

## EFEITO DO TEOR DE COBALTO NA SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO $Al_2O_3$ - Co

J. L. SOUZA, R. B. ASSIS\*, E. M. CARLOS, R. F. SOUSA, T. P. OLIVEIRA, U. U. GOMES e F. A. COSTA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

raimisondeassis@hotmail.com\*

Artigo submetido em julho/2014 e aceito em fevereiro/2015

DOI: 10.15628/holos.2015.2239

### RESUMO

Compósitos cerâmicos a base de  $Al_2O_3$  - Co apresentam propriedades específicas como baixa densidade, alta resistência à oxidação, alta dureza da fase cerâmica com a excelente tenacidade e boa trabalhabilidade da fase metálica, bem como, a boa biocompatibilidade de ambas as fases. O compósito alumina – cobalto apresenta ser um material promissor para ser aplicado em biomateriais ou ferramenta de corte. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do teor de cobalto na sinterização do compósito  $Al_2O_3$  – Co. Os pós de partida de alumina e cobalto foram moídos e homogeneizados com teores de 5% e 20% cobalto, em seguida prensados no formato de corpos de prova circular com diâmetro de

5 mm a uma pressão uniaxial de 25 MPa e sinterizados a 1050°C durante 1h com taxa de aquecimento de 10°C/min em forno resistivo. As matérias-primas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/ DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os corpos de prova sinterizados foram submetidos a ensaios tecnológicos (Absorção de Água, Porosidade Aparente, Densidade Aparente) e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciam o efeito significativo do teor de cobalto na sinterização do compósito cerâmico  $Al_2O_3$ -Co, apresentando valores satisfatórios para o compósito  $Al_2O_3$  – 5% Co.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósito cerâmico; Alumina – cobalto; Sinterização.

### EFFECT OF CONTENT OF COBALT IN CERAMIC COMPOSITE SINTERING $Al_2O_3$ - CO

#### ABSTRACT

$Al_2O_3$  based ceramic composites - Co exhibit specific properties such as low density, high oxidation resistance, high hardness of the ceramic phase with excellent toughness and good workability of the metal phase, as well as the good biocompatibility of both phases. The composite alumina - cobalt has to be a promising material for application in biomaterials or cutting tool. This study aims to evaluate the effect of cobalt content in the composite sintering  $Al_2O_3$  - Co. The starting powders of alumina and cobalt were ground and homogenized with levels of 5% to 20% cobalt and then the pressed test pieces with circular diameter of 5

mm at a uniaxial pressure of 25 MPa and sintered at 1050°C format for 1h with a heating rate of 10°C/ min in the resistive furnace. The raw materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/ DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The sintered bodies of evidence were submitted to technological tests (Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Density) and scanning electron microscopy. The results show the significant effect of cobalt content on the sintering of  $Al_2O_3$  ceramic composite - Co with satisfactory values for the composite  $Al_2O_3$  - 5% Co

**KEYWORDS:** Composite ceramic; Alumina – cobalt; Sintering.

## 1 INTRODUÇÃO

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material cerâmico que exibe excelentes propriedades como alta resistência a oxidação e ao desgaste, alta dureza, alto módulo de elasticidade (380 GPa), ótimo isolamento elétrico, boas propriedades de deslizamento e boas propriedades mecânicas sob alta temperatura. Adicionalmente, ela é um material de baixa densidade ( $3,98 \text{ g/cm}^3$ ) e possui uma boa biocompatibilidade, o que permite sua utilização como biomaterial [1, 2]. Isto faz com que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seja um material de engenharia que tem sido largamente utilizada para vários tipos de aplicações. Apesar disso, sua aplicação tem sido limitada devido a sua baixa tenacidade à fratura. Então, com intuito de melhorar a propriedade de tenacidade da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , compósitos de metal-cerâmica, formados por partículas de uma fase metálica (Ni, Mo, Cu, Ag e Co) dúctil dispersas na fase cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , têm sido produzidos para introduzir o mecanismo de deformação plástica [1, 3, 4].

O compósito metal-cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co) combina a baixa densidade, alta resistência à oxidação e alta dureza da fase cerâmica com a excelente tenacidade e boa trabalhabilidade da fase metálica, bem como, a boa biocompatibilidade de ambas as fases. Assim sendo, esse compósito é um forte candidato para ser aplicado como biomateriais [1, 5]. Os pós nanométricos podem ser obtidos por vários métodos, dentre estes a moagem de alta energia (MAE) se destaca por permitir obter pós compósitos nanocristalinos no estado sólido. Esta técnica difere dos outros tipos de moagem pela alta taxa de transferência de energia envolvida no processo causada pela elevada velocidade e frequência de impacto dos copos de moagem contra as partículas de pós. Isto produz uma intensa redução no tamanho de partícula, dispersão das fases, solubilidade sólida de uma fase na outra bem como pode amorfizar o material [5, 6]. O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico possibilitando a produção de compostos nanocristalinos [6, 7].

Considerando o exposto, este trabalho tem como objetivo investigar a influência do teor de cobalto (5 e 20% em massa) no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co, bem como o efeito da dispersão de partículas de alumina na fase dúctil de cobalto através da moagem de alta energia de pós compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram misturadas 50g no total das matérias-primas alumina-cobalto onde as porcentagens de cobalto no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co variaram entre 5% e 20%. Os pós foram moídos e homogeneizados com uma razão de bola 1:5 em um moinho planetário de alta energia por 50 horas, obtendo-se então partículas em escala nanométrica, em seguida foram colocados em um recipiente para posterior utilização deste material. Uma parte deste material seguiu para a realização dos ensaios por difração de raios-x (DRX), análises térmicas (TG/ DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A análise por difração de raios-x (DRX) foi realizada através de um difratômetro de raios-x modelo Shimadzu XRD 7000, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tubo de alvo de cobre, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As análises térmicas (TG/ DSC) foram analisadas através de um analisador termogravimétrico modelo Netzsch STA 449F3. A massa utilizada na análise foi de 15 mg, sob

fluxo de ar sintético de 60 mL/min. e taxa de aquecimento de 10°C/min. até a temperatura de 1400°C. A análise morfológica foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura, modelo Hitachi TM 3000, com tensão de 15 kV e emissão de elétrons retroespalhados.

Para a preparação dos corpos de prova, foram pesadas uma quantidade de 2,62g da mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 5%Co e da mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Co em uma balança de precisão de marca Denver instrument, as mostras foram colocadas em uma matriz cilíndrica onde foram compactadas em uma prensa hidráulica de marca com uma carga de 400 kgf, sendo então confeccionados os corpos de prova e medidas as dimensões e o peso dos mesmos. A sinterização dos corpos de provas foi realizada em um forno tubular com resistência SIC e com um controle de temperatura realizado por um controlador analógico WEIST-6400, durante 1 hora e com taxa de aquecimento de 10°C/ min. Foram realizados ensaios tecnológicos de Absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (MEA) e micrografias obtidas por MEV dos compósitos sinterizados.

Para obtenção dos ensaios tecnológicos, foi utilizado o método de Arquimedes, onde as amostras dos pós-compósitos foram imersas em água durante 24 horas para a determinação da absorção de água, e em seguida colocadas em uma balança de precisão para a medição de suas massas, e com este resultado, então obtidos os valores de porosidade aparente. A obtenção dos resultados de densidade aparente foi determinada através dos dados de absorção de água e porosidade, conforme descreve Chinelatto [6].

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta o resultado de Difração de Raios X (DRX) dos pós de partidas de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co) e dos pós-compósitos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Co e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Co), comparando-os, visualizou-se a presença de picos relativos ao pó de partida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nas misturas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Co e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Co). Já em relação ao pó de partida (Co) percebe-se nas misturas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Co e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Co) uma diferença de picos, visto na cristalinidade do material.

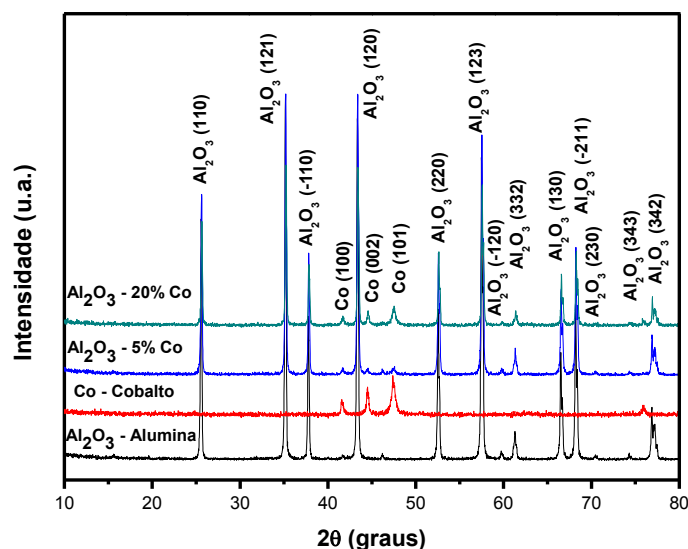


Figura 1 - DRX dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Co,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos padrões cristalográficos dos pós de partida, onde a alumina apresenta um sistema cristalino romboédrico, com tamanho médio de cristalito ( $\delta$ ) em torno de 58,472 nm, parâmetro de rede ( $a_0$ ) de 5,128 Å, microdeformação da rede cristalina de  $4 \times 10^{-4}$  e volume da célula unitária em torno de  $254,61 \text{ \AA}^3$ . Já o cobalto estrutura-se no sistema cristalino hexagonal compacto, onde apresenta um tamanho médio de cristalito ( $\delta$ ) em torno de 42,946 nm, parâmetro de rede ( $a$ ) de 2,505 Å e ( $c$ ) 4,072 Å, microdeformação da rede cristalina na ordem de  $8,27 \times 10^{-4}$  e volume da célula unitária de  $22,132 \text{ \AA}^3$ .

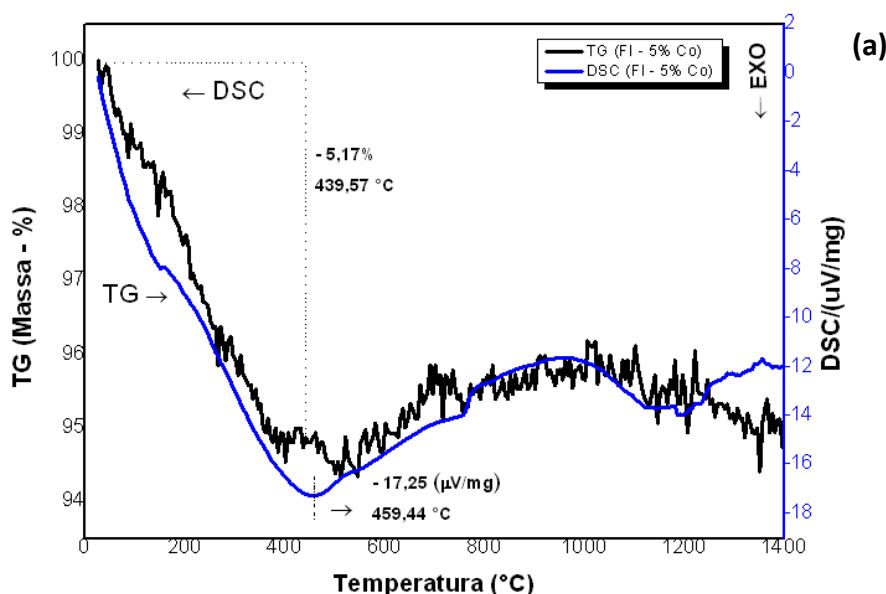
Tabela 1 - Padrões Cristalográficos dos Pós de Partidas.

PÓS DE PARTIDA	SISTEMA CRISTALINO	TAMANHO DE CRISTALITO ( $\delta$ )	PARÂMETRO DE REDE (Å)	MICRO-DEFORMAÇÃO DA REDE (E)	VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA (Å) <sup>3</sup>
ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Romboédrico	58,472 nm	$a_0 = 5,128 \text{ \AA}$	$4 \times 10^{-4}$	$254,61 \text{ \AA}^3$
COBALTO (Co)	Hexagonal	42,946 nm	$a = 2,505 \text{ \AA}$ $c = 4,072 \text{ \AA}$	$8,27 \times 10^{-4}$	$22,132 \text{ \AA}^3$

Observa-se a partir dos resultados de padrões cristalográficos que a alumina é majoritariamente mais densa do que o cobalto, sendo então um fator importante na densificação dos corpos de prova dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co.

### 3.2 Análises Térmicas (TG/ DSC)

A Figura 2 mostra o resultado das análises térmicas (TG/ DSC) dos sistemas (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co. No compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co, Figura 2. (a) observa-se uma perda de massa inicial de 5,17% até a 439,57°C atribuída à eliminação da umidade e de compostos orgânicos oriundos dos processos de acondicionamento. Entre 474,36°C até 1200°C, ocorre um ganho de massa devido a densificação do compósito e as modificações das estruturas da alumina e do cobalto. Com relação ao DSC, observa-se que a 459,44°C apresenta-se um pico exotérmico com liberação de energia de 17,25  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , devido a mudança de fase da alumina, assim como a 1168°C, estando de acordo com Lee *et al.* [1].



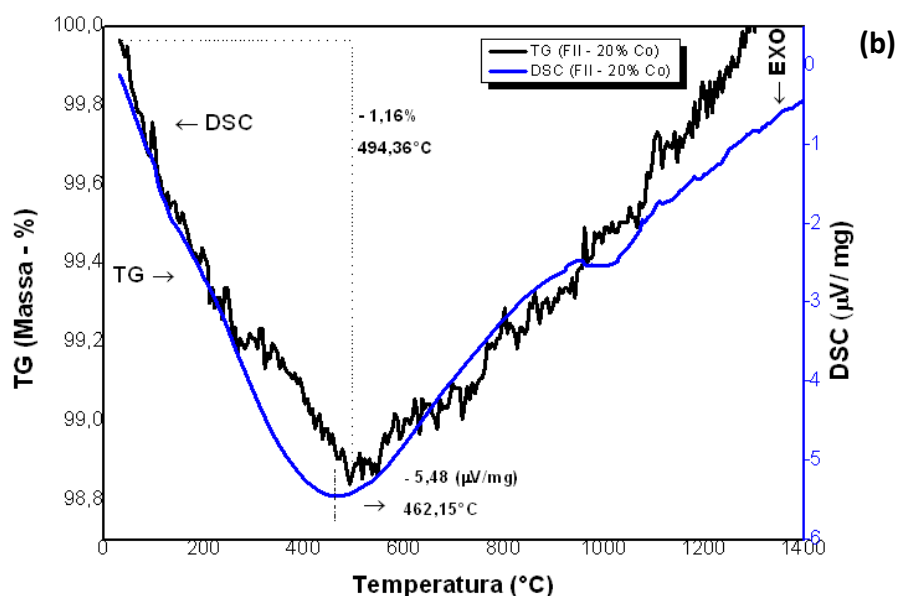


Figura 2 - Análises Térmicas (TG/ DSC) dos sistemas (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

No compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co, Figura 2. (b) observa-se uma perda de massa inicial de 1,16% até a  $494,36^\circ\text{C}$  atribuída à eliminação da umidade e de compostos orgânicos oriundos dos processos de acondicionamento dos pós de partidas. Entre  $489,96^\circ\text{C}$  até  $1400^\circ\text{C}$ , ocorre um ganho de massa devido a densificação do compósito e as modificações das estruturas da alumina e do cobalto, conforme os estudos de Lee *et al.* [1]. Observa-se no gráfico DSC que a  $462,15^\circ\text{C}$  apresenta-se um pico exotérmico com liberação de energia de  $5,48 \mu\text{V}/\text{mg}$ , devido a mudança de fase da alumina, apresentando um comportamento semelhante ao compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co.

### 3.3 Análise Microestrutural dos Pós Compósitos

A partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observa-se a morfologia dos pós-compósitos de partida, conforme visualizado na Figura 3 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co, respectivamente. Percebe-se nas imagens a distribuição e as formas dos grãos. Na Figura 3 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co tem-se grãos pequenos e finos. Já na Figura 3 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co pode-se visualizar grãos relativamente com as mesmas dimensões da Figura 3 a) e nitidamente a presença de cobalto.

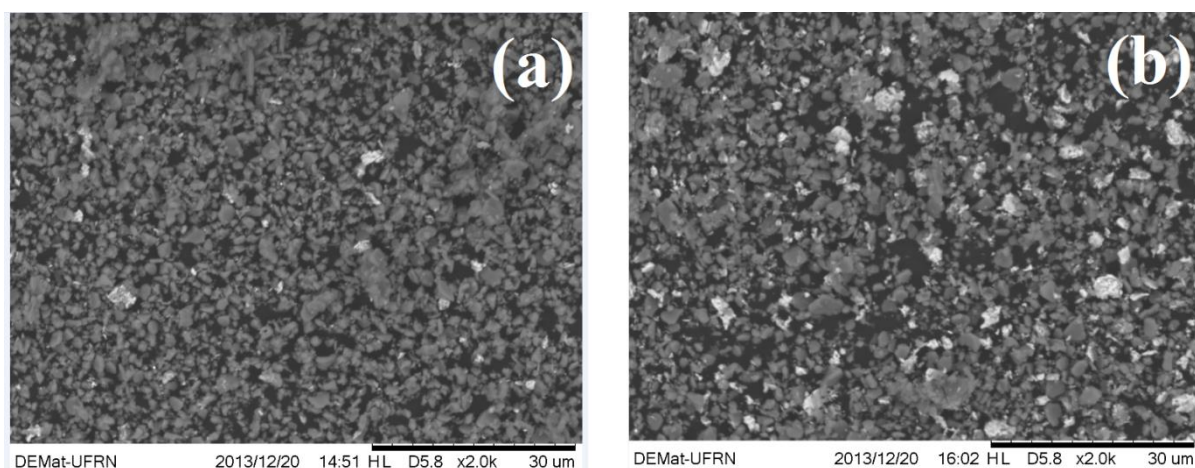


Figura 3 - Análise microestrutural dos pós compósitos de partidas (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

### 3.4 Ensaios de Propriedades Físicas

A Figura 4 apresenta os resultados de absorção de água dos compósitos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co. Observa-se no gráfico, que a absorção de água variou entre (0,22%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co e (0,27%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co, mostrando uma diferença relativamente baixa e aceitável nos valores de acordo com o aumento do percentual de cobalto nos compósitos. Quanto maior a quantidade de Co na amostra maior a sua absorção de água.

A Figura 5 apresenta a porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados, obtida através do método de Arquimedes, conforme a norma NBR 6220 [6]. Os corpos de prova sinterizados apresentaram variação dos valores de porosidade aparente, corroborando com os resultados de absorção de água. A porosidade aparente dos corpos sinterizados variou entre (3,2%) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co e (3,8%) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co, estando coerente com os resultados de absorção de água (Fig. 4). Percebe-se que com uma menor porosidade aparente, menor é a absorção de água desses corpos de prova compósitos, devido à dissociação dos poros com o aumento da temperatura, diminuindo a porosidade da mesma conforme pode ser observado também pelos valores de absorção de água. A redução da porosidade aparente pode ser compreendida pela maior quantidade de fase vítrea, que penetra nos poros enquanto está líquida durante a sinterização [3].

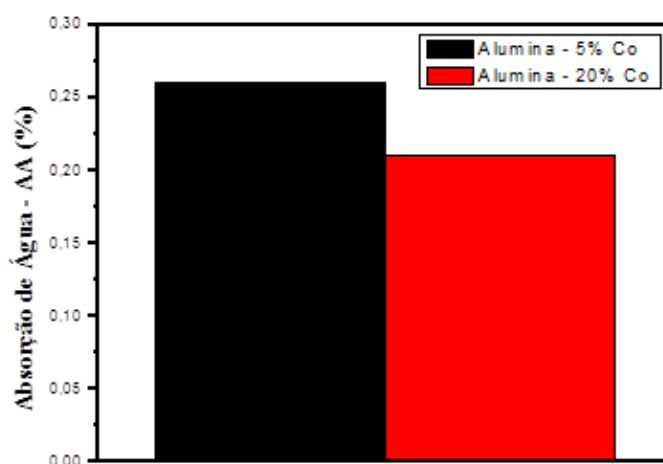


Figura 4 - Ensaios de absorção de água (AA) dos compósitos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

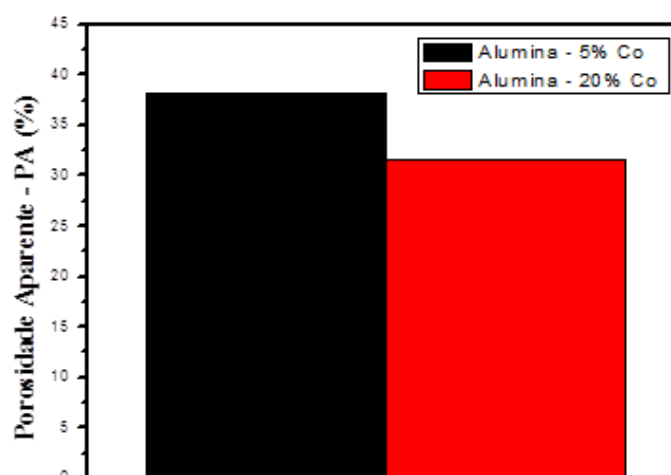


Figura 5 - Ensaios de porosidade aparente (PA) dos compósitos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

A Figura 6 apresenta os resultados da densidade aparente dos corpos de prova sinterizados entre (4,1%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (4,3%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co. Observa-se uma aproximação acentuada nos valores da densidade aparente, isto deve estar relacionado a um balanceado preenchimento dos poros. A sinterização influenciou fortemente as propriedades físicas, principalmente na densificação da massa do compósito sinterizado. Nos processos de sinterização como difusão no estado sólido e formação de fase líquida há preenchimento dos poros, com isso torna a cerâmica com densidade superior [4, 7].

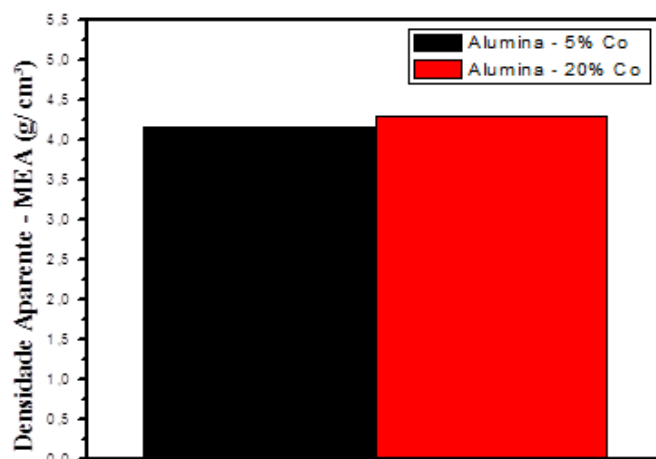


Figura 6 - Ensaio de densidade aparente (MEA) dos compósitos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

### 3.5 Análise Microestrutural dos Compósitos Sinterizados

Na Figura 07 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co, pode-se perceber a dispersão das partículas cerâmicas em meio às amostras sinterizadas, em que afirma que as regiões escuras são a forma das partículas compostas pelo óxido cerâmico. As zonas claras são a fase de cobalto puro. É provável que a fase do cobalto puro nos espaços entre as regiões dos compósitos foi causada pelo fluxo preferencial do cobalto durante a sinterização. Nota-se nas micrografias a formação de fases bem sinterizadas apresentando formação de fase vítrea. As micrografias corroboram com os valores apresentados de porosidade aparente das amostras (3,2%) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co e (3,8%) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e de absorção de água das mesmas (0,22%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co e (0,27%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co, sendo justificada pela expansão da fase líquida por praticamente todo o corpo-de-prova.

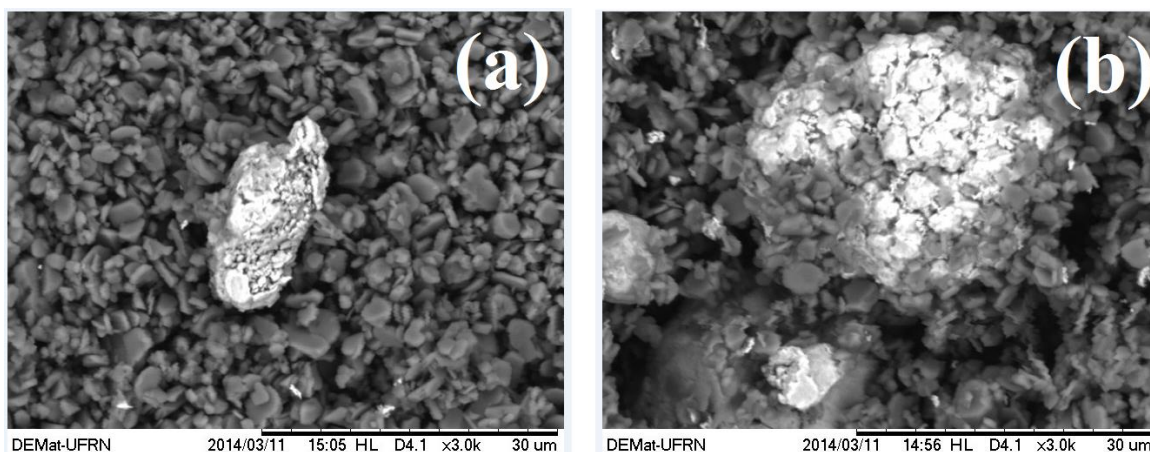


Figura 7 - Análise microestrutural dos compósitos sinterizados (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Co e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%Co.

No centro das micrografias observou-se a presença de fases menos sinterizadas que são caracterizadas como regiões de pouca difusão térmica, no qual ocorre uma menor taxa de coalescência térmica, causada pela concentração de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Percebe-se a coalescência térmica também conhecida pela formação de pescoço, sendo responsável pela união dos grãos a redução dos poros e o aumento da densidade dos corpos de prova dos compósitos conforme os resultados apresentados pelos ensaios de propriedades físicas.

#### 4 CONCLUSÃO

A metalurgia do pó junto com o processo de moagem de alta energia é uma técnica eficaz para a produção de compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co. Pode-se concluir que o teor de cobalto influencia de forma significativa na cristalinidade e nas propriedades do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co. Constatou-se que o teor de 5% (em massa) de cobalto no compósito, favoreceu um aumento das propriedades físicas e características morfológicas do compósito, favorecendo também uma maior dispersão das partículas na matriz. A densificação do material sinterizado se mostrou eficaz, comprovando assim a eficiência de síntese do processo de moagem e sinterização na consolidação do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co.

#### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE BT; KIM KH; ESFAKUR RAHMAN AHM; SONG HY. Microstructures and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co Composites Using Electroless Deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co Powders. *Materials Transactions*. 2006; 49 (6): 1451-1455.
2. YING DY; ZHANG DL. Processing of Cu-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Metal Matrix Nanocomposite Materials by Using High Energy Ball Milling. *Mater. Sci. and Eng.* 2000; A 286: 152-156.
3. NIIHARA, K; NAKAHIRA, A. Particulate strengthened ceramics nanocomposites. In: Vincenzini, P. (Ed.). *Advanced Structural Inorganic Composites*. Elsevier, 1991.
4. KO IY; KIM NR; LEE JY; PARK NR; DOH JM; SHON IJ. Properties and Consolidation of Nanocrystalline 2Cu-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite by Rapid Sintering. *Res Chem Intermed.* 2010; 36: 775-784
5. FERKEL H., Properties of Copper Reinforced by Laser-Generated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoparticles. *NanoStructured Materials*. 1999; 11 (5): 595-602.
6. CHINELATTO ASA. Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), São Carlos – SP: Universidade Federal de São Carlos, 2002.
7. SOREN LM; PEDERSEN S.  $\text{FeAl}_2\text{O}_3$  nanocomposites prepared by high energy ball milling. *J. Appl. Phys.* 1994; 75. doi: 10.1063/1.355544.