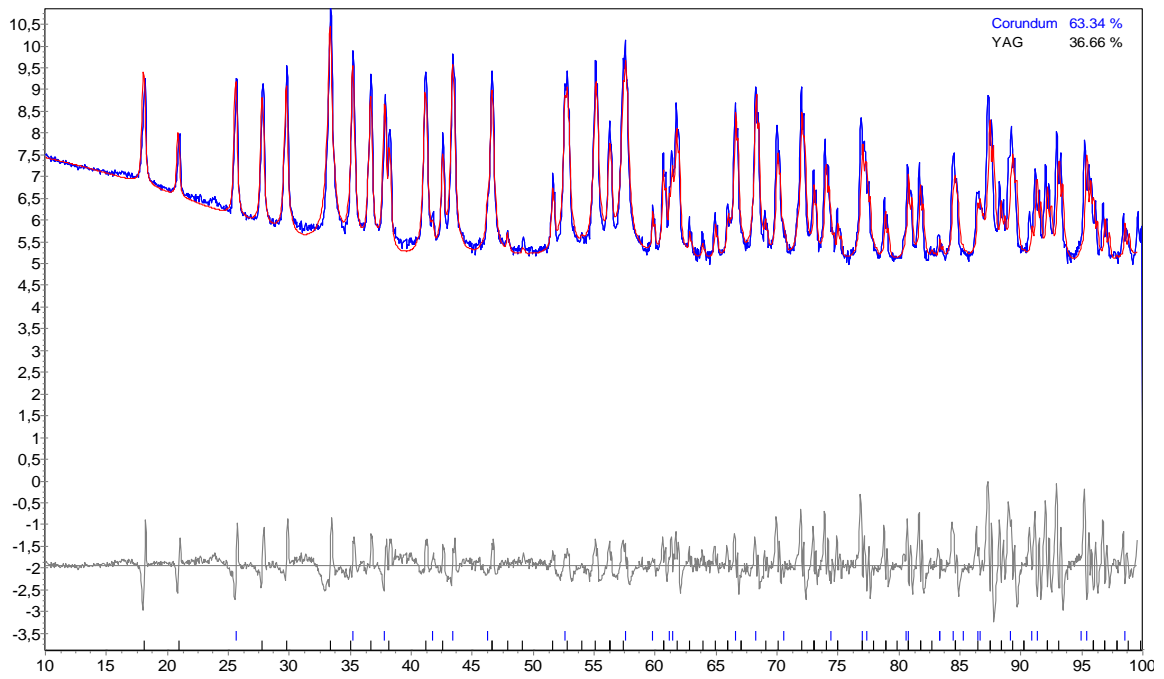
SAY A 3h



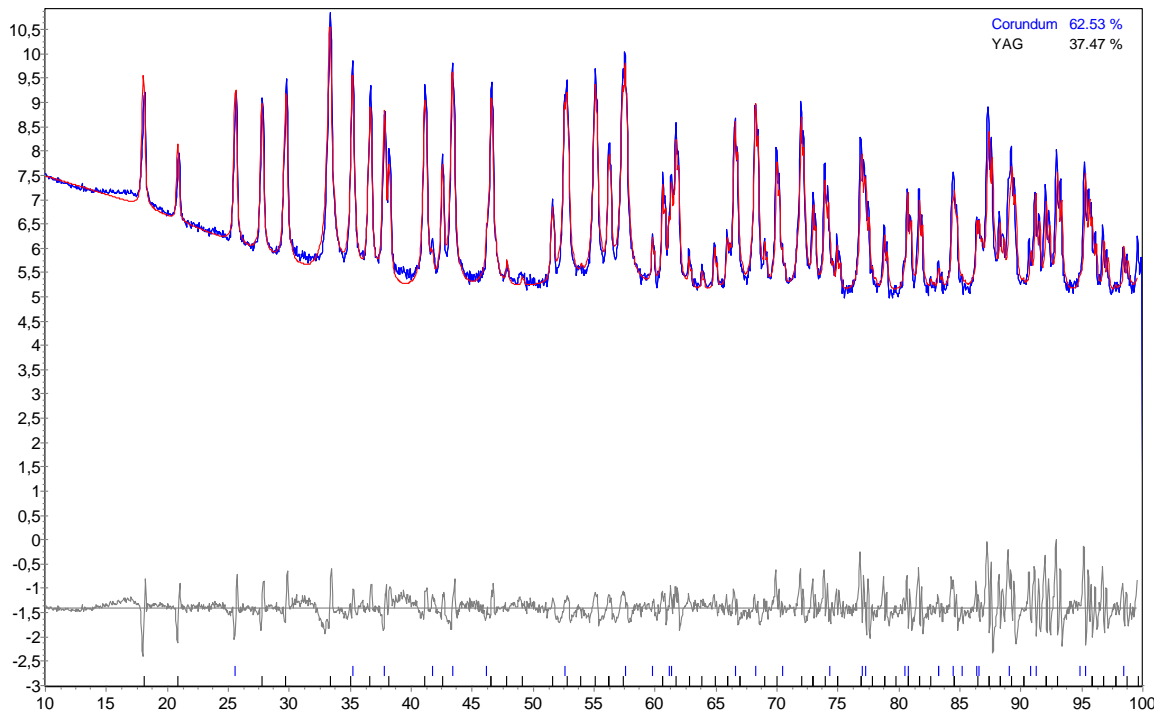
SAY A 4h



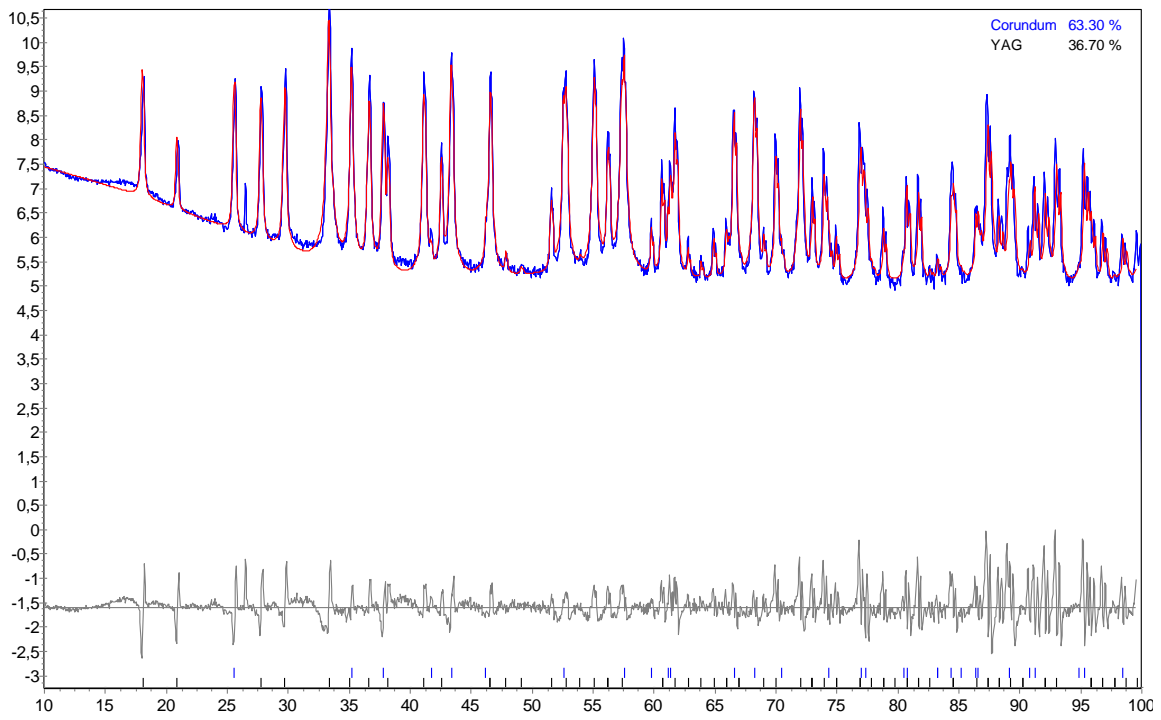
SAY B 2h



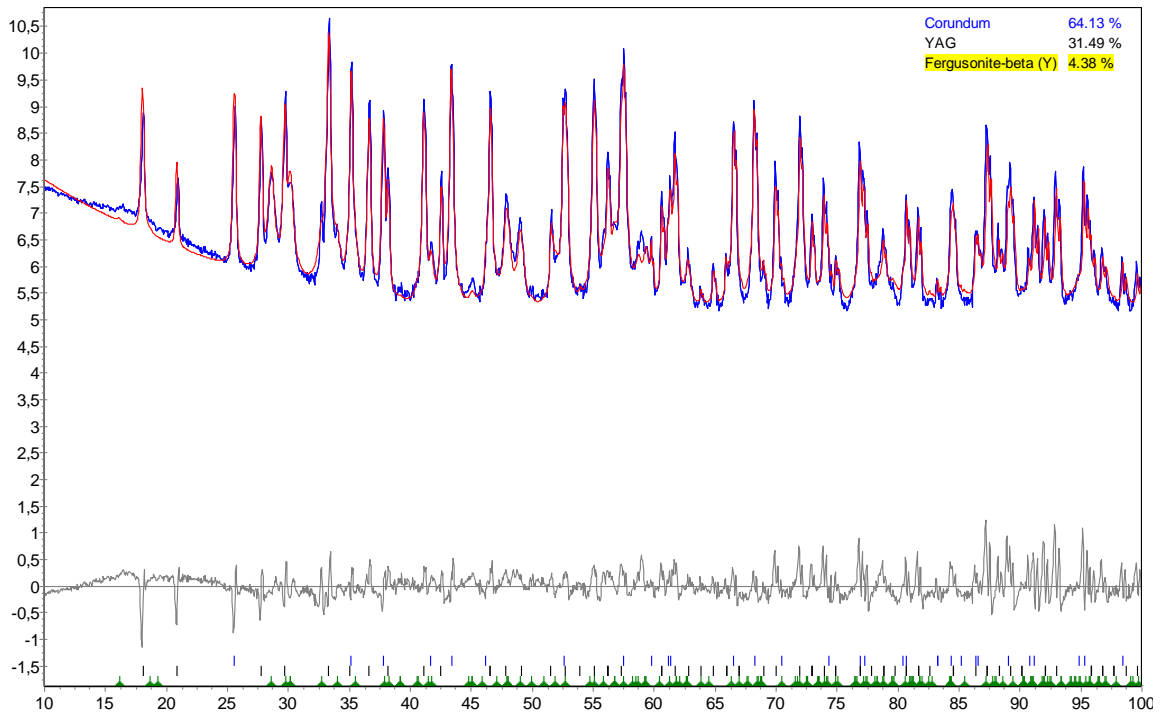
SAY B 3h



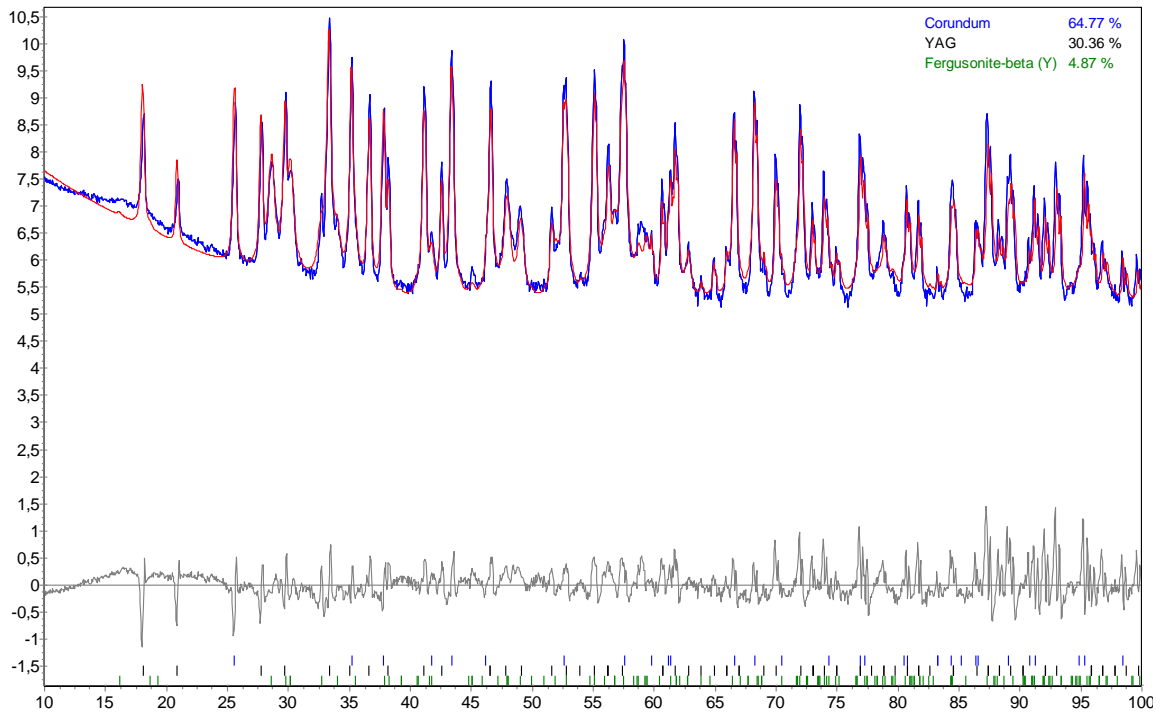
SAY B 4h



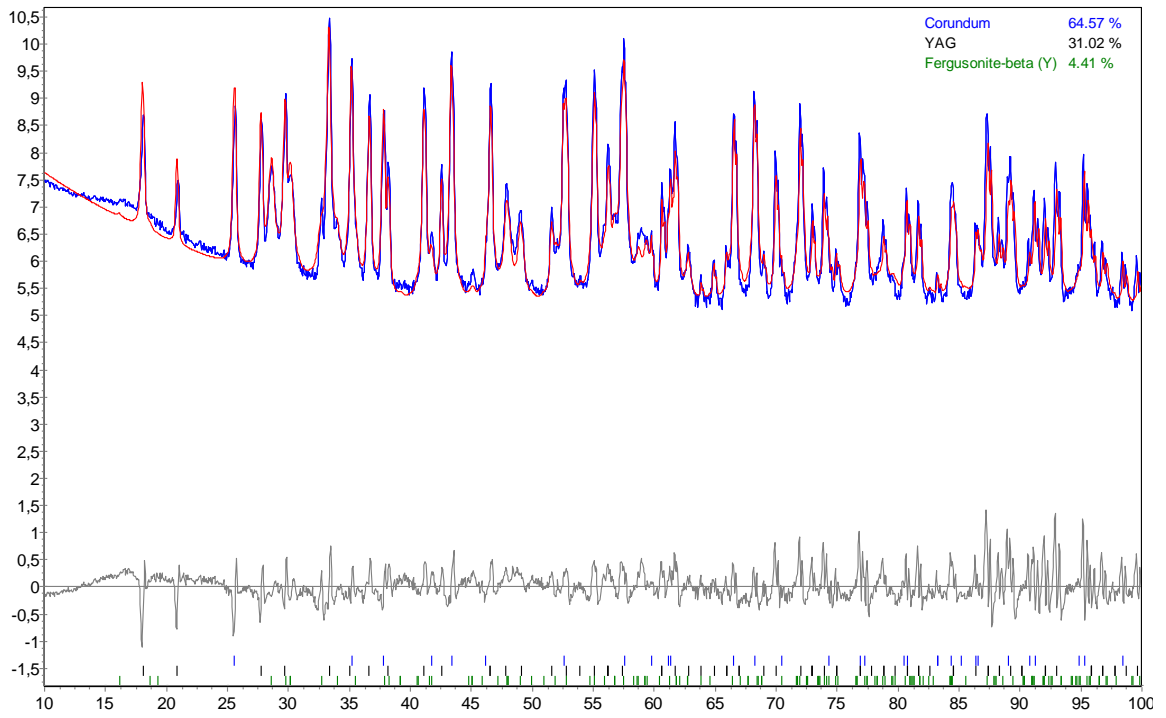
SYN A 2h



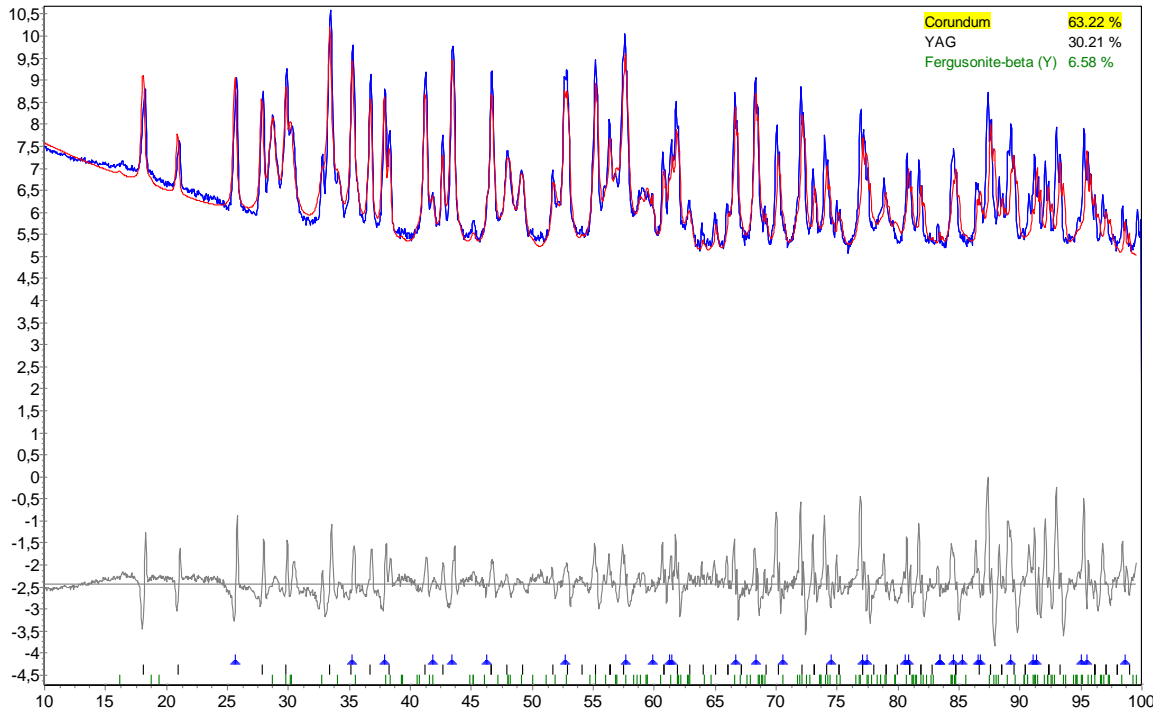
SYN A 3h



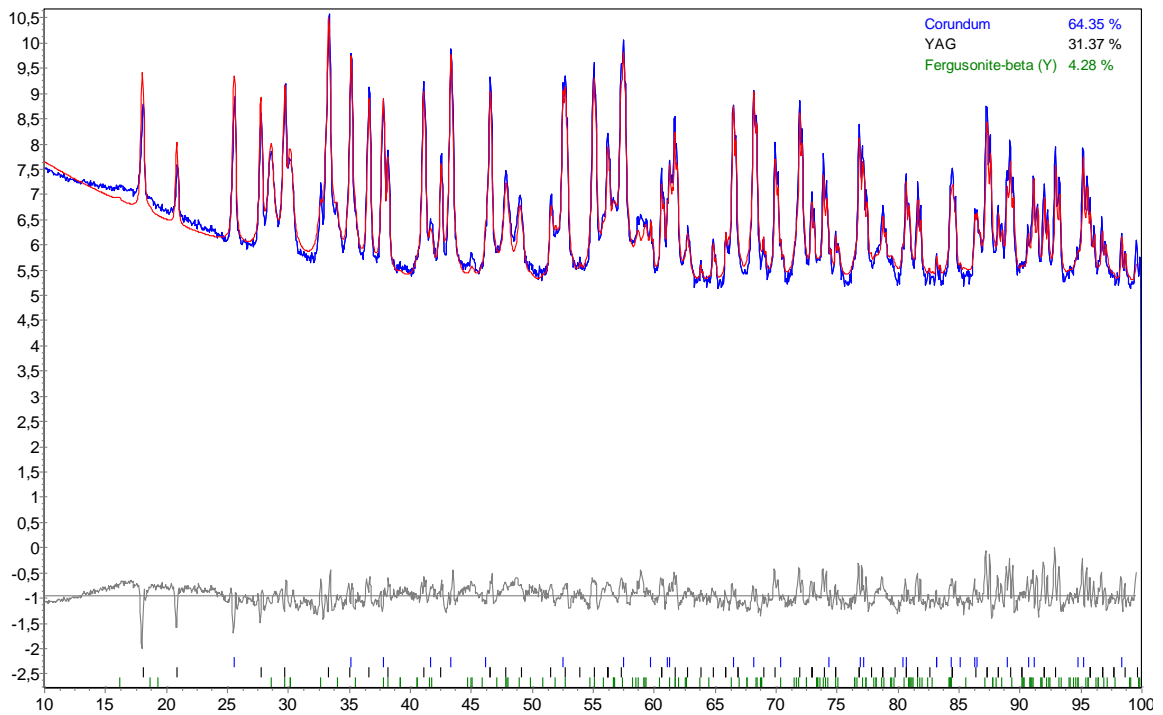
SYN A 4h



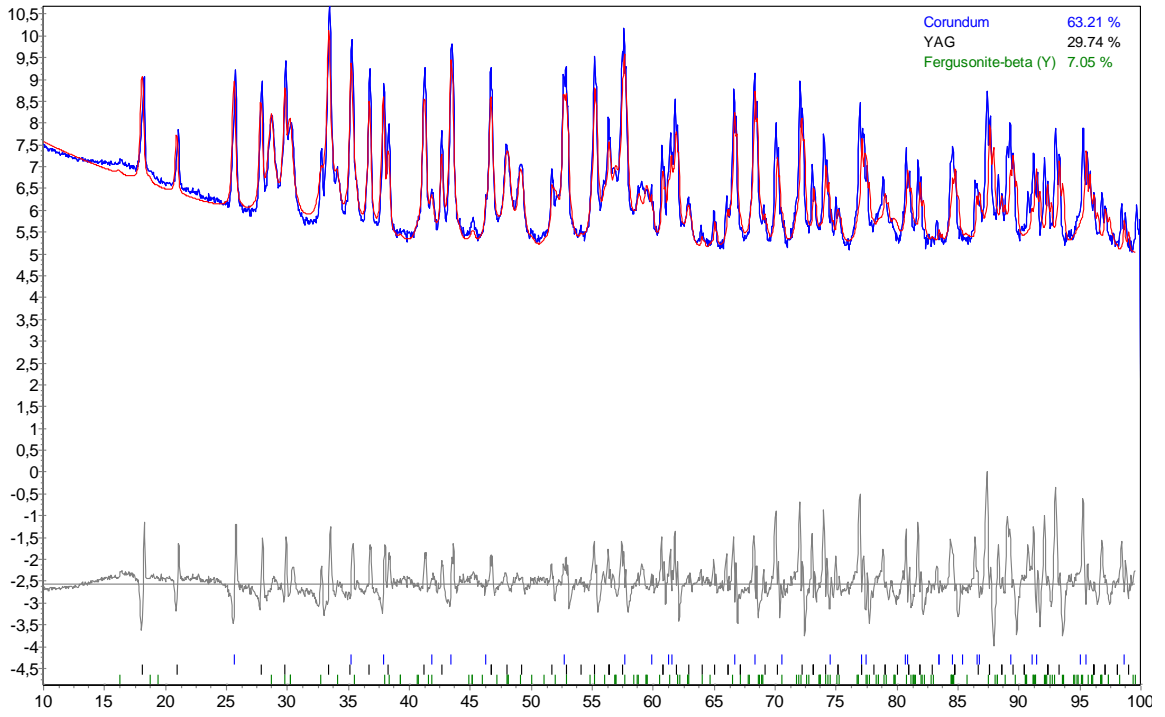
SYN B 2h



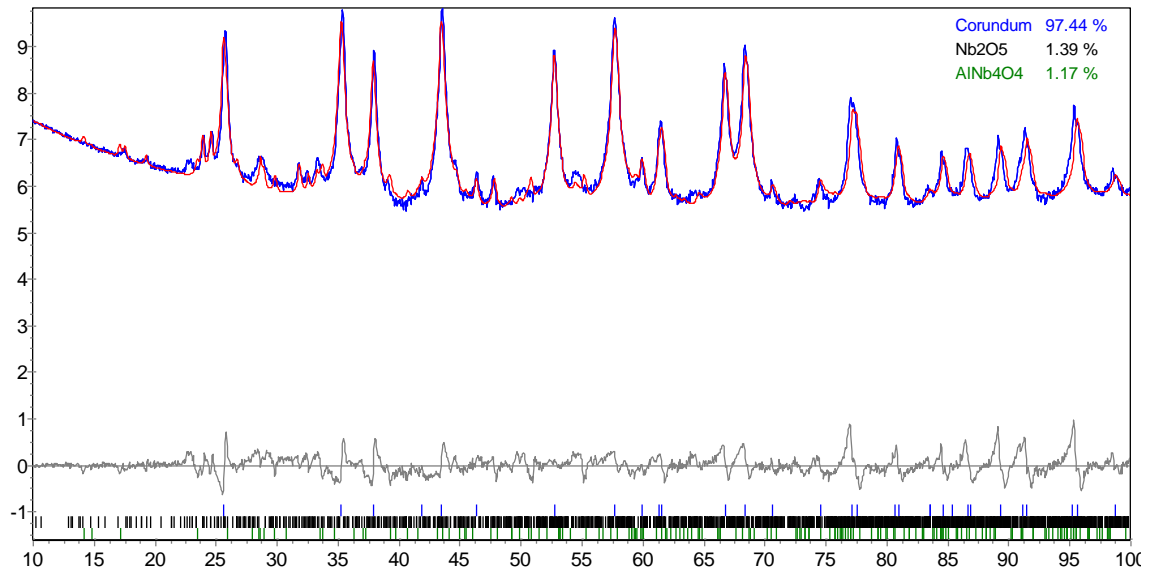
SYN B 3h



SYN B 4h



SAN



8.3 APÊNDICE 3: QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

Fase/Material	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	YAM	YAP	YAG	YNbO ₄	AlNbO ₄	Total	S
Al ₂ O ₃	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	6,71
Y ₂ O ₃	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	9,95
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	8,36
AO 1 min	66,60	33,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	-
AO 30 min	67,97	32,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	2,71
AO 60 min	70,90	29,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	2,75
AO 120 min	76,36	23,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	2,67
AE 12 180 min	53,61	0,00	0,00	0,00	28,57	17,80	0,00	0,00	100,00	3,39
AE 13 180 min	47,24	0,00	0,00	0,00	0,00	52,80	0,00	0,00	100,00	3,42
AE 14 180 min	47,26	0,00	0,00	0,00	0,00	52,70	0,00	0,00	100,00	2,83
AE 13 30 min	47,82	0,00	0,00	0,00	1,83	50,40	0,00	0,00	100,00	4,98
AE 13 60 min	47,20	0,00	0,00	0,00	0,80	52,00	0,00	0,00	100,00	2,75
AE 13 120 min	47,18	0,00	0,00	0,00	0,00	52,80	0,00	0,00	100,00	3,04
AE 11 30 min	62,11	0,00	0,00	14,79	23,10	0,00	0,00	0,00	100,00	10,37
AE 12 30 min	55,93	0,00	0,00	0,71	37,94	5,41	0,00	0,00	100,00	11,14
AY	66,93	0,00	0,00	0,00	27,78	5,29	0,00	0,00	100,00	4,11
YN	66,34	0,00	0,33	0,00	22,79	10,55	0,00	0,00	100,00	3,37
AN	98,59	0,00	1,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	7,59
SAY A2h	62,59	0,00	0,00	0,00	0,00	37,40	0,00	0,00	100,00	12,53
SAY A3h	63,36	0,00	0,00	0,00	0,00	36,60	0,00	0,00	100,00	8,59
SAY A4h	62,87	0,00	0,00	0,00	0,00	37,10	0,00	0,00	100,00	13,36
SAY B2h	63,34	0,00	0,00	0,00	0,00	36,70	0,00	0,00	100,00	13,92
SAY B3h	62,53	0,00	0,00	0,00	0,00	37,50	0,00	0,00	100,00	10,88
SAY B4h	63,30	0,00	0,00	0,00	0,00	36,70	0,00	0,00	100,00	12,31
SYN A2h	64,13	0,00	0,00	0,00	0,00	31,50	4,38	0,00	100,00	9,96
SYN A3h	64,77	0,00	0,00	0,00	0,00	30,40	4,87	0,00	100,00	11,40
SYN A4h	64,57	0,00	0,00	0,00	0,00	31,00	4,41	0,00	100,00	11,09
SYN B2h	63,22	0,00	0,00	0,00	0,00	30,20	6,58	0,00	100,00	14,88
SYN B3h	64,35	0,00	0,00	0,00	0,00	31,40	4,28	0,00	100,00	8,83
SYN B4h	63,21	0,00	0,00	0,00	0,00	29,70	7,05	0,00	100,00	15,60
SAN	97,44	0,00	1,39	0,00	0,00	0,00	0,00	1,17	100,00	7,49

8.4 APÊNDICE 4: DENSIDADES CALCULADAS PELO MÉTODO DE RIETVELD

AO	Fases	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
	w _i	0,7636	0,2364	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	5,0600	
4,21	w _i /ρ _i	0,1900	0,0500	

AY	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YAP	Total
	w _i	0,6693	0,0529	0,2278	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	4,5600	5,3600	
4,30	w _i /ρ _i	0,1700	0,0100	0,0400	

YN	Fases	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	YAG	YAP	Total
	w _i	0,6634	0,0033	0,1055	0,2279	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9700	4,5000	4,5400	5,3300	
4,30	w _i /ρ _i	0,1700	0,0000	0,0200	0,0400	

AN	Fases	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Total
	w _i	0,9859	0,0141	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	4,5700	
4,03	w _i /ρ _i	0,2500	0,0000	

SAY A2h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6259	0,3741	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	4,5600	
4,19	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SAY A3h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6336	0,3664	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9800	4,5700	
4,17	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SAY A4h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6287	0,3713	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	4,5600	
4,19	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SAY B2h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6334	0,3666	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0000	4,5600	
4,19	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SAY B3h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6253	0,3747	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9900	4,5500	
4,18	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SAY B4h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	0,6330	0,3670	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9900	4,5500	
4,18	w _i /ρ _i	0,1600	0,0800	

SYN A2h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6413	0,3149	0,0438	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9800	4,5500	5,5800	
4,20	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0078	

SYN A3h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6477	0,3036	0,0487	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9900	4,5500	5,5900	
4,21	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0087	

SYN A4h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6457	0,3102	0,0441	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9900	4,5500	5,5800	
4,19	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0079	

SYN B2h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6322	0,3021	0,0658	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0100	4,5800	5,6100	
4,25	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0100	

SYN B3h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6435	0,3147	0,0428	1,0000
ρ _r	ρ _i	3,9800	4,5400	5,5700	
4,19	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0077	

SYN B4h	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YNbO ₄	Total
	w _i	0,6321	0,2974	0,0705	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0100	4,5800	5,6200	
4,25	w _i /ρ _i	0,1600	0,0700	0,0130	

SAN	Fases	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	AlNbO ₄	Total
	w _i	0,9744	0,0139	0,0117	1,0000
ρ _r	ρ _i	4,0200	4,6600	4,3500	
4,03	w _i /ρ _i	0,2420	0,0030	0,0027	

8.5 APÊNDICE 5: RESULTADOS DE DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE

Condição	Mea (g/cm ³)	DP	ρ_r (g/cm ³)	ρ_{mr} (%)	DP	ρ_g (g/cm ³)	DP	ρ_{gr} (%)	DP	Pa (%)	DP
SAY A2h	2,46	0,00	4,19	58,79	0,001	2,44	0,02	58,31	0,45	41,57	0,07
SAY A3h	2,49	0,01	4,17	59,79	0,002	2,41	0,06	57,90	1,44	40,87	0,23
SAY A4h	2,52	0,01	4,19	60,14	0,002	2,48	0,02	59,07	0,47	40,56	0,11
SAY B2h	2,66	0,01	4,31	61,66	0,003	2,64	0,03	62,19	1,34	35,92	1,89
SAY B3h	2,67	0,02	4,18	64,00	0,004	2,60	0,06	62,19	0,78	36,95	0,50
SAY B4h	2,69	0,01	4,18	64,29	0,003	2,56	0,06	60,57	1,38	36,53	0,26
SYN A2h	2,36	0,00	4,20	56,27	0,001	2,36	0,01	56,08	0,00	44,35	0,00
SYN A3h	2,39	0,03	4,21	56,77	0,007	2,36	0,01	55,95	0,00	44,51	0,03
SYN A4h	2,39	0,02	4,19	57,04	0,005	2,37	0,02	56,46	0,00	43,87	0,02
SYN B2h	2,48	0,00	4,25	58,35	0,000	2,43	0,07	57,22	0,02	41,72	0,00
SYN B3h	2,54	0,07	4,19	60,56	0,016	2,46	0,02	58,81	0,01	42,32	0,07
SYN B4h	2,51	0,03	4,25	59,06	0,007	2,48	0,03	58,46	0,01	41,05	0,03
SAL	3,61	0,10	4,02	89,80	0,030	3,37	0,05	83,85	0,01	11,26	0,68
SAN	3,86	0,02	4,03	95,73	0,010	3,72	0,03	92,26	0,01	4,00	0,26

8.6 APÊNDICE 6: RESULTADOS DE RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Condição	Retração da espessura(%)	DP	Retração do diâmetro(%)	DP	Perda de massa (%)	DP
SAY A2h	2,31	0,31	2,50	0,15	1,15	0,55
SAY A3h	2,53	0,37	2,74	0,17	1,31	0,23
SAY A4h	2,82	0,16	2,91	0,11	1,71	0,33
SAY B2h	4,96	0,17	4,74	0,19	1,73	0,22
SAY B3h	4,45	0,18	4,36	0,18	1,35	0,75
SAY B4h	4,68	0,20	3,48	1,09	2,57	1,88
SYN A2h	2,68	0,75	1,69	0,09	1,52	0,36
SYN A3h	1,71	0,33	1,75	0,11	1,56	0,41
SYN A4h	1,93	0,22	1,87	0,12	1,77	0,42
SYN B2h	3,11	0,20	3,16	0,26	1,47	0,60
SYN B3h	3,00	0,29	3,23	0,23	1,66	0,32
SYN B4h	3,37	0,29	3,36	0,27	1,46	0,63
SAL	15,15	0,24	15,32	0,24	2,57	1,17
SAN	15,33	0,76	18,84	0,19	2,58	0,52