



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE GADOLÍNIA NO  
PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES DO  
COMPÓSITO ALUMINA-GADOLÍNIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ )**

**RICARDO GONÇALVES GOMIDE**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani

**São Paulo  
2001**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE GADOLÍNIA NO PROCESSAMENTO E NAS  
PROPRIEDADES DO COMPÓSITO ALUMINA-GADOLÍNIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ).**

**RICARDO GONÇALVES GOMIDE**



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção de Grau de Mestre  
na Área de Concentração em Tecnologia  
Nuclear

Orientador:

Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo

2001

Ao meu pai Luiz, "in memoriam", pela formação recebida e pela sua eterna presença.

À minha mãe Victória pela formação recebida, incentivos, carinho e apoio.

Aos meus filhos Marília e Raul, pela compreensão e por serem a motivação de meus passos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação e amizade.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP, pela oportunidade concedida e pelo suporte técnico e financeiro.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela oportunidade concedida e pelo suporte técnico e acadêmico.

Aos colegas da Divisão de Materiais Nucleares do CTMSP, pela colaboração e amizade.

Aos colegas da Divisão de Materiais Particulados do IPEN, pela colaboração e amizade.

Ao CF(EN) Luciano Pagano Jr., pelo apoio, oportunidade e amizade.

Ao Dr. Luis Filipe, pela determinação do módulo de elasticidade, pelos ensinamentos e amizade.

Ao Eng<sup>o</sup> Wanderlei, pelo auxílio no processamento dos corpos de prova destinados aos ensaios mecânicos e amizade.

À Dra. Ana Helena, pela orientação e apoio na primeira fase do programa.

Ao Eng<sup>o</sup> Nelson Marques e ao Técnico Freitas, pela retificação dos corpos de prova.

Ao Eng<sup>o</sup> Pedro, pelo auxílio no processamento dos corpos de prova destinados aos ensaios térmicos e amizade.

Ao Eng<sup>o</sup> Paulo, pelo apoio e amizade.

À Física Selma, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X e amizade.

À Eng<sup>a</sup> Cecília, pela colaboração na realização dos ensaios de determinação de dureza.

Ao Msc. Thomaz, pela realização das análises térmicas.

À Dra. Roseli e à Química Ieda pela realização das análises químicas.

Aos técnicos Élcio e Florinda, pelo auxílio e companheirismo.

À Eng<sup>a</sup> Ana Elis, pelo apoio, colaboração e amizade.

Ao Msc. Fogaça, pela ajuda na utilização de softwares de análise de imagens e amizade.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1. O COMPÓSITO ALUMINA GADOLÍNIA ( $Al_2O_3-Gd_2O_3$ )	3
2.2. ESTRUTURAS CRISTALINAS E FASES PRESENTES NO COMPÓSITO $Al_2O_3-Gd_2O_3$	6
2.3. PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO ALUMINA GADOLÍNIA ( $Al_2O_3-Gd_2O_3$ )	9
2.4. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE PROCESSAMENTO CERÂMICO	10
2.4.1. PREPARAÇÃO DE MASSAS DE COMPACTAÇÃO	10
2.4.1.1. Preparo de barbotinas	11
2.4.1.2. Secagem por atomização	15
2.4.2. CONFORMAÇÃO	16
2.4.3. SINTERIZAÇÃO	20
2.4.3.1. Força motriz da sinterização	25
2.4.3.2. Energia de ativação aparente e taxa de reação na sinterização	25
2.4.3.3. Cinética da sinterização	28
2.4.3.4. Interdifusão entre sólidos	33
2.4.3.5. Intensificação da sinterização	35
2.4.4. EFEITO DA SINTERIZAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DOS MATERIAIS CERÂMICOS	38
2.4.4.1. Efeito da sinterização sobre a estrutura dos poros	38
2.4.4.2. Efeito da sinterização sobre o crescimento dos grãos	40

2.4.4.3. Efeito da sinterização sobre a densificação	41
<b>2.5. ACABAMENTO SUPERFICIAL</b>	<b>43</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>45</b>
<b>3.1. MATERIAIS UTILIZADOS</b>	<b>47</b>
3.1.1. PÓS CERÂMICOS	47
3.1.2. ADITIVOS	47
<b>3.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA</b>	<b>48</b>
3.2.1. DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS NOS PÓS CERÂMICOS	48
3.2.2. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES	50
3.2.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS PÓS CERÂMICOS	52
<b>3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BARBOTINAS</b>	<b>54</b>
<b>3.4. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO</b>	<b>55</b>
<b>3.5. COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS</b>	<b>57</b>
<b>3.6. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS</b>	<b>58</b>
<b>3.7. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS PARA ENSAIOS MECÂNICOS</b>	<b>59</b>
<b>3.8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>61</b>
3.8.1. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	61
3.8.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE	63
3.8.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FASES	64
<b>3.9. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>65</b>
3.9.1. DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS	65

<b>3.10. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>66</b>
3.10.1. DETERMINAÇÃO DA DUREZA	66
3.10.2. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A FLEXÃO	67
3.10.3. DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO	70
<b>3.11. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS CORPOS SINTERIZADOS</b>	<b>73</b>
3.11.1. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR	73
3.11.2. DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA	75
3.11.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROC. DE SINTERIZAÇÃO	76
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>78</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA</b>	<b>79</b>
4.1.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	79
4.1.2. DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS PÓS CERÂMICOS	81
4.1.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS PÓS CERÂMICOS	83
4.1.3.1. Determinação do tamanho médio de partícula	83
4.1.3.2. Determinação da área superficial	87
4.1.3.3. Determinação da morfologia das partículas	87
<b>4.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO</b>	<b>88</b>
4.2.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BARBOTINAS	88
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	89
4.2.2.1. Ensaio de escoabilidade e densidade solta	90
4.2.2.2. Determinação dos tamanhos médios dos grânulos	90
4.2.2.3. Análise morfológica dos grânulos	91
4.2.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AGLOMERANTE DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.5. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE UMIDADE E AGLOMERANTE POR TERMOGRAVIMETRIA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GADOLÍNIA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	94

<b>3.10. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>66</b>
3.10.1. DETERMINAÇÃO DA DUREZA	66
3.10.2. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A FLEXÃO	67
3.10.3. DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO	70
<b>3.11. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS CORPOS SINTERIZADOS</b>	<b>73</b>
3.11.1. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR	73
3.11.2. DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA	75
3.11.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROC. DE SINTERIZAÇÃO	76
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>78</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA</b>	<b>79</b>
4.1.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	79
4.1.2. DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS PÓS CERÂMICOS	81
4.1.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS PÓS CERÂMICOS	83
4.1.3.1. Determinação do tamanho médio de partícula	83
4.1.3.2. Determinação da área superficial	87
4.1.3.3. Determinação da morfologia das partículas	87
<b>4.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO</b>	<b>88</b>
4.2.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BARBOTINAS	88
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	89
4.2.2.1. Ensaio de escoabilidade e densidade solta	90
4.2.2.2. Determinação dos tamanhos médios dos grânulos	90
4.2.2.3. Análise morfológica dos grânulos	91
4.2.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AGLOMERANTE DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.5. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE UMIDADE E AGLOMERANTE POR TERMOGRAVIMETRIA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	92
4.2.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GADOLÍNIA DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO	94

<b>4.3. COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS</b>	<b>94</b>
<b>4.4. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS</b>	<b>98</b>
<b>4.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>99</b>
4.5.1. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	99
4.5.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE	108
4.5.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL	112
<b>4.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>117</b>
4.6.1. DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS	117
4.6.2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FASES PRESENTES	118
<b>4.7. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>123</b>
4.7.1. DETERMINAÇÃO DA DUREZA	123
4.7.3. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO	126
4.7.4. DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO	129
<b>4.8. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS CORPOS DE PROVAS SINTERIZADOS</b>	<b>132</b>
4.8.1. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR	132
4.8.2. DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA	135
4.8.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	140
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>144</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>147</b>
<b>ADENDO I</b>	<b>157</b>
<b>1. HISTÓRICO RESUMIDO DE REATORES NUCLEARES DE POTÊNCIA E PROPULSÃO</b>	<b>157</b>
<b>2. TIPOS DE REATORES NUCLEARES MAIS UTILIZADOS</b>	<b>158</b>

<b>3. REATORES NUCLEARES TIPO PWR</b>	<b>159</b>
<b>4. REAÇÕES PRESENTES NO NÚCLEO DE REATORES NUCLEARES TIPO PWR</b>	<b>160</b>
<b>5. MATERIAIS UTILIZADOS COMO COMBUSTÍVEIS NUCLEARES</b>	<b>161</b>
<b>6. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ABSORVEDORES DE NÊUTRONS</b>	<b>162</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS DO ADENDO I</b>	<b>165</b>

# INFLUÊNCIA DO TEOR DE GADOLINIA NO PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO ALUMINA-GADOLINIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ).

Ricardo Gonçalves Gomide

## RESUMO

O compósito alumina-gadolinia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) é de grande interesse para a tecnologia nuclear. A associação das características de inércia neutrônica e de estabilidade mecânica e química da alumina, com a elevada seção de choque para absorção de neutrons térmicos do gadolínio faz desse material um potencial candidato para emprego na indústria nuclear. Nas atividades experimentais foram utilizados pós comerciais de alumina e gadolinia, com diâmetros médios equivalentes de partícula de 0,65 e 2,10 $\mu\text{m}$ , respectivamente, com os quais foram preparadas misturas de pós contendo 0,0 a 6,6%mol de gadolinia ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) e produzidos cinco tipos de corpos de provas, dotados de características dimensionais distintas e apropriadas aos métodos, equipamentos e dispositivos de caracterização utilizados. As massas de compactação foram obtidas via secagem por atomização, a partir de barbotinas homogeneizadas em moinho de bolas, e a conformação foi realizada por dois métodos: (1) prensagem hidráulica unidirecional de ação simples e matriz flutuante e (2) prensagem isostática. A sinterização foi realizada em um forno com resistências de dissiliceto de molibdênio. A caracterização química dos sinterizados revelou exclusivamente a presença das fases alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e aluminato de gadolínio ( $\text{GdAlO}_3$ ). A caracterização física revelou a diminuição da densidade dos sinterizados com o aumento do teor de aluminato de gadolínio presente, sendo observada uma tendência de diminuição do diâmetro equivalente médio dos grãos com o aumento do teor de aluminato de gadolínio, porém os desvios padrões associados não permitiram a confirmação desta tendência. A dureza da alumina pura é superior à dos compósitos, que se mostraram equivalentes. A resistência à flexão e o módulo de elasticidade aumentam proporcionalmente com o teor de aluminato de gadolínio, se equalizado o efeito da porosidade. O coeficiente de dilatação térmica linear não foi influenciado, porém a difusividade térmica dos

componentes diminuiu significativamente com a presença do  $\text{GdAlO}_3$ . O aluminato de gadolínio gerou um aumento significativo nos valores de energia de ativação durante a sinterização.

## INFLUENCE OF THE GADOLINIA CONTENT IN THE PROCESSING AND PROPERTIES OF THE ALUMINA-GADOLINIA COMPOSITE

Ricardo Gonçalves Gomide

### ABSTRACT

The alumina-gadolinia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) composite is of great interest to the nuclear technology. The association of the alumina neutronic inertia and mechanical and chemical stability, with the gadolinium high cross section for thermal neutrons absorption makes this material a potential candidate for employment in the nuclear industry. In the experimental activities, commercial powders of alumina and gadolinia were used, with equivalent particle diameters of 0.65 and  $2.10\mu\text{m}$ , respectively. Mixtures of powders with eight different concentrations, ranging from 0.0 up to 6.6%mol of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , were prepared and five types of samples were produced. The powders mixtures were obtained using the spray dry method, starting from suspensions homogenised in ball mill. The conformation process was performed, using two methods: (1) hydraulic uniaxial pressing and (2) isostatic pressing; whereas the sintering process was carried out in a furnace with molybdenum disilicide heating elements. The chemical characterization revealed exclusively the presence of the alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and gadolinium aluminate ( $\text{GdAlO}_3$ ) phases. The physical characterization showed that the density decreased with the reduction of the gadolinium aluminate content. A tendency of decrease of the medium equivalent diameter of the grains with the increase of the gadolinium aluminate content was observed, even so the deviations standard associates didn't allow the confirmation of this tendency. The hardness of the pure alumina is superior to the hardness of the composites, that they were shown equivalent. The flexural strength and the elastic properties increases proportionally with the gadolinium aluminate content, if considered the effect of the porosity. The linear thermal expansion was not influenced, even so the thermal difusividade of the components decreased significantly with the presence of the

GdAlO<sub>3</sub>. The gadolinium aluminate generated a significant increase in the values of activation energy during the sintering process.

## 1. INTRODUÇÃO

A seleção de um material para uma dada aplicação envolve uma série de atividades interdisciplinares. Para tal, deve-se considerar as propriedades específicas para a aplicação, as técnicas necessárias à fabricação e as múltiplas interações entre o projeto, materiais, processamento, custo, impacto ambiental e outros fatores relevantes<sup>1,2</sup>. Neste contexto, o compósito alumina-gadolínia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) é de grande interesse para a indústria nuclear devido aos seguintes fatores: (1) a elevada seção de choque microscópica dos isótopos do gadolínio; (2) a inércia neutrônica, estabilidade mecânica e química da alumina e (3) o processo de fabricação simplificado, se comparado ao processo de fabricação do veneno queimável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ .<sup>3,4</sup>

A seção de choque macroscópica de um material é uma propriedade quantificada experimentalmente que determina o quanto um material é absorvedor de nêutrons. Esta propriedade é característica de um elemento químico, pois a seção de choque macroscópica pode ser relacionada a uma propriedade individual de cada nuclídeo. Esta propriedade é a somatória de áreas aparentes exibidas por cada núcleo, que é denominada seção de choque microscópica<sup>5</sup>. Desta forma, quanto maior for a seção de choque microscópica de um material, mais absorvedor de nêutrons este material será, sendo esta característica muito importante na definição dos materiais a serem utilizados no projeto neutrônico de um reator nuclear, onde o controle de reatividade é importante.<sup>6,7</sup>

Para subsidiar o entendimento das múltiplas interações envolvidas na seleção do compósito alumina-gadolínia como veneno queimável, o adendo 1 do presente trabalho apresenta um histórico resumido do desenvolvimento dos diversos tipos de reatores nucleares no cenário internacional, assim como os diversos materiais neles utilizados e as reações neutrônicas envolvidas em suas concepções.

Face ao crescente interesse da indústria nuclear na pesquisa e no desenvolvimento de materiais passíveis de utilização como venenos queimáveis, o presente trabalho tem por objetivo estudar o processamento e as propriedades do compósito alumina–gadólina. O conhecimento de algumas das propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas deste sistema preencherá uma lacuna tecnológica decorrente da indisponibilidade bibliográfica destes dados, assim como permitirá uma análise dos parâmetros de processamento deste material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O Compósito Alumina Gadolínia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ )

Revisão bibliográfica realizada por J. D. Noden<sup>8</sup> identificou estudos sobre o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , realizados por três grupos de pesquisadores: Alfred e White, Budnikov e colaboradores e Schneider e colaboradores. Segundo Alfred e White<sup>Apud ref[8]</sup>, utilizando microscopia de estágio a quente, com posterior identificação dos compostos formados por difração de raios X, foi identificado um composto correspondente à fórmula  $\text{GdAlO}_3$  de estrutura perovskita. O diagrama de fases elaborado por estes pesquisadores (figura 2.1) apresenta um ponto eutético com aproximadamente 20 %mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : Líquido  $\Leftrightarrow \text{GdAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1740 \pm 20^\circ\text{C}$ , com ponto de fusão do  $\text{GdAlO}_3$  registrado como  $1980 \pm 40^\circ\text{C}$ . O ponto de fusão da gadolínia ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) é registrado como  $2330 \pm 20^\circ\text{C}$ , e o sistema apresenta um segundo ponto eutético entre  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{GdAlO}_3$ , em torno de  $1940^\circ\text{C}$ , contendo aproximadamente 60 %mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . O diagrama de equilíbrio de fases elaborado por Budnikov e colaboradores<sup>Apud ref[8]</sup>, apresentado na figura 2.2, confirma a presença do composto  $2\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Posteriormente, Schneider e colaboradores<sup>Apud ref[8]</sup>, que trabalharam com sistemas envolvendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e óxidos de terras raras, indicaram que uma segunda fase rica em gadolínia ocorre no compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  em adição ao  $\text{GdAlO}_3$ . Esta fase foi identificada como  $2\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Segundo estes autores, as fases  $\text{GdAlO}_3$  e  $2\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam faixas de homogeneidade extremamente restritas. Uma reação eutética ocorre em torno de  $1755^\circ\text{C}$  e 22 %mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , entre  $\text{GdAlO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondendo àquela descrita por Alfred e White<sup>Apud ref[8]</sup>. O ponto de fusão do composto  $\text{GdAlO}_3$  é registrado como aproximadamente  $2045^\circ\text{C}$ . Um segundo eutético é também identificado em torno de  $1900^\circ\text{C}$  e 72 %mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : Líquido  $\Leftrightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 + 2\text{Gd}_2\text{O}_3 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ . Segundo estes pesquisadores, uma reação

peritética também ocorre a aproximadamente 1950°C:  $GdAlO_3 + Líquido \rightleftharpoons 2Gd_2O_3 \cdot Al_2O_3$ .<sup>8</sup>

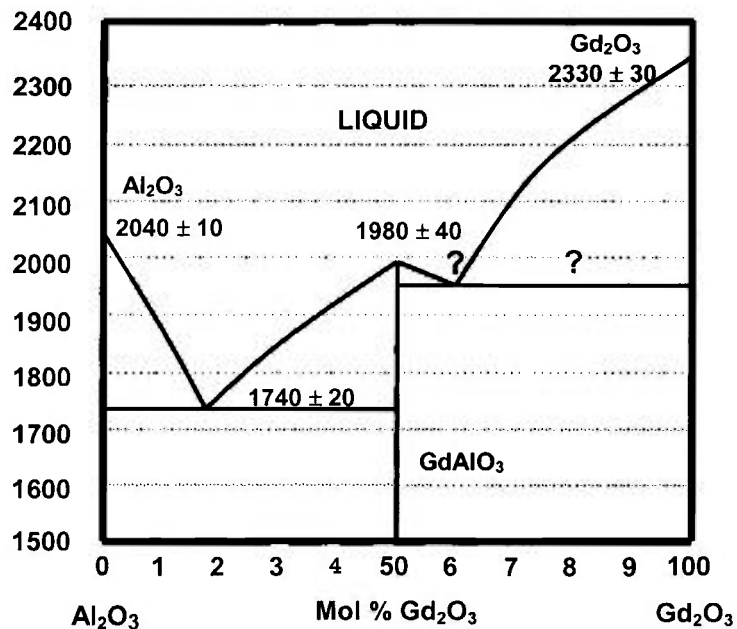


Figura 2.1: Diagrama de Fases do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposto por Alfred & White. Apud ref[8]

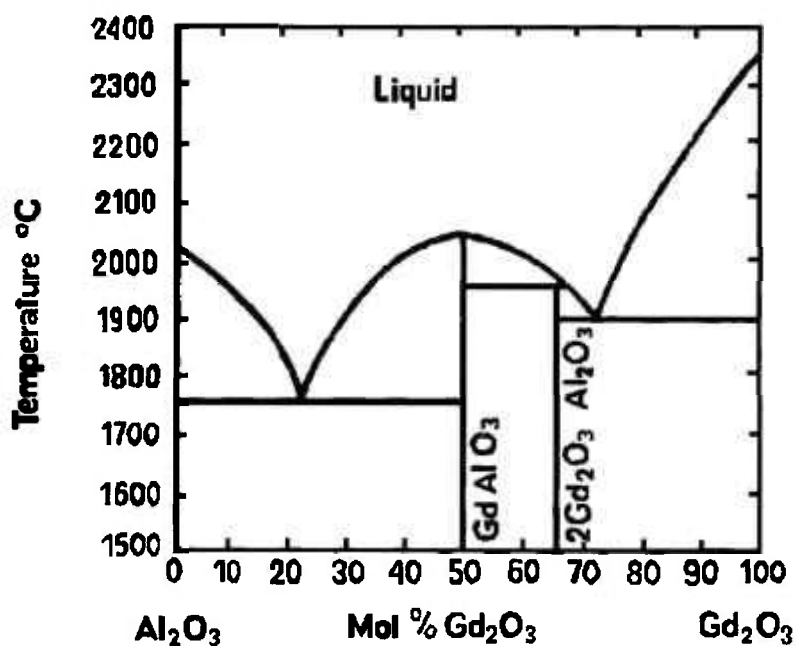


Figura 2.2: Diagrama de Fases do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposto por Budnikov e colaboradores. Apud ref[8]

Posteriormente, Mizuno<sup>9</sup> determinou o diagrama de equilíbrio de fases apresentado na figura 2.3, onde registrou um primeiro eutético a 1720°C e 25 %mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um segundo eutético a 1930°C e 74 %mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos coincidentes com os diagramas das figuras 2.1 e 2.2, e um terceiro eutético intermediário a ambos, não considerado nos diagramas anteriores, a 1920°C e 65 %mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O ponto de fusão do composto GdAlO<sub>3</sub> é registrado como aproximadamente 2069°C. O terceiro eutético é dado por: Líquido  $\leftrightarrow$  GdAlO<sub>3</sub> + Gd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, sendo o composto Gd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> equivalente estequiometricamente ao indicado por Budnikov como 2Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

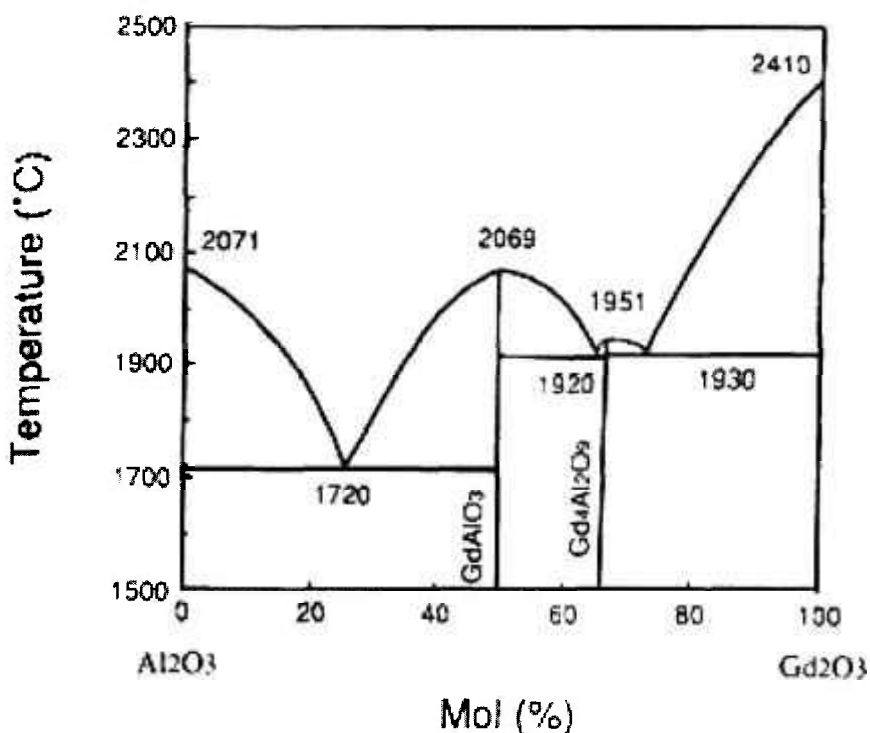


Figura 2.3: Diagrama de Fases do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposto por Mizuno.<sup>9</sup>

Pode-se observar grandes diferenças entre os diagramas de fase referenciados para os compostos ricos em Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, para a região de estudo que compreende o presente trabalho (até 6,6%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ocorre uma boa coincidência de informações nos diferentes diagramas apresentados. O diagrama de equilíbrio elaborado por Mizuno será utilizado como referência por ser o mais recente entre os disponíveis e por ser desenvolvido com ferramentas tecnologicamente mais avançadas.

## 2.2. Estruturas Cristalinas e Fases Presentes no Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$

O óxido de gadolínio ocorre em dois sistemas cristalográficos, cúbico de corpo centrado a baixas temperaturas e monoclinico a elevadas temperaturas. A fase cúbica apresenta uma densidade de  $7,407 \text{ g/cm}^3$ , a  $18^\circ\text{C}$ , e é estável até  $1200^\circ\text{C}$ , embora existam alguns registros de transformação no intervalo de temperatura entre  $1000$  e  $1500^\circ\text{C}$ .<sup>8</sup>

O óxido de alumínio calcinado ocorre em sete fases cristalográficas, mas para aplicações estruturais apenas a alumina fase  $\alpha$ , ou  $\alpha$  alumina, é utilizada. A estrutura do óxido de alumínio consiste de um empacotamento de planos atômicos na seqüência A-B-A-B, formando uma estrutura hexagonal de íons, cujo empacotamento atômico do Al e do O no plano basal é apresentado na figura 2.4<sup>10,11,12,13,14</sup>. Os cátions são posicionados nos sítios octaédricos deste sistema básico formando um outro tipo de empacotamento atômico inseridos entre a estrutura de oxigênio<sup>11,12</sup>. Para a manutenção da neutralidade de cargas, somente dois terços da estrutura octaédrica é ocupada por cátions.<sup>10</sup>

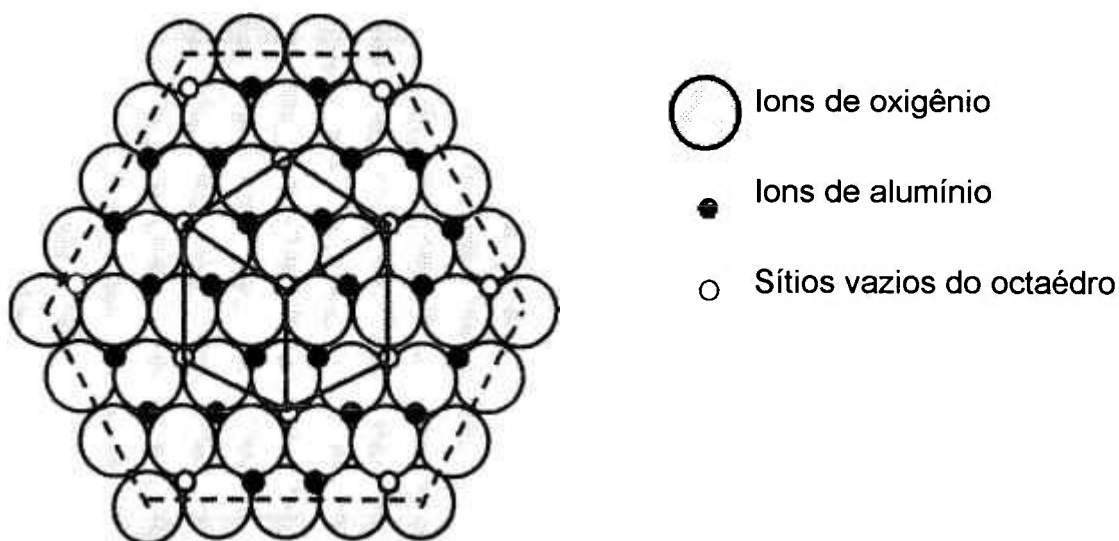


Figura 2.4 - Ilustração do empacotamento atômico do Al e do O no plano basal da  $\alpha$  alumina.<sup>10</sup>

O aluminato de gadolínio, por ser um óxido multicomponente, contém mais que uma espécie de cátion e apresenta uma estrutura perovskita distorcida<sup>3,8,9,15</sup>. Os óxidos multicomponentes podem apresentar uma única fase, como a mullita, ou mais fases, no caso de mistura de óxidos. Esta classe de materiais compreende um vasto número de compostos, para os quais seria impossível apresentar compreensivamente todos os dados e propriedades<sup>16,17,18</sup>. As propriedades mecânicas de óxidos multicomponentes são, em geral, inferiores às dos óxidos puros, sendo a alumina e a alumina-zircônia uma das poucas exceções a esta regra<sup>13,16</sup>. No entanto, a introdução de elementos adicionais ao sistema Al-O é muitas vezes desejável em função da melhoria de propriedades específicas como termomecânicas, térmicas, químicas, dielétricas, elétricas, eletrônicas, ópticas, nucleares e magnéticas. A classe dos materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita é caracterizada por possuir interessantes propriedades, as quais incluem ferro eletricidade, piezo eletricidade, elevada permissividade e propriedades ópticas e eletro ópticas.<sup>16,17</sup>

A estrutura perovskita ideal ( $ABO_3$ ), representada pelo titanato de bário, é mostrada na figura 2.5, onde se verifica um cubo com cátions tipo A nos vértices, cátions tipo B nas posições centrais e ânions de oxigênio no centro de cada face. Esta estrutura apresenta um elevado fator de empacotamento e pode ser visto que o cátion A é coordenado por 12 íons de oxigênio e o cátion B por 6. Geralmente o cátion A é maior que o cátion B e a estabilidade desta estrutura pode ser estimada com base nos raios iônicos envolvidos de acordo com o fator de tolerância  $t$ .<sup>16</sup>

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} \quad (2.1)$$

Onde:  $R_A$  é o raio iônico do cátion A,  $R_B$  é o raio iônico do cátion B e  $R_O$  é o raio iônico do ânion oxigênio.<sup>16</sup>

Para valores de  $t$  entre 0,8 e 0,9, ocorre a formação de perovskita na simetria cúbica. Variações de  $t$  acima da simetria cúbica indicam a presença de estruturas perovskitas distorcidas e abaixo indicam simetrias tetragonal, ortorrômbica ou outras.

Geralmente, as propriedades da estrutura perovskita encontram-se associadas à distorção da estrutura cúbica ideal.<sup>16</sup>

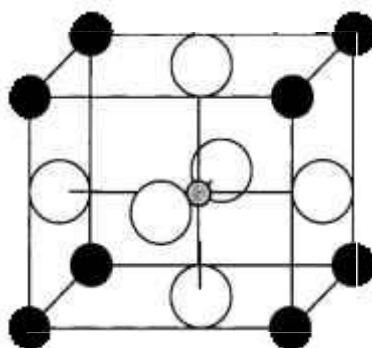


Figura 2.5: Estrutura perovskita típica do BaTiO<sub>3</sub> apresentando uma simetria cúbica.<sup>18</sup>

A sucessão de transformações de fases, até estruturas de baixa simetria, em função da temperatura é típica das estruturas perovskitas. O titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>), por exemplo, apresenta uma simetria cúbica em temperaturas "subsolidus", próximas a 130°C, e sofre uma série de transformações de fases em função da temperatura.<sup>18</sup>

O número de óxidos identificados contendo estruturas perovskitas é muito grande. Galasso<sup>19</sup>, publicou um texto referenciando e discutindo centenas destes compostos, sendo que estas estruturas perovskitas foram classificadas por estados nominais de oxidação conforme segue:

- A<sup>+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> (mais encontrada)
- A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>(B<sub>0,67</sub><sup>3+</sup> B<sub>0,33</sub><sup>6+</sup>)O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>(B<sub>0,67</sub><sup>5+</sup> B<sub>0,33</sub><sup>2+</sup>)O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>(B<sub>0,5</sub><sup>3+</sup> B<sub>0,5</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>(B<sub>0,5</sub><sup>2+</sup> B<sub>0,5</sub><sup>6+</sup>)O<sub>3</sub>
- A<sup>2+</sup>(B<sub>0,5</sub><sup>1+</sup> B<sub>0,5</sub><sup>7+</sup>)O<sub>3</sub>
- A<sup>3+</sup>(B<sub>0,5</sub><sup>2+</sup> B<sub>0,5</sub><sup>4+</sup>)O<sub>3</sub>

### 2.3. Processamento do Compósito Alumina Gadolína ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ )

Revisão bibliográfica realizada sobre o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  revelou poucas publicações técnicas específicas quanto ao processamento e propriedades deste compósito. Segundo pesquisadores do Centro Atômico Bariloche<sup>10</sup>, adicionando-se gadolína com tamanho de partícula aproximado de  $1\mu\text{m}$  e pureza de 99,9% à alumina comercial, com tamanho de partícula médio menor que  $1\mu\text{m}$  e pureza superior a 99,5%, obtém-se componentes com densidade superior a 95% da densidade teórica (%D.T.), em temperaturas entre 1500 e 1600°C. Neste trabalho, os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  foram homogeneizados com tetracloreto de carbono e ácido esteárico em moinho rotatório, compactados em prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante e sinterizados em fornos elétricos com resistências de tungstênio e carbeto de silício a temperaturas entre 1400 e 1700°C, sob atmosfera de argônio.

Noden e pesquisadores do Berkley Nuclear Laboratories<sup>8</sup> utilizaram gadolína com 99,9% de pureza e tamanho de partícula médio de  $2\mu\text{m}$  e alumina de alta pureza com tamanho de partícula médio inferior a  $1\mu\text{m}$  para a obtenção de corpos de provas contendo 0,62 a 0,66g de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  por  $\text{cm}^3$  de compósito. Os pós foram homogeneizados em moinho revestido de borracha, por 3 horas e com 3% de álcool polivinílico em água destilada. A etapa de compactação foi realizada utilizando-se uma pressão de  $207\text{ MN/m}^2$  e a sinterização ocorreu na faixa de temperatura de 1500 a 1650°C, sendo o melhor resultado de densidade obtido a 1600°C. Estes pesquisadores também produziram barras por prensagem isostática com posterior sinterização a 1600°C e obtiveram densidades finais variando na faixa de  $4,13\text{g/cm}^3$  (93,7%D.T.) até  $4,35\text{ g/cm}^3$  (98,6%D.T.). Análises por difratometria de raios X indicaram a presença de  $\alpha$  alumina e aluminato de gadolínio ( $\text{GdAlO}_3$ ), não sendo detectada gadolína livre.

## **2.4. Conceitos Básicos Sobre Processamento Cerâmico**

O processo utilizado no preparo da matéria prima, na sua conformação, na sinterização ou em qualquer outra etapa específica do processo, pode determinar as características intermediárias e finais do produto e, por conseqüência, pode gerar alterações dos parâmetros das demais etapas de processamento<sup>3,6,16</sup>. Para permitir uma avaliação do processo de fabricação, assim como sua influência nas características e propriedades dos corpos de provas de alumina e alumina-gadolinia, alguns conceitos básicos sobre processamento cerâmico serão abordados enfatizando-se as técnicas utilizadas no presente trabalho.

### **2.4.1. Preparação de Massas de Compactação**

De modo a obter-se compactos dotados de reduzido gradiente de tensão e de densidade, a matéria prima deve ser condicionada para reduzir o atrito entre as partículas e entre estas e o ferramental utilizado. Com este objetivo, várias técnicas de preparo de massas de compactação e diferentes tipos e teores de aditivos são utilizados<sup>20</sup>. No presente trabalho, será abordada a técnica de secagem por atomização para obtenção de massas de compactação destinadas à prensagem à seco.

A secagem por atomização baseia-se na granulação, ou aglomeração, de pós pela secagem por atomização de uma suspensão, ou barbotina, estabilizada reologicamente pela ação de aditivos.<sup>13</sup>

### 2.4.1.1. Preparo de barbotinas

A obtenção e a manutenção de dispersões reologicamente estáveis de pós cerâmicos em fase líquida é necessária para muitos processos cerâmicos e não somente para métodos de conformação a úmido, como colagem e injeção<sup>20,21,22</sup>. O método mais utilizado para a obtenção e manutenção de barbotinas estáveis é a adição de polieletrólitos, onde uma curva de defloculação pode ser estabelecida em função do teor de dispersante adicionado ao sistema<sup>23,24,25,26,27</sup>. No caso da alumina, a determinação do potencial iônico é considerada como sendo a concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , que participam da reação eletroquímica superficial.<sup>23,25,27</sup>

O potencial zeta ( $pzt$ ) é considerado como um fator significativo que afeta o comportamento das suspensões. Este potencial pode ser definido como o potencial eletrocinético do sistema, que representa a diferença de potencial entre a camada imóvel de líquido, aderida à superfície da fase sólida, e a parte móvel da camada difusa, correspondente ao restante da fase líquida.<sup>19,21,24,25,28,29,30</sup>

O'Connor e colaboradores<sup>Apud ref [21]</sup> descobriram que a superfície do "corundum" natural apresenta um  $pzt$  positivo, porém este potencial muda para negativo sob aquecimento a  $1000^{\circ}C$ . Eles sugeriram que a carga superficial da alumina é provavelmente causada pela dissociação de uma camada superficial de hidróxido e que os valores de  $pzt$  para a alumina variam de  $pH$  6,7 até  $pH$  9,4, enquanto que os valores para os hidróxidos variam de  $pH$  5,1 até  $pH$  9,4. Esta variação de  $pH$  pode estar associada às impurezas presentes e também aos diversos métodos de determinação utilizados pelos autores (eletroosmose, microeletroforese,  $pH$  da solubilidade mínima, etc). Da equação de Helmholtz-Smoluchowski, em sistemas aquosos a  $25^{\circ}C$ , deriva-se a equação do potencial zeta para a alumina apresentada na equação 2.2, onde o  $pzt$  é obtido em milivolt,  $E$  é o potencial emanado,  $P$  é a queda de pressão na célula e  $\lambda$  é a condutância específica da solução. De uma forma mais geral, pode-se afirmar que o  $pzt$  da  $\alpha$  alumina é rigorosamente dependente da camada de hidróxido de alumínio presente na

superfície das partículas e, conseqüentemente, dos parâmetros de calcinação adotados no seu processo de obtenção.<sup>Apud ref [21]</sup>

$$pzt = 9,69.10^4 \left( \frac{E}{F} \right) \lambda \quad (2.2)$$

Howard e Roberts<sup>Apud ref [21]</sup> investigaram o efeito de vários eletrólitos sobre a estabilidade de uma suspensão com alumina comercialmente pura, pela observação das alterações na concentração com o tempo, em distâncias fixadas abaixo da superfície. O resultado da investigação resultou que, utilizando-se somente água, a suspensão floculou com o tempo. Sais neutros flocularam as suspensões não defloculando-as em posteriores adições. Floculações e defloculações sucessivas foram observadas com a adição progressiva de um ácido ou sais ácidos, que foram explicadas como uma reversão da carga superficial das partículas de alumina.

A sensibilidade das suspensões coloidais de alumina, para mínimas quantidades de eletrólito, indicam a importância da qualidade da água utilizada no preparo das suspensões. Vários pesquisadores<sup>19,31,32</sup> atentaram para a necessidade de utilização de água deionizada no preparo de suspensões cerâmicas.

Millán et al.<sup>22</sup> constataram que suspensões de alumina sem dispersantes apresentam um pH de 9,4, acima do ponto isoelétrico (pH 8,5) encontrado por eles, e que densidades até 64% da densidade teórica podem ser atingidas por colagem mantendo-se as condições ótimas de estabilização das suspensões.

Segundo Gouvêa e Murad<sup>23</sup>, os óxidos com baixo ponto isoelétrico, que é o caso da alumina, adsorvem polímeros em meio básico por pontes de hidrogênio, na superfície das partículas, e o aumento do potencial zeta é devido à carga elétrica do dispersante que se encontra ionizado. Adicionalmente, constatou-se que a geração de carga superficial negativa pode impedir a adsorção do polímero aglomerante, que é carregado negativamente, pelo efeito de repulsão eletrostática.

Adicionalmente, em decorrência da não plasticidade da alumina, este material necessita de aditivos plastificantes, ou aglomerantes, em seu processamento<sup>20,21</sup>. Este tipo de aditivo objetiva o aumento da resistência mecânica dos compactados e deve atribuir ligações de baixa intensidade entre as partículas, de modo a permitir a deformação e a fratura dos grânulos muito abaixo da pressão de compactação utilizada. Outras características importantes a serem consideradas nas substâncias utilizáveis como aglomerantes são: (1) a estabilidade às variações de temperatura durante a compactação, (2) a capacidade de transmissão da pressão aplicada ao produto de forma uniforme, (3) a degradação térmica em temperaturas inferiores ao início da sinterização e (4) a ausência de resíduos de sua eliminação, que venham a comprometer as propriedades finais do produto sinterizado.<sup>16,33</sup>

Devido à maioria dos processos de homogeneização de suspensões basearem-se na agitação dos componentes a serem homogeneizados, a associação da fase gasosa, ar presente internamente ao homogeneizador, à fase líquida, fase contínua da suspensão líquido-sólido, promove à formação de um sistema estável gás-líquido. Este sistema estável gás-líquido, também designado por espuma, é caracterizado pela agregação de bolhas separadas por um filme líquido, que pode ser desestabilizado pela destruição do referido filme<sup>34</sup>. As substâncias utilizadas como desestabilizadores do sistema gás-líquido, ou anti-espumantes, geralmente desestabilizam rapidamente o sistema, mesmo quando adicionados em quantidades extremamente reduzidas (teores na ordem de ppm), diminuindo a tensão superficial da fase líquida.<sup>34</sup>

A homogeneização de materiais abrange uma vasta área tecnológica e é subdividida de acordo com as fases a serem processadas, como homogeneização para sistemas líquido-líquido, sistemas líquido-sólido, sistemas gás-líquido e sistemas ternários gás-líquido-sólido<sup>34</sup>. Cada subsistema citado apresenta, por sua vez, subdivisões adequadas aos materiais a serem homogeneizados e às características finais do sistema homogêneo desejado. Dentre as técnicas utilizadas na homogeneização de sistemas líquido-sólido, destacam-se os homogeneizadores tipo “tanque estacionário”, “barras cizalhantes”, “helicoidais”, “intensivos”, “moinhos de rolos”, “moinhos de bolas”, “agitadores de hélice” e diversos outros tipos e

derivações<sup>34</sup>. Dentre estas técnicas, o processo de moagem e homogeneização com moinhos de bolas é muito utilizado na indústria cerâmica para redução de tamanho de partículas, alteração de distribuições granulométricas e homogeneização, ou dispersão, de componentes e aditivos, dentre outras aplicações<sup>28,29</sup>.

Os parâmetros de processamento em moinhos de bolas têm sido discutidos e equacionados por alguns pesquisadores<sup>28,29</sup>, sendo o dimensionamento destes parâmetros resultado de critérios empíricos como os propostos por R. H. Snow et al.<sup>28</sup> e C. Mori<sup>29</sup>. Segundo estes autores, a distribuição de tamanho das esferas na moagem a úmido é um fator dependente das características do moinho utilizado, como volume, densidade do meio de moagem e densidade do material a ser moído, dentre outros fatores. Estes dados são tabelados e encontrados na literatura específica.<sup>28,29</sup>

A quantidade de meio de moagem pode se calculada pela equação 2.3, onde  $Q$  é a massa do meio de moagem (kg),  $V_u$  é o volume útil do moinho (L),  $d$  é a densidade do meio de moagem ( $\text{g/cm}^3$  ou  $\text{kg/L}$ ) e  $p$  é a porcentagem de ocupação aparente do meio de moagem.<sup>29</sup>

$$Q = \frac{V_u \cdot d \cdot p \cdot 0,60}{100} \quad (2.3)$$

A quantidade de material a ser moído deve ocupar de 20% a 45% do volume útil do moinho, sendo a quantidade mínima de material dada pela equação 2.4, onde  $q$  é a quantidade mínima de material a ser moído (em % em volume) e  $p$  é a porcentagem de ocupação aparente do meio de moagem.<sup>29</sup>

$$q = p \cdot 0,4 \quad (2.4)$$

A velocidade crítica ( $v_c$ ), menor velocidade do moinho na qual ocorre uma parcial centrifugação das esferas em contato com o revestimento do moinho, é calculada utilizando-se a equação 2.5, onde  $k$  é a um fator empírico adimensional que varia entre 21 a 27 e  $D_u$  é o diâmetro útil do moinho (em m).<sup>29</sup>

$$vc = k / \sqrt{Du} \quad (2.5)$$

A avaliação da utilização de um equipamento virador de potes às necessidades do processo pode ser realizada pelo cálculo da potência necessária ao processo e sua comparação com os dados do equipamento. O cálculo da potência requerida pelo moinho é dado pela equação 2.6, sendo  $W$  a potência requerida (em HP),  $Vo = D.n$ , sendo  $n$  a velocidade de rotação do moinho (r.p.m.) e  $D$  o diâmetro do moinho (m),  $Du$  é o diâmetro útil do moinho (m),  $d$  é a densidade do meio de moagem ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $d'$  é a densidade do material a ser moído ( $\text{g/cm}^3$ ).<sup>29</sup>

$$W = \frac{(Vo.Du^2.Lu).(0,6d + 0,4d')}{76,35} \quad (2.6)$$

Os valores das características físicas dos materiais necessários à aplicação das fórmulas citadas podem ser extraídos do trabalho de R. H. Snow e colaboradores.<sup>28</sup>

#### 2.4.1.2. Secagem por atomização

Existem vários métodos industrialmente utilizados para promover a aglomeração, ou granulação, entre as partículas, como a agitação mecânica, tamboreamento, secagem por atomização, secagem em leito fluidizado, secagem estática seguida de moagem e prensagem seguida de moagem, dentre outros<sup>35</sup>. Nos processos de aglomeração por aquecimento (leito fluidizado, atomização e secagem estática), as fontes de energia mais utilizadas são gases e elementos de aquecimento direto, sendo todas estas fontes de calor posicionadas próximas ao material a ser aquecido. Nestes casos, a energia térmica é transferida para a superfície do material por radiação ou convecção, sendo a condutividade térmica e a resistividade térmica do sistema aquecido um fator preponderante na eficiência do processo.<sup>36,37</sup>

O processo de secagem por atomização consiste na secagem de materiais por convecção, onde um fluxo líquido é fragmentado pela ação de um meio gasoso aquecido a elevada velocidade, gerando uma intensa força de fricção sobre a suspensão causando sua desintegração em gotículas. Este processo é influenciado pelas propriedades da fase líquida (tensão superficial, densidade e viscosidade), pelas propriedades da fase gasosa (velocidade e densidade) e pelas características geométricas do bico de atomização.<sup>38</sup>

Estudos revelaram que o diâmetro médio de aglomerado ( $D$ ), para um produto atomizado pneumaticamente, varia de acordo com a equação 2.7, onde  $V_{rel}$  é a velocidade relativa entre o ar e a suspensão na cabeça do bico,  $M_{ar}/M_{susp}$  é a taxa de injeção de ar e suspensão,  $\alpha$  e  $\beta$  são funções do projeto do bico e  $A$  e  $B$  são constantes envolvendo o projeto do bico e as propriedades da suspensão.<sup>38</sup>

$$D = \frac{A}{(V_{rel}^2 \times \rho_a)^\alpha} + B \left( \frac{M_{ar}}{M_{susp}} \right)^\beta \quad (2.7)$$

#### 2.4.2. Conformação

A maioria dos processos de conformação de materiais cerâmicos inicia-se com matérias primas particuladas, aglomeradas ou não. Esta matéria prima é submetida a técnicas específicas que, geralmente, promovem o aumento do fator de empacotamento das partículas de modo a formar um produto poroso, que pode ser intermediário ou não ao processo. O aumento do fator de empacotamento das partículas, ou compactação, reduz a quantidade de poros que deverão ser removidos total ou parcialmente na etapa seguinte de processamento, com a conseqüente redução de volume no produto. A homogeneidade do produto compactado tem por finalidade minimizar as distorções ou heterogeneidades no produto final sinterizado.<sup>11,16,39,40</sup>

O comportamento dos pós durante a prensagem tende a variar de acordo com o processo utilizado, porém os mecanismos atuantes geralmente são os mesmos. Inicialmente, os grânulos (ou aglomerados) de pó ocupam a cavidade do ferramental de compactação por queda livre, formando um empacotamento uniforme. Antes do início da prensagem, a massa de pó apresenta uma porosidade intergranular e intragranular. Durante o primeiro estágio da prensagem, observa-se um colapso da porosidade intergranular, sem que haja sua completa eliminação, decorrente do mecanismo de movimentação e rearranjo dos grânulos. Finalmente, durante a plena aplicação da carga de compactação, os grânulos perdem totalmente suas características iniciais, devido à deformação e à fratura. Neste estágio, a porosidade intergranular será eliminada pela movimentação e rearranjo das partículas e o produto compactado apresentará a porosidade intragranular decorrente dos vazios existentes entre as partículas do pó. Para materiais de baixa resistência mecânica, observa-se um estágio adicional no processo de densificação que é a deformação e a fratura das partículas, que atua como um mecanismo adicional na diminuição da porosidade intragranular.<sup>16</sup>

Vários parâmetros de processo e características da matéria prima devem ser controlados para que estes mecanismos básicos ocorram e resultem em um empacotamento de partículas otimizado. Dentre as características da matéria prima destacam-se o tamanho de partícula médio e sua distribuição granulométrica, a área de superfície específica do pó, a forma das partículas, a densidade do material e suas propriedades mecânicas<sup>16,36,39,40</sup>. Dentre os parâmetros de processo destacam-se o tipo de aglomeração ou dispersão, a forma pela qual a massa de pó preenche a cavidade da matriz, a fluidez do pó, a relação altura/diâmetro (relação L/D), as condições da matriz, o tempo do ciclo de compactação e a extração do compactado da matriz.<sup>11,16,21,41,42,43</sup>

As características físicas das partículas, das quais a conformação e a sinterização dependem, têm sido objeto de vários estudos e discussões<sup>11,16,21,42,43</sup>. A morfologia das partículas pode variar de fragmentos cristalinos sem forma definida até cristais perfeitamente desenvolvidos. A habilidade para controlar a distribuição do tamanho das partículas em escala submicrométrica, assim como de obtenção de

elevadas densidades durante a conformação, dentre outros parâmetros, tem sido de extremo interesse tecnológico.<sup>11,16,21,42,43</sup>

O desenvolvimento de técnicas e metodologias na área de caracterização de materiais, possibilitou o desenvolvimento de inúmeros métodos de conformação de pós de alumina, que geralmente objetivam maior rearranjo entre as partículas, pela diminuição do atrito entre as partículas do pó e entre estas e o ferramental de compactação, de modo a minimizar os gradientes de densidades nos compactados e outros requisitos específicos<sup>16,21,42,44</sup>. Para muitos materiais, o atrito entre o pó e as paredes do ferramental dominam o mecanismo de compactação, sendo este o principal problema na compactação seca de pós. Este atrito é gerador de gradientes de densidade acentuados, laminação do produto, perda do topo (remoção da parte superior da peça) e desgaste da matriz.<sup>16,41</sup>

Atualmente, os principais processos de conformação de alumina incluem a prensagem a seco, colagem, extrusão, injeção e laminação.<sup>16,21,45</sup> A técnica de prensagem a seco, ou compactação a seco, é a mais utilizada na produção em escala industrial e uma das mais econômicas, dentre os vários processos disponíveis atualmente. Este processo, no entanto, é restrito aos componentes de forma simples, dimensões relativamente pequenas e com espessuras de paredes superiores a 1mm.<sup>11,44</sup>

A denominação “prensagem a seco” deve ser considerada como referência, pois todos os pós apresentam uma umidade associada às suas características químicas e físicas. Em decorrência deste fato, a principal causa da coesão entre partículas úmidas pode ser considerada a força de Coulomb, que ocorre entre os íons adsorvidos sobre a superfície das partículas. Esta coesão tende a aumentar se a morfologia das partículas se aproximar da forma lamelar, o que ocorre normalmente para a alumina obtida pelo processo Bayer. A coesão também aumenta com o aumento da valência de outros íons presentes no pó processado (na ordem: Na, Ca, Ba, La, etc.), que é a base da regra da floclulação Hardy-Schulze, devendo ser considerado que elevadas tensões coesivas dificultam a densificação durante a compactação.<sup>21</sup>

No processo de compactação, o preenchimento completo da cavidade é necessário para a previsão da taxa de compressão e obtenção de maiores densidades, que são parâmetros importantes para prensagens uniaxiais automatizadas e prensagem isostática, devido às dificuldades de observação e monitoramento externo do pó durante o processo.<sup>16,42</sup>

A geometria dos corpos prensados uniaxialmente devem ser simetricamente simples, como cilindros, cubos, blocos ou placas de seção transversal de diversas formas dotados de pequenas variações que não comprometam a compactação ou extração da matriz. Além da forma, as dimensões dos corpos a serem prensados também são limitadas pela potência da máquina e pelas dimensões do ferramental.<sup>16</sup>

Os moldes de prensagem isostática podem ser preenchidos manualmente ou automaticamente, sendo possível auxiliar o preenchimento do molde por meio de oscilações ou vibrações em ambos os casos. Este procedimento visa a homogeneização do preenchimento do molde pelo rompimento das pontes de ligação entre os grânulos, ou entre as partículas.<sup>16</sup>

A prensagem isostática, ao contrário da uniaxial, permite maiores variações na forma e no tamanho dos compactados. Os moldes para a prensagem dos materiais são confeccionados a partir de elastômeros, que são pressurizados externa e isostaticamente por um fluido. Muitos dos requisitos para os aglomerantes utilizados na prensagem uniaxial são aplicados à prensagem isostática, sendo desejáveis características adicionais como: (1) a não aderência do ligante ao elastômero e (2) a ausência de reatividade química entre eles.<sup>16</sup>

Na prensagem isostática, o material a ser processado pode ser disposto diretamente em moldes poliméricos, elastômero, ou ser submetido a uma etapa intermediária de conformação com posterior inserção dos corpos em sacos poliméricos. A limitação para utilização de moldes ou sacos é o tamanho da câmara. Devido à pressurização exercida por todas as direções durante o processo, os materiais compactados em sacos são efetivamente prensados isostaticamente,

enquanto que os moldes podem estar sujeitos a uma condição quasi-isostática, devido aos componentes não deformáveis presentes, ou alguma deficiência de projeto, ou ainda de material construtivo do molde. Neste processo, deve-se atentar ao posicionamento dos moldes ou sacos, evitando o contato entre as faces dos mesmos, que culminará com esforços direcionados sobre o produto, gerando compactação diferencial ou, o mais provável, a introdução de trincas e fratura dos compactados.<sup>16</sup>

### 2.4.3. Sinterização

A sinterização é o termo utilizado para descrever um processo físico termicamente ativado, que promove o coalescimento entre as partículas de um sistema<sup>46</sup>. Este processo geralmente está associado à melhoria das propriedades mecânicas e à contração dimensional, porém a densificação pode não ocorrer.<sup>47,48,49,50</sup>

Uma definição mais genérica do processo de sinterização a considera como sendo o resultado de um aumento da mobilidade atômica estimulada por uma ativação térmica.<sup>16,49,50,51,52</sup>

A sinterização no estado sólido é academicamente subdividida em três estágios: (1) estágio inicial, estabelecimento dos contatos entre as partículas ou formação dos "pescoços" entre as partículas; (2) estágio intermediário, no qual tem início o crescimento dos grãos, o isolamento e o arredondamento dos poros e (3) estágio final, no qual ocorre o coalescimento entre os poros e a diminuição da porosidade total em decorrência da difusão de átomos e lacunas por diversos mecanismos de transporte de material.<sup>20,49,51,53</sup>

Os mecanismos de transporte de massa são os métodos pelos quais o fluxo de material ocorre, em resposta às forças motrizes atuantes no sistema. Estes mecanismos podem influenciar o processo de sinterização isoladamente ou

simultaneamente, que é o mais observado, e podem ser sumariados nos seguintes tipos:<sup>20</sup>

- Transporte de massa por evaporação e condensação;
- Transporte de massa superficial;
- Transporte volumétrico de massa;
- Transporte de massa por escoamento plástico e viscoso; e
- Transporte de massa por contornos de grão.

### ***Mecanismo de transporte de massa por evaporação e condensação***

O mecanismo de transporte de massa por evaporação e condensação conduz à redistribuição dos átomos sobre a superfície das partículas. A evaporação ocorre de uma superfície convexa e a condensação ocorre em uma superfície côncava, tendo por consequência, dentre outras, o crescimento da ligação entre partículas e a resultante redução da área superficial total do sistema, pela diminuição da rugosidade superficial das partículas. Desta forma, este fenômeno tende a diminuir com a diminuição do gradiente de curvatura entre regiões próximas e depende da pressão de equilíbrio de vapor,  $P$ , da temperatura absoluta ( $T$ ), de uma constante pré exponencial do material ( $P_0$ ), da energia de ativação para a evaporação ( $Q$ ) e da constante de Boltzmann ( $k$ ), conforme apresentado na equação 2.8.<sup>20</sup>

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Neste mecanismo, pressões de vapor elevadas são atingidas em altas temperaturas e, conseqüentemente, um maior transporte de massa na fase gasosa é obtido nestas condições. A evaporação ocorre preferencialmente em superfícies convexas, devido à pressão de vapor nestas regiões ser superior à pressão de equilíbrio, e a condensação ocorre preferencialmente em superfícies côncavas devido às menores pressões observadas nestas regiões.<sup>20</sup>

### ***Mecanismo de transporte de massa superficial***

O mecanismo de transporte de massa superficial é o principal mecanismo responsável pela formação dos contatos entre as partículas, o qual ocorre sem alteração no espaçamento entre as mesmas, devido ao fato do transporte de massa iniciar-se e concluir-se superficialmente. Este tipo de difusão domina o mecanismo de transporte de massa para cerâmicas de ligações atômicas fortes, como as covalentes, enquanto que a difusão por evaporação e condensação domina o mecanismo para cerâmicas de baixa energia de ligação, sendo exemplo deste caso o cloreto de sódio.<sup>51,54</sup> Geralmente, a superfície de sólidos cristalinos é constituída de defeitos que incluem lacunas, átomos isolados, planos atômicos descontínuos e outros defeitos decorrentes da interface entre duas regiões. A difusão superficial envolve uma intensa movimentação atômica entre as regiões defeituosas, também denominadas de sítios. A quantidade de sítios e a movimentação atômica entre estes são influenciadas significativamente pela temperatura. A difusão superficial ocorre em três etapas, onde qualquer uma pode ser a mais lenta e controlar a taxa da reação:<sup>20</sup>

- Quebra da ligação do átomo no reticulado;
- Movimentação aleatória do átomo pela superfície; e
- Estabelecimento da nova ligação do átomo a uma região da superfície.

### ***Mecanismo de transporte volumétrico de massa***

O mecanismo de transporte volumétrico de massa inclui a difusão volumétrica, a difusão por contornos de grão e a difusão por escoamento viscoso e plástico. A difusão por escoamento plástico e viscoso é pouco importante para materiais cerâmicos cristalinos, enquanto que a difusão por contornos de grão e volumétrica são particularmente importantes para a densificação da maioria destes materiais, incluindo a alumina<sup>51,54</sup>. Ao contrário da difusão superficial, a difusão volumétrica promove a contração dimensional do material processado. Neste mecanismo difusivo, as lacunas e átomos movimentam-se através da estrutura cristalina, podendo-se considerar três fatores importantes em sua taxa de reação: (1)

temperatura, (2) composição e (3) curvatura (ou pressão). Vale notar que o equilíbrio na população de lacunas aumenta com a temperatura e determina a contribuição da difusão volumétrica no processo de sinterização. Para materiais multicomponentes, a estequiometria e a temperatura são fatores preponderantes neste mecanismo. Existem três mecanismos principais de movimentação de lacunas que contribuem para o processo: (1) difusão de lacunas do contato entre as partículas para o interior da partícula, com a conseqüente união entre elas, (2) difusão de lacunas do contato entre as partículas para os contornos de grão, produzindo contração volumétrica e densificação e (3) geração e aniquilação de lacunas por ascensão de discordâncias (“climb”), sendo que este processo ocorre durante o aquecimento e é especialmente ativo para pós compactados. Vale notar que a temperatura e a curvatura dos grãos determinam a concentração de equilíbrio de lacunas, conforme apresentado na equação 2.9, onde  $C_0$  é a concentração de equilíbrio de lacunas,  $\gamma$  é a energia superficial,  $\Omega$  é o volume atômico,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e a curvatura superficial é dada pela relação entre raios expressa por  $R_1$  e  $R_2$ .<sup>20,51,54</sup>

$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{\gamma \Omega}{kT} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (2.9)$$

Para superfícies côncavas, a concentração de lacunas é superior à concentração de equilíbrio e para superfícies convexas, é menor. Durante a ativação térmica do sistema, considera-se a condição inicial onde as superfícies das partículas são convexas e os pescoços entre elas são superfícies côncavas. Nesta condição, estará presente no sistema um gradiente de concentração de lacunas que conduz ao fluxo de massa para os pescoços.

### ***Mecanismo de transporte de massa por escoamento plástico e viscoso***

O mecanismo de transporte de massa por escoamento viscoso é geralmente observado em materiais amorfos e polímeros, onde ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. A diminuição da viscosidade com a temperatura, associada às tensões aplicadas ou residuais dos corpos aquecidos,

promove o escoamento do material até uma condição de novo equilíbrio. A variação da viscosidade em função da temperatura pode ser expressa pela equação 2.10, onde  $Q$  é a energia de ativação,  $\eta_0$  é um coeficiente de proporcionalidade,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann.<sup>20</sup>

$$\eta = \eta_0 \exp \left( \frac{Q}{kT} \right) \quad (2.10)$$

O transporte de massa por escoamento plástico, de forma análoga ao transporte de massa por escoamento viscoso, ocorre geralmente em materiais cristalinos, quando o limite de escoamento do material, sob efeito da temperatura, decresce a ponto de tornar-se localmente inferior às tensões residuais presentes nos corpos compactados. Desta forma, o transporte de massa se dá pela movimentação de discordâncias sob ação dos campos de tensões durante a sinterização. Neste mecanismo, dois possíveis fenômenos podem estar presentes: (1) movimento ascendente de discordâncias devido à absorção de lacunas oriundas dos poros ("climb") e (2) movimento de escorregamento de discordâncias devido à ação dos campos de tensões ("glide"), ambos à temperatura de sinterização.<sup>20</sup>

### ***Mecanismo de transporte de massa por contornos de grão***

O mecanismo de transporte de massa por contornos de grão é relativamente importante para a densificação durante a sinterização da maioria dos materiais cristalinos. Os contornos de grão são resultantes da interface entre regiões dotadas de diferentes orientações cristalográficas. Sob ativação térmica, estas descontinuidades de orientação cristalográfica promovem um fluxo de material, geralmente apresentando uma energia de ativação intermediária entre a difusão superficial e a difusão volumétrica, cuja intensidade depende da distribuição de tamanhos de grãos ou da quantidade de contornos de grão por unidade de volume. Este mecanismo de transporte de massa assume maior importância à medida que a área superficial das partículas é minimizada durante o processo de sinterização, quando os contornos de grão, tanto no contato entre partículas como internamente a elas, atuam como regiões aniquiladoras de lacunas.<sup>20</sup>

### 2.4.3.1. Força motriz da sinterização

Quando uma dada quantidade de partículas é aquecida, sob determinadas condições, diversos processos podem ocorrer, dentre os quais a diminuição da energia superficial do sistema, a dissolução e reação entre constituintes e entre os constituintes e a atmosfera, formando novas fases. Para cada um destes processos ocorrer, é necessário que a energia livre total do sistema seja diminuída. O decréscimo da energia é considerado como a força motriz do processo. Há concordância entre diversos autores<sup>19,21,28,29,48,51,55,56</sup> que a força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, via diminuição da superfície total do sistema particulado, através da eliminação da porosidade, rugosidade superficial e coalescimento das partículas. A energia superficial de uma massa de pó é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas que a compõe e diretamente proporcional à área de superfície específica do sistema.<sup>48,51</sup>

Ao se analisar o que acontece com uma massa de partículas sob aquecimento, deve-se considerar, entretanto, todos os outros possíveis processos e suas forças motrizes correspondentes<sup>47,51</sup>. Considerando-se um sistema que caminha para o estado de menor energia sob determinadas condições, será válida a equação 2.11.<sup>47,57</sup>

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_i \leq 0 \quad (2.11)$$

Onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre total do sistema,  $\Delta G_s$  é a variação da energia interfacial e  $\Delta G_i$  é a variação de energia devido a algum outro processo, ou à somatória das variações de energia decorrentes de outros processos.<sup>47,57</sup>

### 2.4.3.2. Energia de ativação aparente e taxa de reação na sinterização

O efeito da temperatura sobre a taxa de reação na sinterização é geralmente grande<sup>58,59,60</sup>. A base para o entendimento desta forte influência é a equação de

Arrhenius, na qual, para muitos processos, a taxa de reação específica pode ser associada à temperatura pela relação  $\log K \approx T$  ou, alternativamente, pela equação 2.12, onde  $Q$  é a energia de ativação experimental.<sup>55</sup>

$$K = \exp(-Q / RT) \quad (2.12)$$

Em geral uma dada energia de ativação é necessária para cada etapa da reação envolvida em um processo.

Duas considerações gerais são a base para a interpretação da maioria dos dados cinéticos. A primeira é que cada etapa individual do processo deve ser relativamente simples como uma mudança de posição de um átomo durante um processo difusivo, uma decomposição molecular ou a formação de uma ligação química. Adicionalmente, cada etapa da reação envolve um complexo ativado, ou estado de transição de máxima energia, durante a sua ocorrência. De todas as possíveis etapas da reação, a de mais baixa energia de ativação será a mais rápida e a maior contribuinte para a ocorrência da reação como um todo. A teoria deste complexo ativado tem fornecido uma forma geral de equação para a taxa de reação e um modelo que conduz a cálculos semi empíricos para reações simples. A segunda consideração é que a taxa geral de uma reação complexa envolve uma série consecutiva de etapas, que é controlada pela taxa da etapa individual mais lenta.<sup>55,58,59,60</sup>

As etapas individuais de uma reação são, usualmente, simples e podem ser designadas como monomolecular ou bimolecular. Um tratamento semi empírico das etapas unitárias sobre a base teórica do complexo ativado permite uma aproximação teórica dos processos e reações.<sup>55,58,59,60</sup>

Quando se considera defeitos pontuais e mobilidade atômica, observa-se que um aspecto distinto dos sólidos iônicos é a mudança efetiva que uma espécie atômica pode ter em sua estrutura cristalina. Quando existe o transporte de massa, o transporte de uma espécie é usualmente combinado com o transporte de um íon

ou defeito de carga contrária. Deve-se considerar o potencial eletroquímico como a força motriz para o transporte de massa, tanto como o potencial químico ou o gradiente de concentração. O potencial eletroquímico da  $i$ -ésima espécie,  $\eta_i$ , é a soma dos potenciais químicos  $\mu_i$  e o potencial elétrico  $\phi$  atuando sobre eles e pode ser expresso pela equação 2.13.<sup>55</sup>

$$\eta_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (2.13)$$

Onde  $Z_i$  é a carga efetiva e  $F$  é a constante de Faraday.

O fluxo devido a um gradiente de potencial eletroquímico é dado pela equação 2.14:<sup>55</sup>

$$\dot{J}_i = c_i v_i = -c_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -c_i B_i \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (2.14)$$

Os dois termos de gradiente na equação 2.14 mostram a importância da natureza iônica das cerâmicas. Um exemplo desta importância é que um gradiente de concentração (gradiente de potencial químico) em uma direção pode ser anulado por um gradiente de campo elétrico que venha a motivar uma movimentação iônica no sentido contrário. Outro tipo de efeito resulta do campo elétrico local entre espécies de cargas opostas, sendo um exemplo deste fenômeno a difusão mais rápida dos cátions que a difusão do oxigênio em óxidos dotados de um maior fator de empacotamento atômico como o sistema NiO-MgO e NiO-CoO. Pode-se notar da tabela 2.1, a correlação entre as mobilidades expressas em termos das forças motrizes químicas e elétricas.<sup>55</sup>

Tabela 2.1: Equações e unidades para mobilidade atômica.<sup>55</sup>

<b>Mobilidade = veloc./unid. de força : <math>B = \frac{cm/s}{dina} = \frac{cm/s}{dina \cdot cm/cm} = \frac{cm/s}{erg/cm} = \frac{cm/s}{10^{-7} J/cm}</math></b>	
Mobilidade Absoluta	$B_i = \frac{V_i}{(1/N)(\partial\mu_i/\partial x)} = \frac{cm^2}{erg \cdot s}$ $B_i = NB'_i$
Mobilidade Química	$B'_i = \frac{V_i}{\partial\mu_i/\partial x} = \frac{mol \cdot cm^2}{J \cdot s}$ $B'_i = z_i F B_i$
Mobilidade Elétrica	$B_i^* = \frac{V_i}{\partial\phi/\partial x} = \frac{cm^2}{V \cdot s}$ $\frac{\partial\mu_i}{\partial x} = z_i F \frac{\partial\phi}{\partial x}$

### 2.4.3.3. Cinética da sinterização

A introdução de uma ou mais espécies atômicas em um sistema pode alterar sobremaneira a cinética de sinterização deste sistema, envolvendo metodologias mais complexas para seu entendimento<sup>55</sup>. Nestes casos, deve-se considerar as energias envolvidas no novo sistema, considerar suas implicações térmicas e a interação energética dos componentes na cinética de sinterização. Sistemas nestas condições são denominados de sistemas multicomponentes, heterogêneos ou sistemas complexos<sup>47,55</sup>. Em geral, o efeito de uma nova espécie atômica, aditivo, em um sistema pode ser de implemento de propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, magnéticas, nucleares e outras propriedades específicas e depende da solução sólida a ser formada à temperatura de sinterização.<sup>16,61,62</sup>

Para o bom entendimento da cinética das reações multicomponentes, novamente deve-se considerar uma série de separações teóricas, em etapas unitárias. A taxa de qualquer etapa unitária depende da taxa constante específica da reação e da concentração dos reagentes para a etapa. Para uma série de etapas, considera-se a equação geral 2.15 como verdadeira.<sup>55</sup>

$$A_1 = A_2 = \dots A_i = A_{i+1} = \dots A_n \quad (2.15)$$

Pode-se definir uma taxa máxima virtual para cada etapa como sendo a taxa que poderia ser encontrada se um equilíbrio fosse estabelecido para todas as etapas anteriores e posteriores. Nestas condições, a reação com menor taxa máxima virtual controla a taxa total, se esta for muito menor que as taxas de outras etapas. Sob estas condições, o equilíbrio terá sido estabelecido virtualmente para todas as etapas anteriores, mas não necessariamente será estabelecido para as etapas posteriores.<sup>55</sup>

O início da reação em sistemas multicomponentes ocorre no contorno das fases. Nestes casos, devem ser considerados três mecanismos básicos: (1) transporte de reagentes entre os contornos de fases, (2) reação periférica da fase no contorno e (3) transporte dos produtos internamente às fases. Estas etapas seriadas de reação apresentam uma cinética relativamente simples, fornecendo uma taxa máxima virtual de uma etapa muito inferior que qualquer outra etapa.<sup>55</sup>

As reações multicomponentes podem ser divididas em duas classes gerais: (1) aquelas controladas pela taxa de transporte e (2) aquelas controladas pela taxa de reação do contorno das fases. Em geral, ambos os mecanismos envolvem um número de etapas individuais, sendo uma das quais detentora de uma taxa máxima virtual menor. Considerando-se o caminho da reação entre as espécies, pode haver várias reações possíveis para o mecanismo de transporte e para as reações entre os contornos das fases.<sup>55</sup>

A cinética clássica da reação química tem sido a mais utilizada em reações multicomponentes e não pode ser diretamente aplicada a alguns fenômenos de

interesse cerâmico particular, mas ela dispõem das bases para entendimento destes fenômenos. As taxas de reação têm sido classificadas como "molecularidade", que é o número de moléculas ou átomos que formalmente participam da reação. A soma das forças decorrentes das concentrações  $c_1$ ,  $c_2$  e outras podem influenciar a taxa de reação de acordo com a equação 2.16:<sup>55</sup>

$$-\frac{dc}{dt} = Kc_1^a c_2^b c_3^c \dots (2.16)$$

Em uma reação de primeira ordem, teremos:<sup>55</sup>

$$-\frac{dc}{dt} = Kc \quad (2.17)$$

Integrando-se a expressão, teremos:<sup>55</sup>

$$\ln \frac{c}{c_0} = K(t - t_0) \quad (2.18)$$

Onde  $K$  é uma constante e  $c_0$  é a concentração inicial no tempo  $t_0$ .

Para a maioria das reações que envolvem uma etapa elementar, a ordem e a molecularidade são as mesmas. Para reações mais complexas, que consistem de várias etapas elementares consecutivas envolvendo diferentes espécies, e para reações multicomponentes em geral, a molecularidade e a ordem são diferentes e a caracterização por ordem de reação é um método empírico puramente formal. De fato, ordens de reação nula ou fracionárias são, contudo, encontradas. Ainda que o conceito de ordem de reação seja utilizado como um meio de representação de dados para reações multicomponentes, este não pode ser interpretado simplesmente em termos de interações moleculares.<sup>55</sup>

Curvas dilatométricas determinadas por medidas isotérmicas tem sido utilizadas por diversos pesquisadores<sup>55,63</sup> no estudo da cinética do estágio inicial de sinterização para muitos materiais. Para estes procedimentos é importante que a

amostra encontre-se em equilíbrio térmico desde o início da sinterização, o que é muito difícil de ser obtido na prática.<sup>63</sup> De modo a minimizar esta dificuldade, diversos aperfeiçoamentos foram incorporados a esta técnica como a correção do tempo e duração do ensaio, dentre outros. No entanto, as análises de cinética de sinterização por este método consome um elevado tempo de ensaio devido às várias medidas necessárias, cada qual em uma temperatura diferente.<sup>63</sup>

Como um simples e rápido método para estudos de cinéticas de sinterização, Young e Culler<sup>Apud ref [63]</sup> introduziram a técnica de experimento não isotérmico<sup>58,59,60,63</sup>, pelo qual a amostra é aquecida a uma taxa constante. A curva de contração obtida por esta técnica é avaliada considerando que um mecanismo isolado encontra-se em atuação. Uma efetiva ativação de energia é calculada e é utilizada para distinguir o mecanismo dentre os vários possíveis. Mecanismos paralelos de energia de ativação não podiam ser identificados por esta técnica até que Criado, Huckabee e colaboradores<sup>Apud ref [63]</sup> introduziram um aperfeiçoamento à técnica, de modo a aquecer a amostra mantendo-se a taxa de contração constante. A identificação dos mecanismos atuantes foi viabilizada, porém necessitando de várias medidas com diferentes taxas de contração.<sup>63</sup>

Finalmente, a técnica isotérmica denominada “stepwise isothermal dilatometry (SID)” foi introduzida por diversos pesquisadores<sup>58,59,60</sup>. Ao contrário das técnicas citadas anteriormente, a técnica SID apresenta a vantagem de tanto o mecanismo quanto a sua energia de ativação poderem ser determinados em um simples experimento. Nesta técnica, o aquecimento da amostra é controlado pela taxa de contração ( $dL/dt$ ) quantificada por um derivador eletrônico, resultando em uma taxa de contração constante. Quando este sinal começa a aumentar, um limite pré estabelecido é atingido, o aquecimento é automaticamente interrompido e a sinterização procede-se isotermicamente até o sinal  $dL/dt$  atingir um limite inferior definido, quando o aquecimento é restabelecido.<sup>58,59,60,63</sup>

Por esta técnica, a sinterização ocorre em etapas isotérmicas nas quais dados cinéticos precisos podem ser obtidos, sendo a equação cinética básica, que relaciona a retração linear com o tempo, dada pela equação 2.19:<sup>60</sup>

$$\frac{\Delta L}{L_0} = Y = [K(T).t]^n \quad (2.19)$$

Onde:  $K(T)$  é uma constante de velocidade que obedece a equação de Arrhenius e  $n$  é um parâmetro relacionado ao mecanismo de difusão. Valores de  $n$  próximos a 0,3 indicam controle de difusão através dos contornos de grão, enquanto que valores próximos a 0,4 indicam difusão pelo reticulado.<sup>60</sup>

Substituindo a retração linear  $(\Delta L/L_0)$  pela retração volumétrica  $(V_0 - V_t)/(V_i - V_f)$  na equação 2.19, pode-se desenvolver a equação 2.20:<sup>60</sup>

$$\frac{dY}{dt} = nK(T)Y(1-Y) \left( \frac{1-Y}{Y} \right)^{1/n} \quad (2.20)$$

Onde, assumindo-se a presença de um comportamento isotrópico, tem-se a relação expressa pela equação 2.21, cujos índices  $0$ ,  $t$  e  $f$  significam inicial, no tempo  $t$  e final, respectivamente.<sup>60</sup>

$$Y = \frac{(V_0 - V_t)}{(V_i - V_f)} = \frac{(L_0^3 - L_t^3)}{(L_0^3 - L_f^3)} \quad (2.21)$$

Construindo-se a curva  $\ln\{(dY/dt)[1/Y(1-Y)]\}$  em função de  $\ln[(1-Y)/Y]$ , para uma dada isoterma, o resultado será uma linha reta, de onde calcula-se  $K$  pelo coeficiente linear ( $\ln K(T) + \ln n$ ) e  $n$  pelo coeficiente angular ( $1/n$ ).<sup>60</sup>

A partir dos valores de  $K(T)$ , para cada temperatura e segundo a equação de Arrhenius, pode-se determinar a energia de ativação ( $Q$ ) a partir do gráfico  $\ln[K(T)]$  em função de  $1/T$ , resultando na equação 2.22:<sup>60</sup>

$$K(T) = A \exp(-Q/RT) \Rightarrow \ln[K(T)] = \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (2.22)$$

Utilizando-se os dados experimentais graficamente e considerando-se a energia em função da seqüência da reação, haverá um máximo de energia correspondente a um complexo ativado ou a um estado de transição. Este conceito de complexo ativado tem sido geralmente aceito como a base para estudos de taxa de reação e conduzem a uma taxa de reação específica e constante dada pela

equação 2.23, onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Plank,  $\Delta H$  é a entalpia da ativação e  $\Delta S$  a entropia da ativação.<sup>55</sup>

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2.23)$$

#### 2.4.3.4. Interdifusão entre sólidos

A interdifusão entre duas fases cerâmicas pode ser considerada como uma reação de formação de uma solução sólida. Considerando-se como exemplo a interdifusão entre cristais de AO e BO, dois óxidos genéricos sob elevada temperatura, a solução sólida formada será próxima da ideal, sendo o seu potencial químico diretamente relacionado com a composição química (concentração) de acordo com a equação 2.24, onde o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) é igual à unidade.<sup>20,55</sup>

$$\mu_i = \mu_i^0 = RT \ln \gamma c_i \quad (2.24)$$

Desta forma, pode-se afirmar que:<sup>20,55</sup>

$$D = \left[ D_A^i X_A + D_B^i X_B \right] \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln X_i} \right) = D_A^i X_A + D_B^i (1 - X_B) \quad (2.25)$$

Onde:  $D_i$  é o coeficiente de interdifusão da espécie atômica "i" na fase de interesse,  $X_i$  é a fração molar da espécie atômica "i",  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade associado à espécie atômica "i" e "T" é a temperatura na qual o fenômeno difusivo ocorre.

A equação 2.25 é similar à equação de Darken e assume um equilíbrio completo na zona de interdifusão e não é estritamente válido em cerâmicas. Nestas

condições, para um par bipolar, o valor de  $D$  diminuirá devido aos campos eletroquímicos, que aumentam, se ocorrer o distanciamento entre as cargas.<sup>20,55</sup>

Considerando, como exemplo, uma reação na qual um composto é formado como reação entre camadas, o espinelho aluminato de níquel ( $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), existem muitos caminhos de reações possíveis. A taxa de formação do espinelho poderia ser controlada pela difusão dos íons  $\text{A}^{2+}$ ; íons  $\text{B}^{3+}$  ou íons  $\text{O}^{2-}$ , pelo transporte de elétrons, pelo transporte do gás  $\text{O}_2$  ou por reações de interface do  $\text{AO}$ - $\text{AB}_2\text{O}_4$  ou  $\text{AB}_2\text{O}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ .<sup>20</sup>

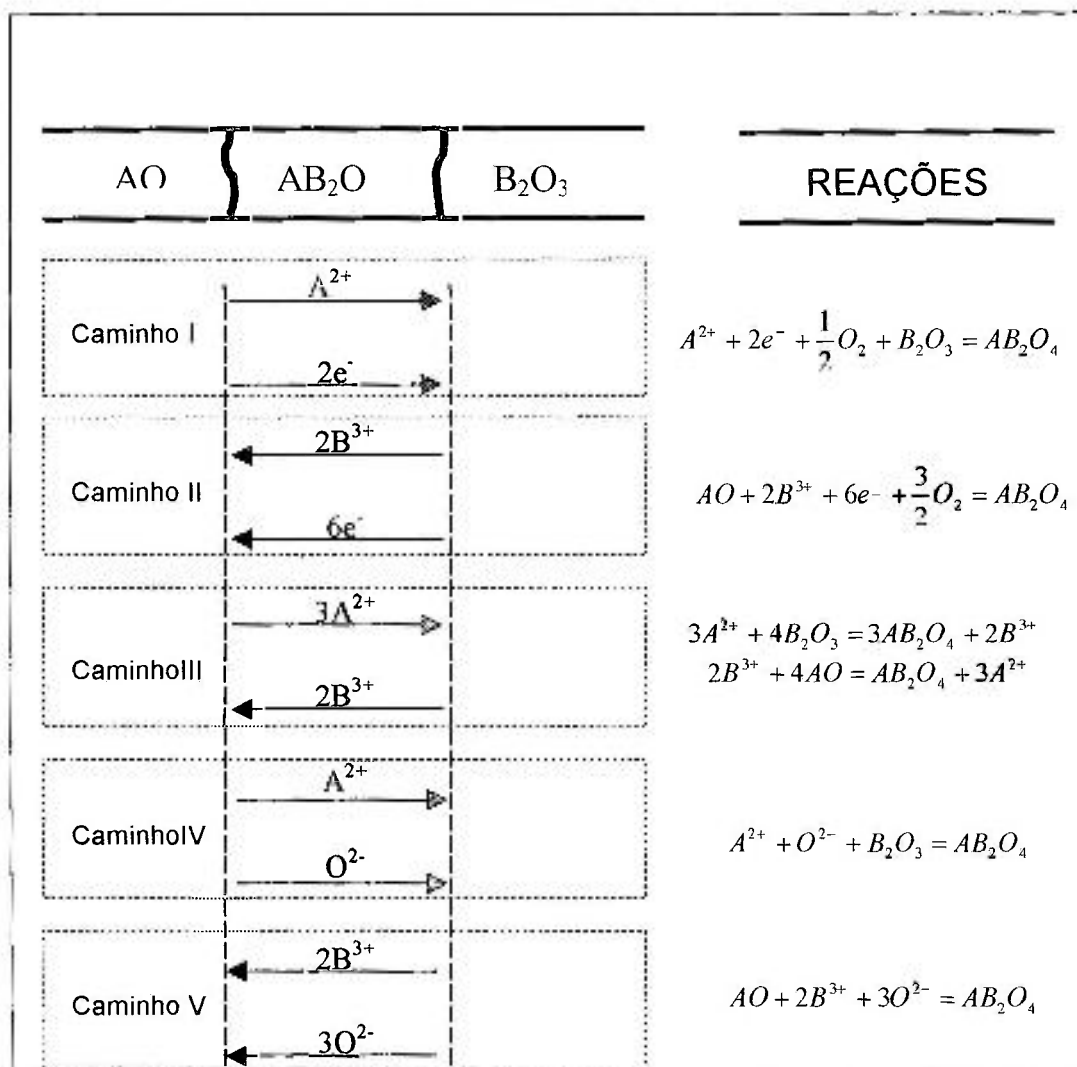


Figura 2.6: Cinco caminhos possíveis para a reação de formação do espinelho aluminato de níquel ( $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ).<sup>20</sup>

condições, para um par bipolar, o valor de  $D$  diminuirá devido aos campos eletroquímicos, que aumentam, se ocorrer o distanciamento entre as cargas.<sup>20,55</sup>

Considerando, como exemplo, uma reação na qual um composto é formado como reação entre camadas, o espinélio aluminato de níquel ( $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), existem muitos caminhos de reações possíveis. A taxa de formação do espinélio poderia ser controlada pela difusão dos íons  $\text{A}^{2+}$ ; íons  $\text{B}^{3+}$  ou íons  $\text{O}^{2-}$ , pelo transporte de elétrons, pelo transporte do gás  $\text{O}_2$  ou por reações de interface do  $\text{AO-AB}_2\text{O}_4$  ou  $\text{AB}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ .<sup>20</sup>

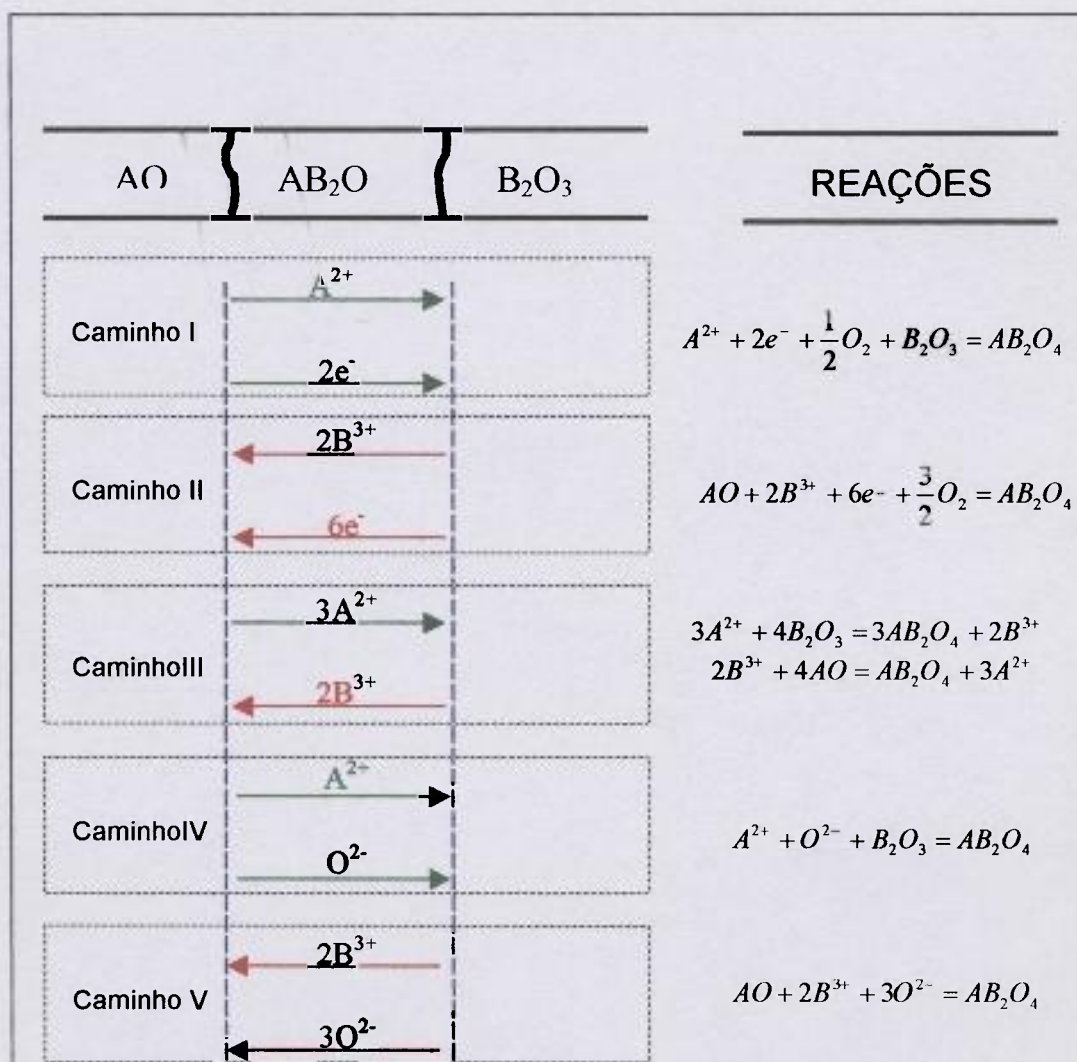


Figura 2.6: Cinco caminhos possíveis para a reação de formação do espinélio aluminato de níquel ( $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ).<sup>20</sup>

A figura 2.6 apresenta esquematicamente os cinco caminhos possíveis de reação. Pode-se verificar que o caminho I de reação ocorre na interface  $AB_2O_4$ - $B_2O_3$ , sendo transportado o oxigênio gasoso com o íon  $A^{2+}$  e elétrons através de  $AB_2O_4$ . No caminho II a reação ocorre na interface  $AO$ - $AB_2O_4$ , com transporte de oxigênio gasoso com o íon  $B^{3+}$  e elétrons através de  $AB_2O_4$ . No caminho III, observa-se o transporte de cátions através de  $AB_2O_4$ , ocorrendo nas interfaces  $AO$ - $AB_2O_4$  e  $AB_2O_4$ - $B_2O_3$ , com  $J_{B^{3+}} = (2/3)J_{A^{2+}}$ . No caminho IV, ocorre a difusão de  $A^{2+}$  e  $O^{2-}$  na interface  $AB_2O_4$ - $B_2O_3$ . No caminho V, ocorre a difusão de  $B^{3+}$  e  $O^{2-}$  na interface  $AO$ - $AB_2O_4$ .<sup>20</sup>

Quando a taxa de formação do produto da reação é controlada por difusão planar através da camada de produto, a ocorrência da taxa parabólica é observada, na qual o coeficiente de difusão é controlado pela taxa limitante do processo de acordo com as reações apresentadas.<sup>20</sup>

#### 2.4.3.5. Intensificação da sinterização

Para se obter melhores propriedades mecânicas após a sinterização, torna-se necessário intensificar-se a mobilidade atômica do sistema. Os procedimentos usuais para isto são:<sup>64</sup>

- Estabilização das fases;
- Ativação da sinterização;
- Sinterização reativa; e
- Sinterização com fase líquida.

### ***Estabilização das fases***

No procedimento de estabilização das fases, considera-se que a difusividade de um material é determinada por vários fatores, como a temperatura, a estrutura cristalina e a configuração dos defeitos, dentre outros. O grau de densificação, durante a sinterização, depende da reação entre as fases presentes à temperatura de tratamento. Adicionalmente, microestruturas polifásicas geralmente resistem ao crescimento dos grãos durante a sinterização, especialmente em estágios intermediários. Neste caso, torna-se necessário o ajuste da composição química, ou estequiometria, de um sistema para estabilizar a fase em uma condição de máxima taxa de densificação. Isto pode envolver a utilização de uma segunda fase para inibir o crescimento dos grãos durante a sinterização.<sup>64</sup>

### ***Ativação da sinterização***

Durante a sinterização, a taxa da reação aumenta como uma função dos mecanismos de densificação até sua saturação, fase na qual a taxa da reação diminui a valores mínimos, se comparados aos inicialmente observados. Após a saturação, o aumento do tempo e da temperatura não promovem um aumento significativo da densificação ou melhoria nas propriedades mecânicas, pelo contrário, promovem o crescimento dos grãos e reduzem a resistência mecânica. Por esta razão, a sinterização poderia ser interrompida assim que a saturação fosse obtida.<sup>64</sup>

De modo a postergar a fase de saturação do processo de sinterização, atingir menores temperaturas de sinterização, menor tempo de sinterização, ou melhoria das propriedades de interesse, geralmente procede-se à adição de agentes químicos ao pó. Este procedimento denomina-se sinterização ativada.<sup>3,11,20,50,61</sup>

Geralmente, se o transporte de massa ocorre preferencialmente pelo crescimento dos grãos, este mecanismo acarreta a limitação nos mecanismos de densificação e vice versa. Na busca de parâmetros de processo que produzam sinterizados com elevadas densidades, o crescimento dos grãos deve ser limitado,

por exemplo, pelo emprego de aditivos inibidores como a magnésia em alumina.<sup>11,54</sup> Outros interesses podem motivar a incorporação de agentes químicos ao pó, dentre os quais destaca-se:<sup>11</sup>

- ◆ Ativação da densificação e limitação do crescimento de grãos. Exemplo: adições de MgO na alumina.
- ◆ Ativação da densificação e crescimento dos grãos. Exemplo: adições de TiO<sub>2</sub> na alumina.
- ◆ Inibição da densificação e inibição do crescimento dos grãos. Exemplo: adições de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na alumina.
- ◆ Inibição da densificação e ativação do crescimento dos grãos. Exemplo: adições de SiO<sub>2</sub> na alumina.

Para os efeitos desejados ocorrerem, o aditivo deve aumentar a taxa de transporte de massa durante a sinterização, formando uma ponte de elevada difusividade nos contatos entre partículas, decorrente da formação de uma fase transiente que deve necessitar de baixa energia de ativação para a difusão.<sup>51,65</sup>

### **Sinterização reativa**

Na sinterização reativa, os aditivos de sinterização são utilizados para vários fins, como, por exemplo, evitar perda de estequiometria durante a sinterização, estabilização de fases para evitar a decomposição dos componentes durante a sinterização, refino de grãos e poros, etc. Os contaminantes superficiais também podem atacar um dos constituintes do sistema, gerando efeitos diversos. Uma exemplificação deste tipo de comportamento é a utilização de excesso de carbono em carbetos (carbetos de tungstênio, de silício ou de boro) durante a sinterização. Estas técnicas revelam exemplos de reações químicas durante o processo de sinterização motivando a denominação de sinterização reativa.<sup>51</sup>

### ***Sinterização com fase líquida***

Na sinterização por fase líquida, observa-se um sistema de duas fases ou mais, onde a formação da fase líquida ocorre devido às diferenças dos pontos de fusão dos componentes ou à formação de uma fase intermediária com temperatura de fusão mais baixa. Nestes casos, a fase líquida pode aumentar a taxa de difusão no sistema e, conseqüentemente, a taxa de sinterização. Este aumento na taxa de sinterização é decorrente do envolvimento das partículas pela fase líquida, pela ação de forças capilares, e da maior velocidade de difusão de espécies atômicas nesta fase. Para tal, a fase líquida deve apresentar elevada molhabilidade e elevada solubilidade das espécies atômicas envolvidas.<sup>51</sup>

#### **2.4.4. Efeito da Sinterização sobre a estrutura dos Materiais Cerâmicos**

##### **2.4.4.1. Efeito da sinterização sobre a estrutura dos poros**

A geometria dos contornos de grão e poros influencia a taxa de sinterização no estágio intermediário da sinterização. No início do estágio intermediário, os poros encontram-se localizados nas intersecções dos contornos de grão. No decorrer do processo de sinterização a geometria dos poros aproxima-se da forma cilíndrica, no qual a densificação ocorre pela diminuição de seu raio, e os poros interagem com os contornos de grão de três formas: (1) os poros podem retardar o crescimento dos grãos; (2) os poros podem ser aniquilados pela movimentação dos contornos de grão; (3) os contornos de grão podem transpassar os poros, gerando poros isolados no interior dos grãos, conforme representado na figura 2.7.<sup>51</sup>

Geralmente, o isolamento de poros é decorrente da movimentação dos contornos de grão durante a sinterização, ou devido a um mecanismo de crescimento anormal de grãos, e contribui significativamente para o bloqueio da

densificação e da contração dimensional, devido à difusão volumétrica ser muito lenta impedindo a aniquilação destes poros.<sup>54</sup>

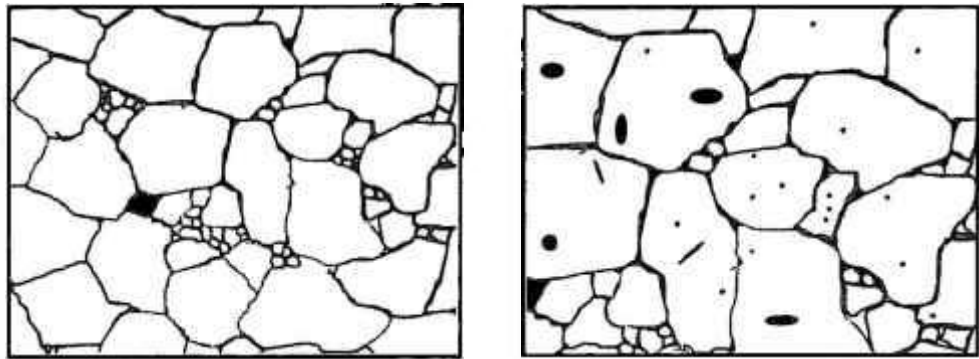


Figura 2.7: Estrutura dos poros no estágio intermediário da sinterização e possível microestrutura final.<sup>19</sup>

A porosidade localizada nos contornos dos grãos, por sua vez, é de fácil eliminação devido à migração superficial de átomos para o poro, equivalente à migração de lacunas para os contornos de grão. Esta porosidade é benéfica à densificação devido a duas razões distintas:<sup>54</sup>

- É de fácil eliminação e ativa o rearranjo dos defeitos cristalinos superficiais e volumétricos.
- Assim como inclusões de segunda fase, atua como inibidora do deslocamento dos contornos de grão e, conseqüentemente, como um agente refinador de grãos.

Em muitos casos, a consideração de isotropia e a generalização da geometria dos poros podem representar um inadvertido ocultamento da importância da dependência destas características geométricas, como o ângulo diédrico e as conseqüências das propriedades anisotrópicas de um material. Em alguns casos, o tratamento destes aspectos devem ser considerados.<sup>66</sup>

A morfologia de equilíbrio dos poros, em um material cristalino, depende do número de segmentos de contornos de grão interseccionados. Poros intergranulares

em um material com energia superficial isotrópica são esféricos, sendo que os poros anexos a contornos únicos de grãos apresentam formas lenticulares, as quais podem ser descritas em termos da relação energia de contorno de grão/energia superficial ou ângulo diédrico.<sup>66</sup>

Considerando-se o efeito do ângulo diédrico sobre a curvatura superficial de poros em contato com “n” grãos, demonstrou-se que:<sup>66</sup>

- Um valor crítico de ângulo diédrico,  $\varphi_{\text{crit}}(n)$ , existe para  $n \geq 3$ , no qual a superfície do poro inicia-se planar.
- O valor  $\varphi_{\text{crit}}(n)$  aumenta com a variável “n”.
- Quando  $\varphi$  é menor que  $\varphi_{\text{crit}}$ , a superfície do poro começa a ficar côncava e produz condições para seu crescimento.
- Quando  $\varphi$  é maior que  $\varphi_{\text{crit}}$ , é previsível a contração do poro e até sua aniquilação.
- Quando  $\varphi$  é menor que  $\varphi_{\text{crit}}(n)$ , é previsível a contração de poros grandes e o crescimento de poros pequenos, com o conseqüente equilíbrio da porosidade quando  $\varphi < \varphi_{\text{crit}}(4)$ .<sup>66</sup>

#### 2.4.4.2. Efeito da sinterização sobre o crescimento dos grãos

A migração de contornos de grão tem sido objeto de muitos estudos e experimentos<sup>44,56,57,63,64</sup>. O progressivo crescimento dos grãos, ativado termicamente, é predominantemente decorrente de dois mecanismos de transporte de matéria: (1) quando o mecanismo responsável pelo transporte de matéria é evaporação e condensação e (2) quando ocorre por difusão superficial.<sup>67</sup>

À temperatura típica de sinterização, a maioria dos materiais exibem moderada a elevada velocidade de crescimento dos grãos. Quando a temperatura de sinterização aumenta, a velocidade de crescimento dos grãos tende a aumentar e é influenciada, ou até interrompida, devido a interações com defeitos presentes no

material como poros, inclusões e outras fases presentes. Esta interação faz com que a mobilidade experimental dos contornos de grão seja muito menor que os valores obtidos por metodologias de cálculo.<sup>51,68</sup>

O bloqueio do crescimento de um grão por um poro ocorre devido à diferença entre as velocidades de movimentação envolvidas, sendo que a pressão de movimentação exercida por um contorno de grão sobre um poro pode fazê-lo mover por difusão volumétrica ou superficial. A movimentação diferencial de poros e contornos de grão, resulta numa porosidade fechada internamente aos grãos, que não contribui com a densificação do sistema e pode conduzir a uma densificação substancialmente inferior à densidade teórica.<sup>51,54</sup>

O crescimento anormal dos grãos, que pode ocorrer tanto em sinterização em estado sólido como em sinterização na presença de fase líquida, geralmente é inibido até que os contornos de grão estejam separados dos poros, conduzindo a uma porosidade residual e a uma microestrutura heterogênea.<sup>51,68</sup>

O terceiro estágio da sinterização, que pode ocorrer de forma anormal e exagerada, é o processo pelo qual poucos grãos se coalescem e crescem pela aniquilação dos grãos menores e é freqüentemente observada em cerâmicas de SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em alguns casos, este fenômeno pode conduzir a um novo e completo ordenamento microestrutural. Este fenômeno ocorre quando a maioria dos grãos permanecem imóveis e somente alguns encontram-se cineticamente aptos a crescer. Uma vez que um grão cresce a ponto de adquirir um tamanho muitas vezes maior que seus vizinhos, a curvatura de seus lados aumenta e começa a crescer mais rapidamente que a dos grãos pequenos.<sup>54</sup>

#### **2.4.4.3. Efeito da sinterização sobre a densificação**

A interação de poros com os grãos em crescimento conduz ao bloqueio da movimentação dos contornos de grão e a possível transposição dos poros pelos

contornos em movimento. A transposição dos poros pelos contornos em movimento limita a densidade final do material submetido ao processo de sinterização, devido ao fato dos poros posicionados no interior dos grãos serem de difícil eliminação. Nestes casos é interessante a inibição do bloqueio do crescimento dos grãos pelos poros<sup>51,54</sup>. Para tal, deve-se considerar que poros grandes são imóveis nos primeiros estágios da sinterização, limitando o crescimento dos grãos, e que no estágio final da sinterização, os poros começam a diminuir em número e em tamanho devido ao rearranjo atômico, possibilitando sua migração simultânea com os contornos de grão. Desta forma, densidades elevadas dependem da taxa de contração dos poros e de uma elevada difusividade nos contornos de grão no estágio final da sinterização.<sup>51</sup>

Para os materiais cerâmicos, o efeito da temperatura é predominante na mobilidade dos poros e o estágio final da sinterização é um lento processo de arredondamento, coalescimento e eliminação de poros por mecanismos de difusão. Se os poros apresentam gases em seu interior, a solubilidade do gás na matriz cerâmica irá influenciar a taxa de eliminação dos poros, sendo preferível, por esta razão, a sinterização sob vácuo.<sup>51</sup>

Na maioria dos materiais, a distribuição do tamanho de partículas e seu fator de empacotamento determinam a distribuição do tamanho de poros no estágio final da sinterização. Após longos períodos de sinterização, a quantidade de poros diminui e o tamanho dos poros se altera, porém, a partir de um certo momento, a porosidade total tende a permanecer praticamente constante. Diferenças na curvatura dos contornos dos poros promoverão o crescimento dos poros grandes e a eliminação dos menores, ou menos estáveis.<sup>47,51,55</sup>

## 2.5. Acabamento Superficial

Os métodos de usinagem de materiais cerâmicos apresentam grande versatilidade. Estes métodos utilizam abrasivos fixos sobre componentes estruturais e são aplicados sobre as superfícies a serem acabadas de várias maneiras. O diamante é o abrasivo mais utilizado para materiais cerâmicos, sendo os abrasivos convencionais geralmente selecionados para operações de usinagem de cerâmicas não sinterizadas ou pré sinterizadas.<sup>11,16</sup>

O acabamento abrasivo superficial, dentre outras necessidades, é aplicado de modo a minimizar os pontos de tensão para a nucleação e propagação de trincas e, conseqüentemente, fratura dos componentes cerâmicos e para conferir a um dado produto as tolerâncias dimensionais necessárias<sup>11</sup>. Em adição, se a operação abrasiva ocorre na ausência de elevadas deformações elásticas, um bom acabamento superficial e complexas geometrias podem ser obtidas. Para tal, uma especial atenção deve ser dada aos parâmetros que podem ser agrupados em quatro categorias:<sup>16</sup>

- Ferramenta abrasiva.
- Material a ser trabalhado.
- Seleção do processo abrasivo.
- Adequações dos parâmetros operacionais.

A resistência a abrasão de um material cerâmico varia largamente com o tipo de material e condições de sinterização (tipo de processo utilizado e parâmetros considerados no processo).<sup>16</sup>

Em geral, os materiais cerâmicos apresentam dureza mais elevada que a maioria dos metais, implicando na menor deformação elástica durante o processamento abrasivo para uma mesma tensão de usinagem e, conseqüentemente, em uma maior precisão nas tolerâncias dimensionais.<sup>16</sup>

Diversos fatores influenciam a interação entre a ferramenta de abrasão e a superfície a ser usinada como o tipo de material a ser usinado, o tipo de material da ferramenta de abrasão, a intensidade do passo de abrasão, a velocidade de deslocamento da ferramenta de abrasão sobre a superfície a ser usinada e o modo de introdução dos componentes no processo de usinagem. A combinação destes fatores pode resultar na geração de uma nova superfície ou simplesmente um desbaste superficial brando.<sup>16</sup>

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo “MATERIAIS E MÉTODOS” apresenta os materiais utilizados assim como as informações referentes ao processamento cerâmico adotado nas atividades experimentais e às técnicas de caracterização da matéria prima, dos produtos intermediários e dos produtos finais. São apresentadas informações sobre os equipamentos utilizados, suas limitações e potencialidades, correlacionando-as com as possíveis interferências no comportamento dos materiais quando submetidos às etapas de processo e caracterização.

Considerando a diversidade de ensaios realizados nos produtos finais, foi necessária a produção de cinco tipos de corpos de provas com características dimensionais distintas, conforme apresentado na figura 3.1, sendo o processamento cerâmico adotado apresentado no diagrama de blocos de processo constante da figura 3.2.



Figura 3.1: Corpos de provas utilizados nos experimentos:(1) pastilhas tipo I, (2) pastilhas tipo II, (3) discos, (4) barras retangulares e (5) lâminas retangulares.

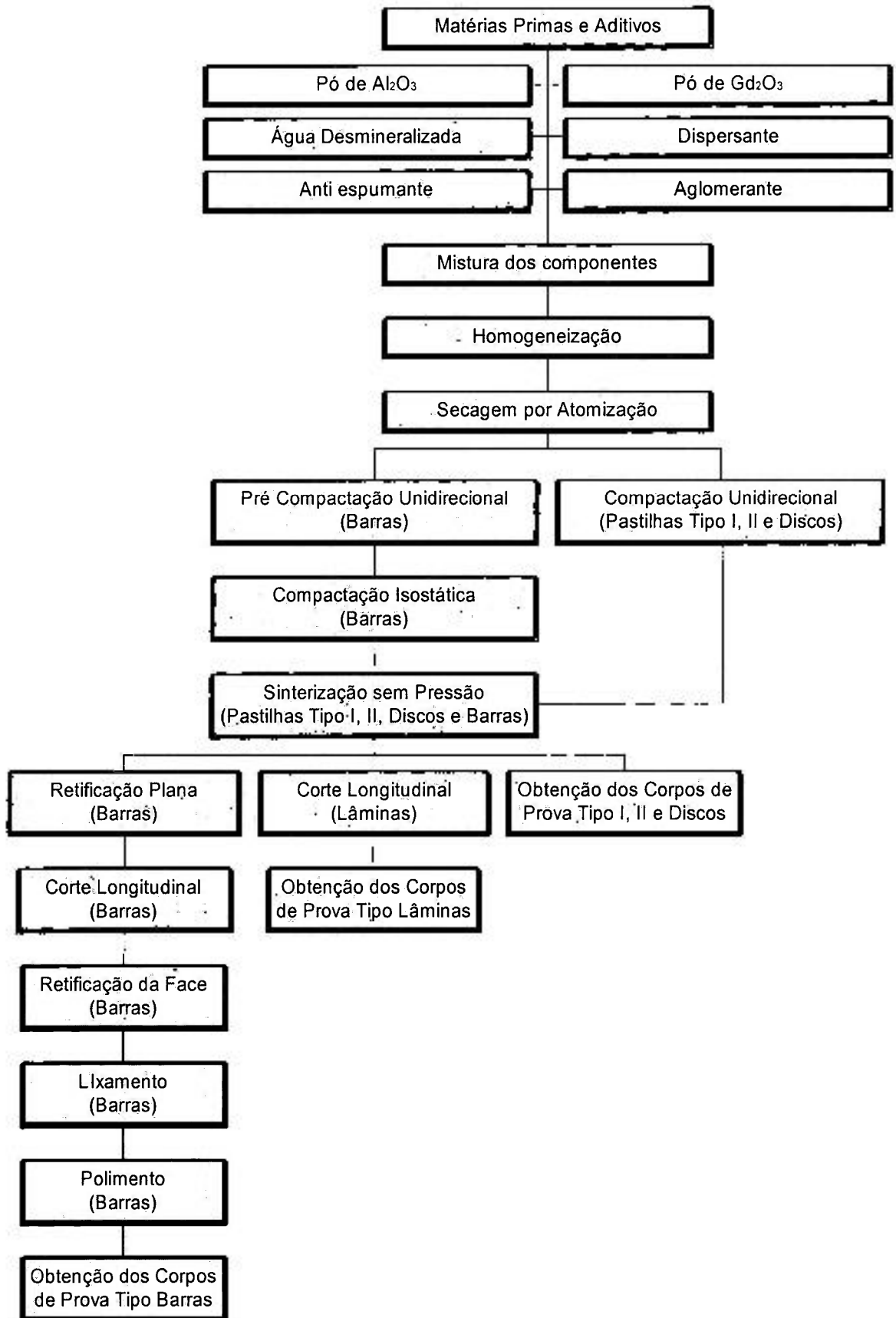


Figura 3.2: Diagrama de blocos do processamento cerâmico adotado nos experimentos.

Desta forma, para a caracterização física e química dos produtos sinterizados foram fabricados corpos de provas cilíndricos com diâmetro aproximado de 9mm e altura entre 7 e 8mm, denominados “Pastilhas tipo I”; para a caracterização térmica dos produtos sinterizados foram fabricados dois tipos de corpos de provas cilíndricos, sendo o primeiro com diâmetro aproximado de 4mm e altura entre 5 e 6mm, denominados “Pastilhas tipo II” e o segundo com diâmetro aproximado de 12mm e altura entre 1 e 2mm, denominados “Discos”; para a caracterização mecânica dos produtos sinterizados, foram fabricados dois tipos de corpos de provas retangulares com espessura entre 3 e 4mm e entre 1 e 2mm, ambas com largura aproximada de 4mm e comprimento médio de 48mm, denominados “Barras” e “Lâminas”, respectivamente.

### **3.1. Materiais Utilizados**

#### **3.1.1. Pós cerâmicos**

Na preparação dos corpos de provas utilizou-se um pó de alumina do tipo A1000 SG, 99,8% de pureza, adquirido junto à empresa americana ALCOA Industrial Chemicals Co., e um pó de gadolína do tipo G-0125, 99,9% de pureza, adquirido junto à empresa alemã SIGMA Aldrich Chemie GmbH.

#### **3.1.2. Aditivos**

Na etapa de preparo das barbotinas foram utilizados aditivos comerciais adquiridos no mercado nacional, a saber:

- Aglomerante: álcool polivinílico (PVA);

- Dispersante: substância a base de carbonato de sódio, denominada ICAPC;
- Anti espumante: substância denominada comercialmente por ORNY 20, cuja composição básica não foi revelada pelo fornecedor;
- Fase contínua: água desmineralizada produzida no Laboratório de Materiais Nucleares de ARAMAR.

## **3.2. Caracterização da Matéria Prima**

### **3.2.1. Determinação de impurezas nos pós cerâmicos**

As normas "Standard Specification for Nuclear-Grade Aluminium Oxide Powder"<sup>69</sup> e "Standard Specification for Nuclear-Grade Gadolinium Oxide (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Powder"<sup>70</sup> foram consideradas como referências técnicas para a caracterização dos pós de alumina e gadolína, respectivamente, sendo um resumo dos requisitos químicos constantes destas apresentado na tabela 3.1.

Adicionalmente aos requisitos constantes das normas, outras atividades de caracterização foram executadas objetivando a compatibilização da infra estrutura de processo existente às matérias primas utilizadas.

As determinações analíticas foram realizadas no espectrômetro de emissão atômica por plasma de acoplamento induzido (ICP-OES), marca Spectro e modelo Spectroflame, e no equipamento de fluorescência de raios X (FRX), marca Philips e modelo PW 1480.

A técnica ICP-OES baseia-se na formação de um plasma pela colisão entre moléculas da amostra e íons de Argônio em um campo magnético induzido por radiofrequência, possibilitando a análise quantitativa da maioria dos elementos químicos. Convencionalmente, a amostra deve ser previamente solubilizada e a

sensibilidade analítica permite a determinação de elementos com precisão de  $\mu\text{g/l}$  a  $\%(\text{w/w})$ .<sup>71,72</sup>

Tabela 3.1: Requisitos químicos constantes das normas ASTM C1031-90 e C888-90 para os pós de alumina e gadolína.<sup>69,70</sup>

Características de interesse para aplicações nucleares	Valores estabelecidos na ASTM C1031-90 para $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>36</sup>	Valores estabelecidos na ASTM C888-90 para $\text{Gd}_2\text{O}_3$ <sup>37</sup>
Silício	2,0% (máx.)	Não especificado
Ferro-Cromo-Níquel	0,6% (máx.)	Não especificado
Magnésio	1,0% (máx.)	Não especificado
Sódio	0,2% (máx.)	Não especificado
Cálcio	0,3% (máx.)	Não especificado
Háfnio	200 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Não especificado
Fluoretos	50 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Não especificado
Fluoretos	100 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo $\text{F} \leq 50 \mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	100 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (F e Cl)
Cloretos		Não especificado
Iodetos		
Brometos		
Gadolínio	100 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (F e Cl)
Samário	100 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	
Európio	100 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	
Térbio	Não especificado	
Itérbio	Não especificado	
Disprósio	200 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	
Boro	Não especificado	5 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
Carbono	Não especificado	500 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
Cádmio	Não especificado	25 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
Tório	Não especificado	30 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
Impurezas totais	200 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$	2000 $\mu\text{g/g}$ de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
Concentração de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ no pó	Não se aplica	99,8% em peso
Concentração isotópica	Não se aplica	<sup>155</sup> Gd: 14,9±1,0 <sup>157</sup> Gd: 15,7±1,0

A técnica FRX baseia-se na emissão de raios X, com comprimento de onda de 0,1 a 100 ângstrons, possibilitando a análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa da maioria dos elementos químicos. Neste caso, são utilizadas amostras sólidas na forma de discos compactados ou usinados e a sensibilidade analítica permite a determinação de elementos com precisão de centenas de  $\mu\text{g/g}$  a  $\%(\text{w/w})$ .<sup>72,73</sup>

As condições operacionais do ICP-OES foram as que seguem:

Freqüência da RF:	27,12 MHz
Potência Aplicada:	650 W
Fluxo do Gás Refrigerante:	7,5 L/min
Fluxo do Gás Auxiliar:	0,8 L/min
Introdução da Amostra:	1,6 mL/min
Altura de Observação:	9 mm
Comprimento de Onda:	385,958nm
Limite de Detecção:	0,250 $\mu\text{g/mL}$

As condições operacionais do FRX foram as que seguem:

Cristais:	Germânio (Cr e Fe), LiF (Ni) e INSB (Si)
Voltagem no Tubo de Raios X:	40kV (Cr, Fe, Si) e 50kV (Ni)
Corrente no Tubo de Raios X:	60mA (Cr, Fe), 50mA (Ni) e 75mA (Si)
Colimador:Grosso: Si e Fino:	Cr, Fe, Ni
Tempo de Leitura Individual:	120s
Detector:	FS (Fe, Ni ,Si) e FL (Cr)

### 3.2.2. Identificação das fases presentes

A identificação das fases presentes nos pós cerâmicos e nos produtos sinterizados foi realizada utilizando-se a técnica de difratometria de raios X. Esta

técnica baseia-se no princípio da excitação dos elétrons de um átomo em decorrência da incidência de um feixe de raios X, com uma dada frequência, conduzindo os elétrons a vibrarem na mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons, ao vibrarem, emitem raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os elétrons encontram-se regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente apresenta um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá uma interferência construtiva em certas direções e destrutivas em outras.<sup>74,75,76,77</sup>

Por este método, somente ocorrerá reflexão (interferência construtiva) se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . Da figura 3.3 tem-se que se o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $PO + OQ$  a mais que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos, ocorrerá uma interferência construtiva.<sup>74,75,76,77</sup>

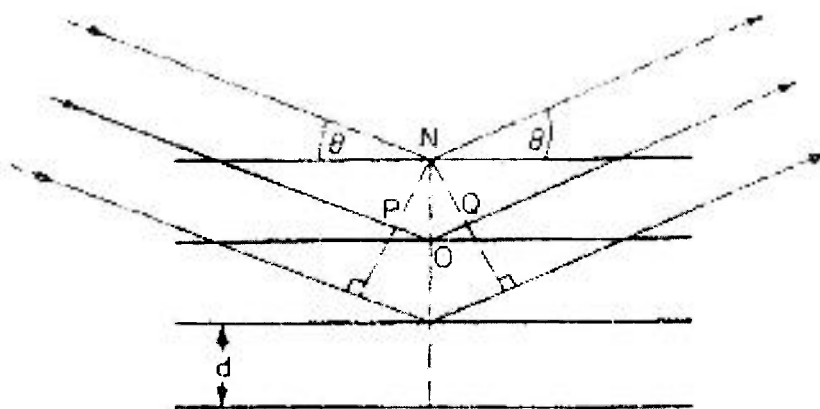


Figura 3.3: Difração de raios X por um cristal genérico indicando o conceito de interferência construtiva e subsidiando os conceitos de Bragg.<sup>77</sup>

A equação 3.1, resultante desta situação, é conhecida como lei de Bragg, os ângulos  $\theta$  indicados na figura são denominados de ângulos de Bragg e  $n$  é um número inteiro e positivo.<sup>74,75,76,77</sup>

$$PO = OQ = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Os métodos de difração de raios X utilizados para o estudo de monocristais e os utilizados para o estudo de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente. No primeiro caso (método de Laue), a radiação incidente é branca do espectro contínuo, contendo os diversos comprimentos de ondas e sendo fixo o ângulo de incidência. No segundo caso, denominado também como método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo  $\theta$  é variável.<sup>74,75,76,77</sup>

A monocromatização do feixe é realizada pelo posicionamento de lâminas finas de metais em seu caminho, de modo a atenuar a radiação branca monocromatizando-a de forma suficiente à maioria dos propósitos. Para obter-se somente a radiação  $K\alpha_1$ , incide-se o feixe em um cristal (quartzo, LiF ou mica), denominado monocromador, orientado de modo a refletir somente o comprimento de onda desejado. As radiações mais utilizadas em difração encontram-se na faixa de 0,5 a 0,3 ângstrons, ou seja, da ordem dos espaçamentos interplanares, para que possa ocorrer a interferência.<sup>74,75,76,77</sup>

Usualmente os tubos de raios X operam na faixa de 20 a 50kV, enquanto que os utilizados em radiografia industrial operam acima de 100kV.<sup>77</sup>

A identificação das fases presentes foi realizada em um equipamento Philips XPert, modelo PW1775. As análises qualitativas foram realizadas utilizando-se 40kV, 40mA, passo de  $0,05^\circ 2\theta$  a cada 5 segundos e um tubo de Cu  $K\alpha$ .

### 3.2.3. Caracterização física dos pós cerâmicos

A determinação da área de superfície específica dos pós cerâmicos, utilizando-se a técnica BET em um equipamento marca Ströhlein, modelo Areamat I, foi realizada em amostras com massa de 3,02g para o pó de alumina e 2,05g para o pó de gadolínia. Os pós foram amostrados a partir de lotes homogeneizados e secos ao

ar em uma estufa marca Fanen, modelo 320-SE, por duas horas a 150°C antes do início dos procedimentos analíticos.

A determinação da distribuição granulométrica e tamanho de partícula médio foi realizada por duas técnicas distintas com posterior comparação de resultados.<sup>78,79,80</sup>

- Técnica de sedimentação com contagem por raios X, em um granulômetro da marca Micromeritics, modelo Sedigraph 5000 ET.
- Técnica de difração de raios laser, em um granulômetro da marca Cilas, modelo 1064.

Na análise granulométrica da alumina pela técnica de sedimentação, utilizou-se uma amostra de 1g dispersa em uma solução contendo 0,0125g de hexameta fosfato de sódio e 15g de água desmineralizada e na técnica de difração utilizou-se 0,03g de amostra em 50mL de água desmineralizada como fluido de arraste.

Na análise granulométrica da gadolínia pela técnica de sedimentação, utilizou-se amostras contendo 0,1g dispersas em 50mL de n-butano como fluido de análise e na técnica de difração utilizou-se 0,05g de amostra dispersa em 50mL de água desmineralizada.

Para a realização das análises pela técnica de difração de raios laser, ambas as amostras foram dispersas por meio de ultra som. De modo a avaliar a eficiência deste agente dispersante físico, assim como o tempo de ultra som adequado a cada tipo de pó, foram realizados testes de dispersão. Na determinação do grau de dispersão atribuído à amostra pelo ultra som, foram estabelecidos diversos tempos de processamento com monitoração da amostra no granulômetro. Associou-se o grau de dispersão ao desvio padrão obtido no cálculo da média de cinco resultados de ensaio de tamanho de partícula médio.

A morfologia das partículas dos pós cerâmicos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Philips, modelo XL 30, utilizando-se elétrons secundários.

### **3.3. Preparação e Caracterização das Barbotinas.**

A preparação das barbotinas consistiu de duas etapas básicas: (1) dosagem dos componentes e (2) homogeneização dos componentes em via úmida. Na dosagem dos componentes, utilizou-se uma balança analítica, marca Marte e modelo AS 5000 C, para quantidades de materiais superiores a 300g e uma balança analítica marca Mettler Toledo modelo PG 503 para quantidades de materiais inferiores a 300g. Para a homogeneização dos componentes, as barbotinas foram processadas por 6 horas em um equipamento virador de potes, marca Gardelin, com duas prateleiras, utilizando-se um moinho de bolas marca NTK, com revestimento interno e bolas de alumina e com capacidade de 5 litros. Esta etapa do processamento foi realizada utilizando-se uma velocidade de 30 rpm, 3,6 kg de seixos, ou bolas, de 20 mm e 1,6 kg de seixos de 30 mm e pós de alumina pura e contendo 0,3%; 0,9%; 1,5%; 2,1%; 3,0%; 4,7% e 6,6% em mol de gadolína, que é a faixa de composição normalmente utilizada para venenos queimáveis.

O teor de cada aditivo foi determinado empiricamente com base no comportamento reológico de cada barbotina<sup>22,23,24,27</sup>. Para tal, os teores iniciais foram definidos adotando-se os valores utilizados para experimentos anteriores de alumina pura com posterior ajuste de processo com base no comportamento reológico e dados bibliográficos<sup>23,24,25,31</sup>. A composição inicialmente prevista para as barbotinas são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição e teores médios dos aditivos iniciais adotados para as barbotinas.

<b>COMPONENTE DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO</b>	<b>TEOR MÉDIO PREVISTO</b>
Pó de Alumina	Conforme teor da massa
Pó de Gadolína	Conforme teor da massa
Aglomerante	30g
Dispersante	2g
Antiespumante	2,5g
Água Desmineralizada	1000mL

As barbotinas foram submetidas a uma filtração em peneira com malha de 100 mesh com a finalidade de remover o aglomerante não dissolvido e eventuais materiais parcialmente secos aderidos ao moinho. Este procedimento se fez necessário para evitar o entupimento do bocal de atomização e minimizar a presença de macro porosidade nos produtos sinterizados.

A caracterização objetivou a quantificação das seguintes propriedades físicas: (1) viscosidade, determinadas em um viscosímetro marca Brookfield e modelo DV-II+, (2) densidade, determinadas em uma balança marca Mettler Toledo modelo AT 261 Delta Range e (3) pH, determinado em um instrumento marca Micronal e modelo B374.

### **3.4. Obtenção e Caracterização das Massas de Compactação**

As massas de compactação foram obtidas pela secagem das barbotinas por atomização ("Spray Dry") em um secador marca Niro Atomizer modelo Mobile Minor, tendo o ar como fluido atomizante. Os parâmetros de processo utilizados foram definidos com base nos conhecimentos adquiridos em processamentos anteriores e na literatura específica<sup>36,38</sup>, resultando na utilização de um bico de atomização tipo dois fluidos com mistura externa, uma temperatura de secagem de 380°C, vazão de fluido atomizante de 3,0Nm<sup>3</sup>/h e uma vazão de barbotina de 4L/min.

Durante a etapa de obtenção das massas de compactação, a densidade solta e escoabilidade, determinadas em um dispositivo padrão ASTM, foram utilizadas como parâmetros de controle do processo. O ensaio de escoabilidade foi realizado utilizando-se amostras de  $50 \pm 0,1$ g, que dispostas em um funil metálico com orifício de 1,5mm de diâmetro, fluíram para um copo metálico com volume útil de  $24,37 \pm 0,01$ mL em um determinado tempo. A amostra escoada para o copo metálico foi pesada, determinando-se a densidade aparente da massa de compactação.

A determinação do teor de umidade foi realizada por dois métodos, para posterior comparação: (1) titulação direta, realizada em um equipamento marca Karl Fisher e (2) termogravimetria e a determinação do teor de aglomerante foi realizada pelos métodos de termogravimetria e combustão direta.

A técnica de determinação de umidade por titulação direta baseia-se na titulação da água presente na amostra com uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol. Esta técnica permite a utilização de amostras sólidas granuladas e apresenta resultados com precisão de décimos de porcentagem.<sup>81,82</sup>

A determinação do teor de aglomerante e umidade por termogravimetria foi realizada em uma balança termogravimétrica, marca Netzsch e modelo STA 409. Esta técnica de determinação do teor de elementos voláteis baseia-se na perda de massa de uma amostra quando submetida a uma ativação térmica, conduzindo a amostra até o limite superior de temperatura na qual a reação desejada ocorre. Esta técnica permite a utilização de amostras sólidas granuladas e apresenta resultados com precisão de décimos de porcentagem.<sup>83</sup>

A determinação de aglomerante por combustão direta, realizada em um equipamento marca LECO, modelo CS-444, baseia-se na determinação dos teores de carbono e enxofre através da combustão e posterior medição dos gases liberados (dióxido de carbono e dióxido de enxofre) através de uma célula de infra vermelho. Neste caso, são utilizadas amostras sólidas (pós, fragmentos e aparas) e a sensibilidade analítica permite a determinação destes elementos com precisão de porcentagem em peso. Neste caso, o teor de aglomerante foi realizado

indiretamente pela quantificação do teor de carbono, antes e após a etapa de obtenção da massa de compactação, com posterior conversão estequiométrica da diferença de teor observada.<sup>84</sup>

A determinação da morfologia dos grânulos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL30, onde as imagens foram adquiridas utilizando-se elétrons secundários, uma tensão de 10kV e um aumento de 37 vezes. As amostras após dispersas nos porta amostras, foram recobertas com ouro.

O teor de gadolína das massas de compactação foi determinado por fluorescência de raios X com posterior conversão estequiométrica para o seu óxido. Este procedimento foi destinado à verificação do teor deste aditivo retido nas superfícies do moinho, das bolas e demais superfícies em contato com a barbotina. Adicionalmente, possíveis segregações da gadolína, material mais denso, podem ser identificadas pela comparação direta entre os teores de gadolína presentes no início e no final do processo de atomização.

### **3.5. Compactação dos Corpos de Provas**

A etapa de conformação dos corpos de provas foi precedida de um teste de compressibilidade de modo a identificar a pressão de compactação mais adequada e sua influência nas características dos produtos finais. O teste de compressibilidade foi realizado utilizando-se a massa de compactação de alumina sem adição de gadolína em uma prensa hidráulica automática de ação simples com matriz flutuante da marca Komage, modelo KHA30, compactando-se pastilhas do tipo I sob várias condições de pressão: 98; 147; 196; 223; 294; 343 e 392 MPa. As pastilhas foram sinterizadas à 1600°C para identificação da influência da densidade do compactado na densidade final dos corpos de provas.

Após o teste de compressibilidade, as pastilhas tipo I foram compactadas na prensa Komage, as pastilhas tipo II e os discos foram compactados em uma prensa automática de laboratório marca Farex, modelo PHR4C-06. Em ambos os casos, os corpos de provas foram submetidos a um processo de compactação uniaxial de ação simples e matriz flutuante sob uma pressão aproximada de 150MPa. As barras foram pré compactadas em uma prensa manual marca Farex, modelo PF25 e compactadas isostaticamente a 300MPa em uma prensa isostática marca NF - National Forge Co.

Durante a conformação dos corpos de provas, foram consideradas as características de densidade, resistência mecânica ao manuseio e presença de trincas e lascas como parâmetros de controle do processo. As densidades foram determinadas pelo método geométrico utilizando-se instrumentos metrológicos da marca MITUTOYO, a resistência ao manuseio foi avaliada pela manipulação vigorosa de corpos de provas escolhidos aleatoriamente durante o processo de compactação, sendo os corpos de provas manuseados e descartados devido à possibilidade de introdução de defeitos. A integridade física dos corpos de provas foi avaliada por estereoscopia óptica utilizando-se um estereoscópio marca Leica, modelo MZ6.

### **3.6. Sinterização dos Corpos de Provas**

Os corpos de provas foram sinterizados ao ar, em um forno resistivo com mufla de alumina e elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio (Kanthal Super 33) marca Lindberg, modelo 51644. As pastilhas tipo I, II e os discos foram sinterizados em quatro temperaturas distintas: 1380; 1480; 1580 e 1680°C enquanto que as barras foram sinterizadas a 1600°C.

As demais variáveis da etapa de sinterização foram ar como atmosfera de sinterização, taxas de aquecimento a 20°C/min., resfriamento a 10°C/min. e 60 minutos de patamar para as pastilhas e discos e 90 minutos de patamar para as barras.

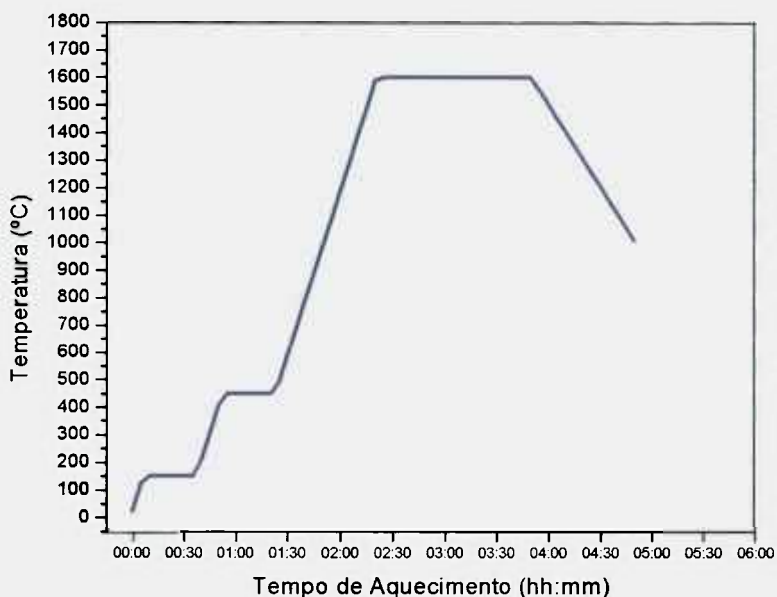


Figura 3.4: Ciclo térmico típico utilizado na sinterização dos corpos de provas.

O ciclo térmico apresentado na figura 3.4 foi utilizado na sinterização dos corpos de provas, variando-se a temperatura do terceiro patamar para as pastilhas e discos. Os dois patamares térmicos intermediários destinaram-se à redução dos teores de umidade e aglomerante, a 150°C e 450°C respectivamente.

### 3.7. Preparação dos Corpos de Provas para Ensaios Mecânicos

Os corpos de provas retangulares, destinados à realização do ensaio de flexão, foram submetidos a um processamento de retificação mecânica objetivando o atendimento aos requisitos dimensionais e de acabamento superficial necessários à realização do ensaio, conforme determinado na normatização específica<sup>85,86</sup>. As barras foram submetidas às operações de corte longitudinal (adequação

dimensional) em uma cortadeira automática marca Buehler, modelo Isomet Low Speed, retificação plana (ajuste às tolerâncias dimensionais, de paralelismo e perpendicularismo) em uma retífica tangencial programável marca Jones & Shitman, modelo 1400X, lixamento (eliminação de cantos vivos) e polimento (minimização da rugosidade superficial) em uma lixadeira/politriz automática Buehler modelo Ecomet-3.

A retificação plana foi realizada após o corte, utilizando-se rebolo diamantado. Os parâmetros e a seqüência operacional utilizados nos procedimentos de corte, lixamento e polimento foram os que seguem:

- Corte dos corpos de provas: realizado em uma cortadeira automática com disco de diamante de baixa concentração utilizando-se 500g de carga e 2500 rpm.
- Lixamento das amostras: realizado em uma politriz a 130 rpm. As amostras foram submetidas às lixas 220, 320, 400 e 600 seqüencialmente, sendo o tempo de lixamento definido por microscopia óptica até a eliminação das marcas do lixamento anterior.
- Polimento das amostras: realizado manualmente em uma politriz a 130 rpm. As amostras foram polidas com pasta de diamante com granulometrias de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  seqüencialmente, sendo o tempo de polimento definido por microscopia óptica até a eliminação das marcas do polimento anterior. As amostras foram movimentadas circularmente (rotação) e em torno do próprio eixo (translação) durante o polimento.

### 3.8. Caracterização Física dos Corpos de Provas Sinterizados

#### 3.8.1. Determinação da densidade

A densidade dos corpos de provas foi determinada após as etapas de compactação e de sinterização, sendo utilizada como característica de controle de processo e do produto. Utilizou-se o método geométrico para a determinação das densidades dos corpos de provas após a compactação e o método hidrostático, pela aplicação do princípio de Arquimedes<sup>87</sup>, para a determinação desta característica nos sinterizados.

No método geométrico de determinação da densidade, utilizou-se um micrômetro com precisão de três casas decimais da marca MITUTOYO para a medição da altura e diâmetro das pastilhas e a balança analítica PG 503 para a medição de suas massas. A densidade dos corpos compactados foram calculadas pela relação entre a massa e o volume da pastilha.

No método hidrostático, calculado pela equação 3.2<sup>87</sup>, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,1mg da marca Mettler Toledo para a pesagem a seco ( $m_s$ ), pesagem imersa ( $m_i$ ) e pesagem a úmido ( $m_u$ ). A pesagem a seco foi realizada após lavagem e secagem dos corpos de provas a 130°C por 4 horas em uma estufa Fanen 320-SE. A pesagem imersa foi realizada utilizando-se um dispositivo confeccionado em fio de aço inoxidável tipo AISI 304 com diâmetro de 0,3mm e a pesagem a úmido foi realizada após a pesagem imersa e após a retirada do excesso de água com lenço de papel.<sup>44</sup>

$$D = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (3.2)$$

Onde  $D$  é a densidade do corpo de prova e  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água na temperatura de ensaio.

A metodologia de cálculo das densidades teóricas das diversas composições analisadas, resultou nos valores constantes da tabela 3.3, sendo os resultados experimentais de densidade expressos no sistema de unidades CGS ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ou como valores relativos à sua densidade teórica (%D.T.).

Tabela 3.3: Valores de densidade teórica utilizados nos experimentos.

<b>PORCENTAGEM MOLAR DE GADOLÍNIA ADICIONADA À MASSA DE COMPACTAÇÃO (%mol)</b>	<b>PORCENTAGEM MOLAR DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO TEORICAMENTE FORMADO (%mol)</b>	<b>DENSIDADE TEÓRICA CALCULADA PELA REGRA DAS MISTURAS (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>
0,000	0,000	3,964
0,283	0,563	4,008
0,862	1,713	4,096
1,458	2,898	4,185
2,073	4,119	4,273
3,029	6,021	4,405
4,728	9,395	4,626
6,568	13,053	4,847

Nesta metodologia de cálculo, as densidades teóricas das diversas composições estudadas foram determinadas pela regra das misturas, equação 3.3, onde admite-se completa reação química entre os componentes da mistura e procede-se à média ponderada das densidades teóricas das fases presentes. Para tal, as seguintes densidades teóricas foram consideradas:<sup>10,88</sup>

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $3,964\text{g}/\text{cm}^3$
- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $7,407\text{g}/\text{cm}^3$
- $\text{GdAlO}_3$ :  $7,430\text{g}/\text{cm}^3$

$$\rho_m = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \rho_{\text{GdAlO}_3} \cdot \% \text{GdAlO}_3 \quad (3.3)$$

Onde  $\rho_m$  é a densidade teórica da mistura,  $\rho_{Al_2O_3}$  é a densidade teórica da fase alumina  $\alpha$ ,  $\rho_{GdAlO_3}$  é a densidade teórica da fase aluminato de gadolínio e % é a fração volumétrica prevista para a fase de interesse.

### 3.8.2. Determinação da porosidade

Para perfeita compreensão do presente procedimento experimental, define-se como porosidade aberta aquela que apresenta continuidade para o meio externo ao corpo de prova, porosidade fechada aquela que é isolada do meio externo pela fase sólida do corpo de prova e porosidade total aquela resultante da somatória da porosidade aberta e a fechada.<sup>20,21,87</sup>

A porcentagem em volume de poros abertos (%Pa) foi calculada pela equação 3.4, e a porcentagem em volume de fase sólida (%Fs) foi calculada pela equação 3.5, sendo a porcentagem em volume de poros fechados (%Pfc), equação 3.6, calculada pela relação entre as equações 3.4 e 3.5.<sup>87</sup>

$$\%Pa = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\%Fs = \frac{Ms \cdot \rho_{H_2O}}{\rho_{sólido} (Mu - Mi)} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\%Pfc = 100 - \%Fs - \%Pa \quad (3.6)$$

Onde  $\rho_{sólido}$  é a densidade teórica da fase sólida e  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água na temperatura de ensaio.

### 3.8.3. Determinação do tamanho de grão e quantificação de fases

Os corpos de provas utilizados na análise ceramográfica, pastilhas do tipo I, foram cortados longitudinalmente utilizando-se um disco diamantado de alta concentração rotacionando a uma velocidade de 2500r.p.m. e aplicando sobre o corpo de prova uma carga de corte de 500g.

As superfícies resultantes dos cortes foram submetidas às técnicas metalográficas convencionais<sup>89,90</sup>, consistindo de lixamento mecânico sucessivo utilizando-se lixas com granulometrias de 220, 320, 400 e 600mesh rotacionadas a uma velocidade de 130r.p.m. e aplicando sobre o corpo de prova uma carga de compressão manual. O tempo de lixamento em cada operação variou de acordo com a sensibilidade do operador, tendo-se como parâmetro de controle do procedimento a eliminação dos riscos superficiais gerados na etapa anterior. As superfícies lixadas foram polidas mecanicamente, utilizando-se pasta de diamante com granulometrias de 6, 3 e 1 $\mu$ m sobre feltro, sendo os parâmetros do procedimento similares aos utilizados na etapa de lixamento.

As superfícies polidas foram submetidas a ataque térmico<sup>91</sup> à temperatura de 1600°C por 60 minutos no forno Lindberg. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 20°C por minuto e o resfriamento a uma taxa de 10°C por minuto até 900°C, resfriando naturalmente após esta temperatura.

As superfícies atacadas termicamente foram recobertas com ouro em uma evaporadora automática marca Edwards, modelo AUTO 306, por um tempo de 75 segundos. A camada depositada não foi submetida a procedimentos metrológicos para a determinação de sua espessura.

As imagens foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL30. Para a determinação do tamanho de grão médio utilizou-se elétrons secundários e para as imagens destinadas à quantificação da fase aluminato de gadolínio utilizou-se elétrons retroespalhados<sup>77,92,93,94</sup>. Os

parâmetros utilizados para a aquisição das imagens variaram significativamente de amostra para amostra, exceto os aumentos que foram mantidos em 1500 e 3200X para todas as amostras e objetivos. As imagens obtidas por elétrons retroespalhados foram analisadas imediatamente após sua aquisição no programa de análise de imagens do próprio equipamento. As imagens obtidas por elétrons secundários foram impressas em folha tamanho padrão A4 e analisadas no sistema de análise de imagem marca Leco, modelo 2001. Neste procedimento, os contornos de grão foram salientados com caneta preta e as impressões foram digitalizadas para análise, onde procedeu-se inicialmente à medição da barra de aumento com o objetivo de definir o fator de conversão a ser adotado. O processamento dos dados no programa do analisador de imagens é realizado pela medida direta do tamanho dos grãos, de acordo com a norma ASTM E-112, e pelo cálculo da média aritmética dos dados coletados de um campo visual estabelecido pelo aumento da imagem adquirida pelo sistema óptico<sup>95,96</sup>. Os dados experimentais foram convertidos à escala real utilizando-se o fator de escala pertinente no programa Microsoft Excel e foram processados graficamente no programa Microcal Origin.

### **3.9. Caracterização Química dos Corpos de Provas Sinterizados**

#### **3.9.1. Determinação de impurezas**

A caracterização química dos sinterizados foi realizada utilizando-se as mesmas técnicas analíticas e condições operacionais apresentadas no item 3.2.1, isto é Fluorescência de raios X (FRX) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES).

A inexistência de referências bibliográficas disponíveis referentes à composição química de componentes pertencentes a este sistema cerâmico não permite uma análise comparativa face a um padrão ou referência, mas sim uma análise relativa

onde pode-se avaliar eventual contaminação dos produtos durante o processo de fabricação pela comparação entre as características químicas dos sinterizados e dos pós que os geraram.

### 3.10. Caracterização Mecânicas dos Corpos de Provas Sinterizados

#### 3.10.1. Determinação da dureza

A dureza ( $H$ ) tem sido definida como a resistência da superfície de um material à penetração de um objeto contundente, sob o efeito de uma força externa concentrada ( $P$ ), em uma área restrita do material analisado, derivada das características dimensionais da indentação ( $d$ ). Os diferentes testes de impressão (Vickers, Knoop, Tukon, Rockwell) são baseados na relação entre dureza e a carga requerida para a produção de uma indentação definida. Os métodos diferem na forma do penetrador e na carga aplicada (Ludwik, Smith e Sandland, Brinel, Knoop, Peters e Emerson).<sup>97,98,99</sup>

No presente trabalho, foi utilizado o ensaio de medição de dureza por impressão Vickers, que é representado pela equação 3.7, onde  $H$  é a dureza Vickers,  $n$  é 2 para determinações de macrodurezas e varia de 1,7 a 2,5 para determinações de microdurezas. O fator  $k$  relata o comprimento da diagonal de penetração para a área de indentação e tem valor aproximado de 1,8544 para a indentação Vickers.

$$H = \frac{kP}{d^n} \quad (3.7)$$

Uma distinção é feita entre a macrodureza e a microdureza pela carga de ensaio. Na macrodureza, o indentador necessita de 10 a 20 kilogramas de carga e a indentação diagonal usualmente engloba vários cristais e na microdureza o

indentador pode ser aplicada em um único cristal, ou grão, e geralmente necessita de cargas entre 5 a 100g.<sup>97,98</sup>

A tabela 3.4 apresenta alguns valores de dureza Vickers para alumina policristalina para comparação com os valores obtidos neste trabalho. Salienta-se a possibilidade de ocorrência de grandes diferenças entre os valores experimentais e os valores constantes da tabela 3.4, devido ao fato de, teoricamente, a dureza de um material poder diminuir com o aumento da temperatura ou variar em função de sua composição química e características microestruturais.<sup>97,98</sup>

Tabela 3.4: Valores bibliográficos para a dureza em alumina policristalina.

CORPO DE PROVA (tipo e características)	DUREZA VICKERS (conforme indicado)	REFERÊNCIA (autor e ref. Bibliográfica)
$\alpha$ alumina policristalina	29,4GPa	Knoop et al. <sup>18</sup>
$\alpha$ alumina policristalina	20,1GPa	Thibault e Nyquist <sup>18</sup>
Alumina-cromia	10 a 20% superior que a alumina pura	Bradt <sup>11</sup>

Os corpos de provas, após o processamento ceramográfico, foram submetidos ao ensaio sob diversas cargas de ensaio, 1, 3, 5 e 10kgf em dois equipamentos distintos, um Wolpert Testor-2 com carga máxima de 10kgf e um Vickers hardness Tester LV-700AT com carga máxima de 30kgf. Estas cargas foram variadas de modo a identificar a carga crítica, faixa de carga para a qual os resultados de dureza permanecessem constantes. O tempo de aplicação das cargas foi de 15 segundos.

### 3.10.2. Determinação da resistência a flexão

Os testes mais utilizados para determinação do limite de resistência à flexão em materiais cerâmicos encontram-se padronizados nas normas MIL STD 1942 (MR)<sup>85</sup> e ASTM C 328-56<sup>86</sup>. Em ambas as normas, o teste de flexão pode ser

realizado utilizando-se duas configurações de teste, denominadas teste de flexão em três pontos e quatro pontos, conforme indicado na figura 3.5, e em três configurações dimensionais de corpos de provas. Estas denominações das configurações dos testes estão associadas ao número de pontos de aplicação de força e ao número de apoios responsáveis pela reação normal.<sup>15,85,86</sup>

Existem detalhes que devem ser considerados para a obtenção de resultados precisos no desenvolvimento dos ensaios de flexão, a saber:<sup>15</sup>

- A flexão cria um gradiente de tensão no corpo de prova e somente um pequeno volume é submetido à tensão máxima de flexão.
- Desalinhamentos e pequenos desvios de procedimento podem afetar sensivelmente os resultados do teste. Uma cuidadosa retificação das arestas deve ser realizada objetivando adequações geométricas como paralelismo e perpendicularismo dos corpos de provas.
- Os corpos de provas são muito sensíveis aos defeitos nos vértices e nas superfícies trabalhadas mecanicamente. A remoção dos vértices a 90° e o polimento superficial do corpo de prova são essenciais ao desenvolvimento do teste.

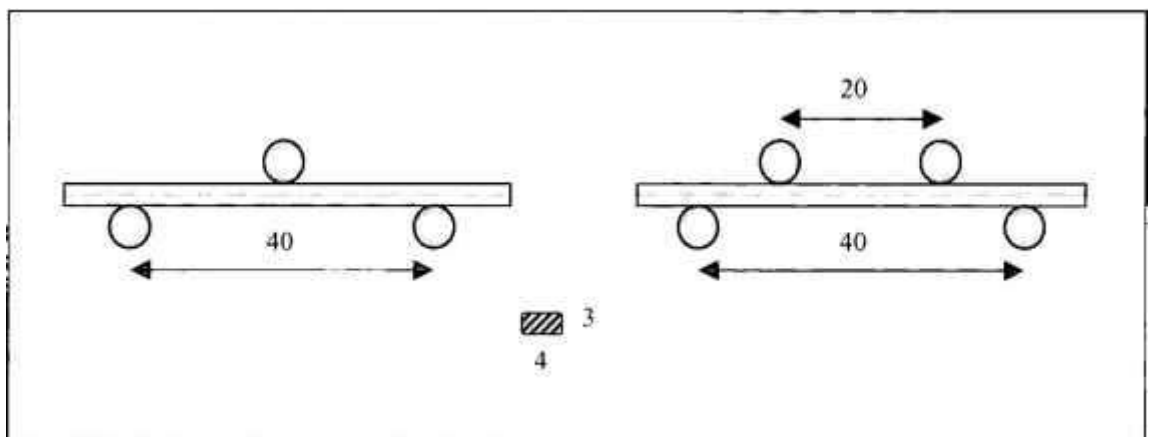


Figura 3.5: Configurações de ensaios de flexão utilizando três e quatro pontos, padronizada conforme normas MIL STD 1942<sup>85</sup> (MR) e ASTM C328-56<sup>86</sup>, sendo as dimensões apresentadas em milímetros.

Os testes de flexão não necessitam seguir rigorosamente as características dimensionais dos corpos de provas padronizadas nas normas citadas. Em muitos casos, existe o interesse na determinação do limite de resistência a flexão de um componente com suas características de fabricação, onde os desvios nas tolerâncias dimensionais, a rugosidade superficial bruta e possíveis distorções dimensionais, decorrentes do processo de sinterização, influenciarão no comportamento real deste componente. Nestes casos, devem ser desenvolvidas as equações específicas para o cálculo da tensão de flexão.<sup>85</sup>

Atualmente, as máquinas universais de ensaios mecânicos contam com controladores lógicos programáveis e com programas de processamento de dados experimentais, que coletam e processam os dados, emitindo de forma gráfica ou em planilhas os resultados finais do experimento. Estes programas utilizam o conceito geral de cálculo da tensão de flexão dado pelas equações normatizadas 3.8, flexão em três pontos, e 3.9, flexão em quatro pontos:<sup>15,85,86</sup>

$$S = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (3.8)^{85,86}$$

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.9)^{85,86}$$

Onde  $S$  é a tensão de flexão,  $P$  é a carga de ruptura,  $L$  é a distância entre apoios,  $b$  e  $d$  são a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente.

As dimensões dos corpos de provas, ensaiados pelo método de três pontos, permaneceram próximas à condição B das normas de referência, abaixo apresentada:<sup>85,86</sup>

- Largura:  $4,00 \pm 0,03\text{mm}$
- Espessura:  $3,00 \pm 0,03\text{mm}$
- Comprimento:  $45\text{mm}$

A remoção de material na operação de retífica não excedeu a 0,025mm por passo, o rebolo desbastou a amostra no sentido longitudinal, a quebra dos cantos vivos foram polidas assim como as superfícies sujeitas aos esforços, a velocidade de aproximação do cabeçote superior da máquina de ensaios foi calculado conforme a equação 3.10, onde  $\dot{\phi}$  é a velocidade de avanço,  $d$  é a espessura da amostra,  $s$  é a área da seção transversal da amostra e  $L$  é a distância entre os suportes.<sup>85,86</sup>

$$\dot{\phi} = \frac{6ds}{L^2} \quad (3.10)$$

### 3.10.3. Determinação do módulo elástico

A determinação da propriedade elástica de um material é uma importante etapa no estudo do comportamento mecânico. A uma dada tensão, a energia gerada é controlada pelo valor da constante elástica, que determina a tensão que o material irá resistir.<sup>15,98</sup>

A anisotropia da constante elástica pode ocorrer em cerâmicas policristalinas com orientação preferencial e ocorre algumas vezes em cerâmica prensadas a quente. A anisotropia ocorre com freqüência em monocristais e compósitos com fibras orientadas. A alumina policristalina é anisotrópica em escala microscópica, porém apresenta um comportamento isotrópico macroscopicamente.<sup>15,98</sup>

O potencial interatômico de um material influencia os valores de constante elástica e sua dependência com a temperatura, porém a microestrutura do material também apresenta influência.<sup>11,15,98</sup>

Considerando-se um corpo sujeito a um único componente de tensão ( $\sigma_{xx}$ ), a lei de Hooke define a proporcionalidade do estado elástico com a tensão aplicada. O

componente de tensão resultante, para uma elasticidade isotrópica será dado pela básica equação 3.11.<sup>11,98</sup>

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} \quad (3.11)$$

Onde:  $E$  é o módulo de elasticidade e  $\varepsilon_{xx}$  é a componente da deformação elástica resultante da tensão  $\sigma_{xx}$ .<sup>98</sup>

A equação 3.12, representa o comportamento elástico de um corpo cerâmico em função de sua porosidade. Esta equação é aplicável para um corpo isotrópico e homogêneo, contendo um grande número de poros esféricos, isolados e distribuídos aleatoriamente.<sup>11,15,98</sup>

$$E/E_0 = e^{-bP} \quad (3.12)$$

Onde:  $E$  é o Módulo de elasticidade para o corpo poroso,  $E_0$  é o Módulo de elasticidade para o corpo teoricamente denso,  $e$  (2,71828) é o logaritmo neperiano,  $b$  é uma constante empírica e  $P$  é a fração volumétrica de poros.<sup>11,98</sup>

Knudsen<sup>Apud ref [11]</sup> foi o primeiro a demonstrar a equação 3.11, sendo possível uma aproximação muito boa com os dados experimentais de alumina com porosidade entre zero e 40%. Seus dados consideraram um  $E_0$  equivalente a 410,2GN/m<sup>2</sup> e uma constante empírica,  $b$ , de 3,95.

O Módulo de Elasticidade foi determinado pela quantificação da deflexão decorrente da aplicação de várias cargas dentro do limite elástico dos corpos de provas, de acordo com a expressão 3.13.<sup>98</sup>

$$E = \frac{PL^3}{48\delta I} \quad (3.13)$$

Onde:  $E$  é o Módulo de Elasticidade,  $P$  é a carga aplicada,  $L$  é a distância entre os suportes da amostra,  $\delta$  é a deflexão e  $I$  é o momento de Inércia da seção transversal da amostra.

Os corpos de provas foram ensaiados em um analisador dinâmico mecânico marca Netzsch, modelo DMA 242. Nestes experimentos foram utilizados dois corpos de provas por composição química, ensaiados com uma amplitude de  $15\mu\text{m}$ , força estática de  $3,47\text{N}$ , força dinâmica de  $3,08\text{N}$ , sob monitoração da temperatura ambiente.

Os dados foram processados utilizando-se a equação 3.14, onde  $L$  é o comprimento da amostra,  $b$  é a largura da amostra,  $h$  é a espessura da amostra,  $F$  é a força dinâmica e  $a$  é a amplitude utilizadas nos experimentos.<sup>98</sup>

$$E = \frac{L^3}{4bh^3} \frac{F}{a} \quad (3.14)$$

Os resultados experimentais foram comparados com a equação 3.15, definida empiricamente, que correlaciona o módulo elástico com a fração volumétrica de poros para corpos de provas de alumina pura policristalina, onde:  $E$  é o módulo elástico para a alumina policristalina ( $\times 10^6$  psi) e  $P$  é a fração volumétrica de poros (%).<sup>11</sup>

$$E_{\text{policristalina}} = 59,49 \cdot 10^6 e^{-3,95P} \quad (3.15)$$

A tabela 3.5 apresenta os valores do módulo elástico da alumina policristalina, obtidos na literatura, para comparação com os valores experimentais.

Tabela 3.5: Valores de referência para o módulo elástico da alumina policristalina.

CONDIÇÃO DA AMOSTRA (DESCRIÇÃO)	TEMPERATURA DO ENSAIO (°C)	DENSIDADE (%D.T.)	MÓDULO ELÁSTICO (GPa)	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA
Alumina policristalina comercial	25	94	277	11
Alumina policristalina comercial	25	85	220	11

### 3.11. Caracterização Térmica dos Corpos Sinterizados

Para o entendimento do comportamento de materiais cerâmicos sob elevadas temperaturas, deve-se considerar como e porque estes materiais respondem ao aumento de temperatura. As propriedades térmicas mais importantes são a condutividade e a expansão térmica que, associadas às propriedades mecânicas e às características microestruturais, permitem a avaliação técnica de componentes estruturais.<sup>33</sup>

#### 3.11.1. Determinação do coeficiente de expansão térmica linear

O volume específico de qualquer cristal aumenta com a temperatura e os cristais tornam-se mais simétricos nestas condições. O aumento de volume com a temperatura é determinado principalmente pelo aumento da amplitude das vibrações atômicas em torno de uma posição média. A repulsão entre os átomos altera-se mais rapidamente com a separação atômica do que a atração, resultando em um balanço energético assimétrico.<sup>33,100</sup>

Termodinamicamente, a energia do sistema aumenta, porém a entropia diminui. As alterações volumétricas decorrentes da vibração atômica estão fortemente associadas ao aumento da energia interna do sistema. Conseqüentemente, as alterações no coeficiente de expansão térmica,  $\alpha = dv/vdT$ , com a temperatura é simultâneo às alterações na capacidade térmica. Os coeficientes de expansão térmicas aumentam rapidamente a baixas temperaturas e permanecem constantes próximos à temperatura característica de Debye,  $\theta_D$ . Normalmente existe um aumento continuado próximo a esta temperatura, resultante da formação de defeitos Frenkel ou Schottky. A concentração destes defeitos pode ser diretamente correlacionada com o comportamento expansivo.<sup>33,100</sup>

Uma importante conseqüência prática da dependência da temperatura no coeficiente de expansão térmica é que, para muitos óxidos, é incorreto a utilização de dados de coeficientes de expansão térmica para a temperatura ambiente, sendo o mais comum a utilização de tabelas que apresentam os coeficientes de expansão térmica para uma larga faixa de temperatura.<sup>33</sup>

Considerando a inexistência de dados na literatura sobre a expansão térmica de compostos pertencentes ao compósito alumina-gadolinia, os resultados experimentais serão comparados com os valores obtidos na literatura para a alumina pura. Desta forma, o coeficiente de expansão térmica linear da alumina, no intervalo de temperatura entre 0 e 1000°C, é  $8,8 \text{ in/in}^\circ\text{C} \times 10^6$ .<sup>33</sup>

O coeficiente de expansão térmica linear dos corpos de provas foram determinados pela técnica de dilatometria com aquecimento ao ar até 1600°C em um dilatômetro marca Netzsch, modelo 402 E/7. Para a realização destes experimentos foram utilizadas pastilhas do tipo II, sinterizadas a 1380 e 1680°C.

### 3.11.2. Determinação da difusividade térmica

Os mecanismos de condução de calor em um sólido podem coexistir simultaneamente, entretanto, dependendo do tipo de material e da temperatura em que esse material se encontra, um ou outro mecanismo de condução pode predominar<sup>20,101,102</sup>. A condução do calor em um sólido ocorre por três mecanismos:<sup>20,102,103</sup>

- Condução por elétrons
- Condução por fônons
- Condução por fótons

A condução por elétrons é o mecanismo predominante nos materiais que apresentam elétrons livres, como os metais; a condução por fônons é predominante nos materiais dielétricos; e a condução por fótons torna-se importante nos sólidos dielétricos à medida que a temperatura aumenta, tornando o caminho médio do fóton apreciável.<sup>20,102,103</sup>

A difusividade térmica ( $\alpha$ ) é expressa em  $\text{m}^2/\text{s}$  e está associada à condutividade térmica ( $k$ ), expressa em  $\text{W}/\text{mK}$ , à densidade ( $\rho$ ), expressa em  $\text{kg}/\text{m}^3$ , e ao calor específico ( $c$ ), expresso em  $\text{J}/\text{kgK}$ , conforme apresentado na equação 3.16.<sup>20,102</sup>

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (3.16)$$

A difusividade térmica da alumina foi determinada pela técnica de pulso de laser, com aquecimento sob vácuo até a temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ , em um difusímetro marca Holometrix, modelo Thermaflash 2200. Para a realização destes ensaios foram utilizados corpos de provas tipo discos, sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$ .

O método de determinação da difusividade térmica por pulso de laser consiste na submissão da amostra a um fluxo de calor transiente com a determinação pontual da difusividade térmica nas diversas temperaturas desejadas e pré estabelecidas no programa do equipamento. Durante o ensaio, um pulso de laser de alta energia é incidido sobre a superfície de uma amostra estabilizada termicamente e a variação de temperatura na amostra é monitorada.<sup>20,102</sup>

### 3.11.3. Determinação da energia de ativação do processo de sinterização

O ensaio para determinação da energia de ativação no compósito alumina-gadolínia, assim como a determinação do mecanismo de difusão predominante, foi realizado no Risoe National Laboratory, Dinamarca. Este experimento foi patrocinado por uma bolsa de fomento tecnológico do programa RHAE, sendo a referência bibliográfica nº 60 uma síntese do programa do bolsista. Os pós de alumina e gadolínia foram homogeneizados individualmente e quarteados para a retirada das amostras utilizadas na realização dos experimentos.

Neste programa, as massas de compactação foram preparadas a partir de suspensões dos pós com álcool etílico PA e 5% em massa de solução de ligante comercial (MOBIL CER Q), que foram homogeneizadas com o auxílio de bolas de zircônia por 3 horas. As suspensões foram então secas em estufa a 60°C por 12 horas. Após secagem as massas de compactação foram desaglomeradas e peneiradas em peneira com malha de 300µm de abertura. A compactação foi realizada em prensa uniaxial utilizando-se uma matriz de 30 x 6,8mm, sob pressão de 147MPa.<sup>60</sup>

Objetivando a comparação entre a técnica SID<sup>58,59,60</sup> (“stepwise isothermal dilatometry”) com a convencional, as amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,5%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram ensaiadas segundo ambos os métodos, em taxas de aquecimento de 5°C/min até 1500°C. Os limites programados para a dilatométrica em modo SID foram 0,5µm/min de limite inferior, restabelecimento do aquecimento, e 2 µm/min de limite

superior, estabelecimento da isoterma. A taxa de aquecimento entre isotermas foi de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a duração do patamar final a  $1500^{\circ}\text{C}$  foi fixada em 1 hora.<sup>60</sup>

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

O capítulo “RESULTADOS E DISCUSSÃO” apresenta os resultados experimentais obtidos no processamento cerâmico utilizado e na caracterização da matéria prima, dos produtos intermediários e dos produtos finais. São apresentados dados experimentais, correlacionando-os com as variáveis de processo e com as características determinadas em etapas anteriores, que venham a influenciar o valor do dado obtido.

As atividades experimentais foram executadas em quatro instituições de pesquisas, a saber:

- Centro Experimental ARAMAR - ARAMAR, Iperó.
- Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP, São Paulo.
- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo.
- Risoe National Laboratory - RNL, Dinamarca.

Em ARAMAR foram realizadas a maioria das atividades experimentais exceto as atividades de conformação dos corpos de provas tipo barras, os ensaios de determinação de módulo elástico e o ensaio de resistência a flexão, realizadas no IPEN, o ensaio dilatométrico para determinação da energia de ativação e a identificação dos mecanismos de transporte de massa predominantes na sinterização, realizado no RNL, e a primeira etapa do ensaio de determinação de dureza, realizado no CTMSP II.

Para perfeita compreensão dos resultados experimentais, estes foram tratados estatisticamente de acordo com os conceitos apresentados por Box<sup>104</sup>. Objetivando melhor compreensão das influências e dependências discutidas neste capítulo, a

tabela 4.1 apresenta a correlação existente entre a porcentagem molar e porcentagem em peso de gadolína adicionada às massas de compactação e a porcentagem molar de aluminato de gadolínio formado na etapa de sinterização dos corpos de provas.

Tabela 4.1: Correlação entre porcentagem molar e em peso de gadolína e porcentagem molar de aluminato de gadolínio.

TEOR DE GADOLÍNIA (%mol Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	TEOR DE GADOLÍNIA (% peso Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	TEOR DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO (%mol GdAlO <sub>3</sub> )
0,3	1,0	0,6
0,9	3,0	1,7
1,5	5,0	2,9
2,1	7,0	4,1
3,0	10,0	6,0
4,7	15,0	9,4
6,6	20,0	13,1

#### 4.1. Caracterização da Matéria Prima

##### 4.1.1. Caracterização química

Os resultados analíticos obtidos para o pó de alumina, apresentados na tabela 4.2, revelaram compatibilidade do pó utilizado com os requisitos químicos constantes da especificação ASTM C1031-90<sup>69</sup>, exceto para o elemento sódio.

Tabela 4.2: Impurezas presentes no pó de alumina

<b>Elemento</b>	<b>Teor Especificado</b>	<b>Teor Encontrado</b>
Silício	2,0% <sub>w/w</sub>	0,25% <sub>w/w</sub>
Ferro-Cromo-Níquel	0,6% <sub>w/w</sub>	0,004% <sub>w/w</sub>
Magnésio	1,0% <sub>w/w</sub>	0,53% <sub>w/w</sub>
Sódio	0,2% <sub>w/w</sub>	0,28% <sub>w/w</sub>
Cálcio	0,3% <sub>w/w</sub>	0,06% <sub>w/w</sub>
Háfnio	200µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Fluoretos	50µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Fluoretos-Cloretos -Brometos-Iodetos	100µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Gadolínio	100µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Samário	100µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Európio	100µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Disprósio	200µg/g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>não realizado</i>
Cádmio	<i>não especificado</i>	0,0005% <sub>w/w</sub>
Cobalto	<i>não especificado</i>	0,0993% <sub>w/w</sub>
Cobre	<i>não especificado</i>	0,0038% <sub>w/w</sub>
Manganês	<i>não especificado</i>	0,0001% <sub>w/w</sub>
Zinco	<i>não especificado</i>	0,0009% <sub>w/w</sub>
Arsênio	<i>não especificado</i>	0,0235% <sub>w/w</sub>
Chumbo	<i>não especificado</i>	0,0177% <sub>w/w</sub>
Molibdênio	<i>não especificado</i>	0,0410% <sub>w/w</sub>
Total de Impurezas	4,0% <sub>w/w</sub>	1,52% <sub>w/w</sub>

Da mesma forma, os resultados analíticos obtidos para o pó de gadolína, apresentados na tabela 4.3, revelaram compatibilidade do pó utilizado com os requisitos químicos constantes da especificação ASTM C888-90<sup>70</sup>, exceto para a somatória dos teores dos elementos európio (27,69µg/g), samário (378,24µg/g), térbio (253,07µg/g), itérbio (314,52µg/g) e disprósio (121,49µg/g).

Tabela 4.3: Impurezas presentes no pó de gadolína.

Elemento	Teor Especificado	Teor Encontrado
Boro	5 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< l. d.
Cádmio	25 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tório	30 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	não realizado
Fluoretos-Cloretos	100 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	não realizado
Európio- Samário-Térbio- Itérbio-Disprósio	1000 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1095 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Carbono	500 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Total de Impurezas	2000 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1131 $\mu$ g/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Nota: l.d. é o limite de detecção da técnica analítica utilizada.*

#### 4.1.2. Determinação das fases presentes nos pós cerâmicos

A análise do difratograma do pó de alumina, apresentado na figura 4.1, revelou a presença da fase  $\alpha$  alumina, não sendo identificadas outras fases. Analogamente, somente foi identificada a fase gadolína cúbica no pó de gadolína, sendo o seu difratograma apresentado na figura 4.2.

A análise dos difratogramas indica certa adequação aos resultados de análise química, pois as impurezas presentes e detectadas encontram-se muito abaixo do limite de detecção da técnica de difratometria por raios x. Adicionalmente, as fases identificadas estão compatíveis com os dados de literatura para este sistema cerâmico.<sup>3,8,14</sup>

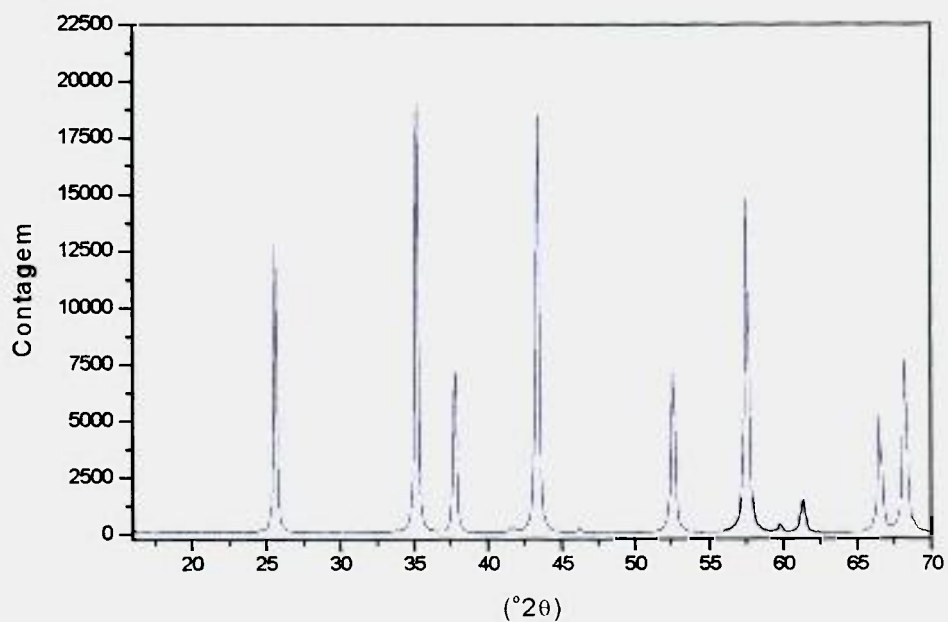


Figura 4.1: Espectro de difração de raios X do pó de alumina A1000 utilizado como matéria prima nos experimentos, onde todos os picos foram identificados como alumina.

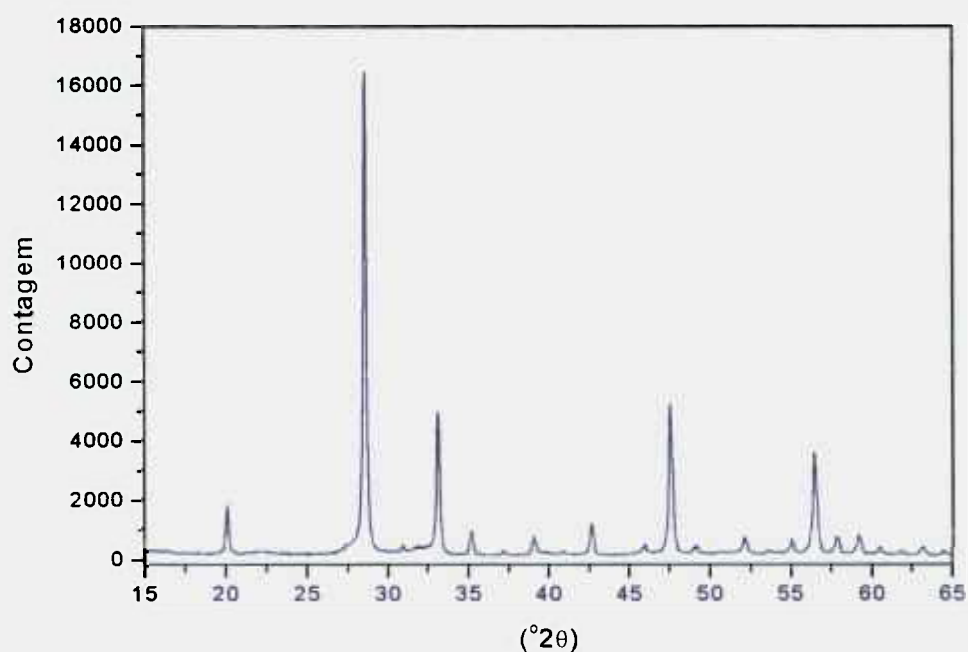


Figura 4.2: Espectro de difração de raios X do pó de gadolína G-0125 utilizado como matéria prima nos experimentos, onde todos os picos foram identificados como gadolína.

### 4.1.3. Caracterização Física dos Pós Cerâmicos

#### 4.1.3.1. Determinação do tamanho de partícula médio

Nos ensaios para determinação do tamanho de partícula médio dos pós, pela técnica de difração de raios laser em via úmida, foram obtidos os valores de  $0,65\mu\text{m}$  e  $2,10\mu\text{m}$  para a alumina e para a gadolína, respectivamente. Os resultados experimentais são apresentados nas figuras 4.3 e 4.4,

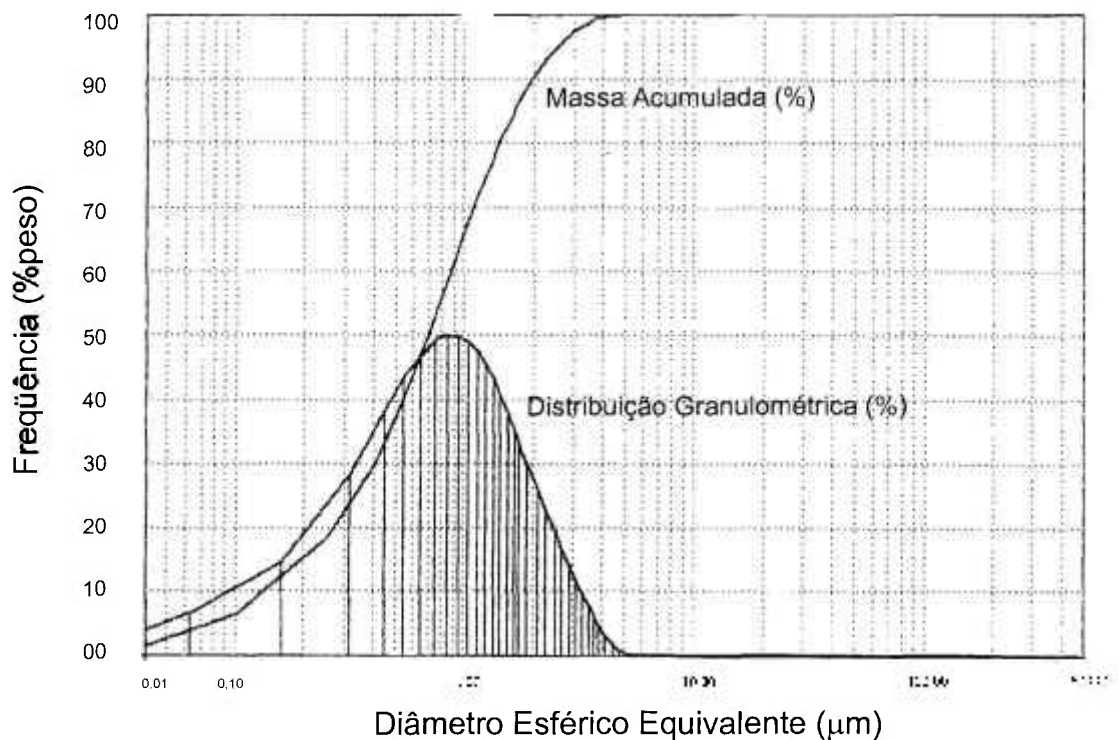


Figura 4.3: Distribuição granulométrica dos pós de alumina pela técnica de difração de raios laser em via úmida.

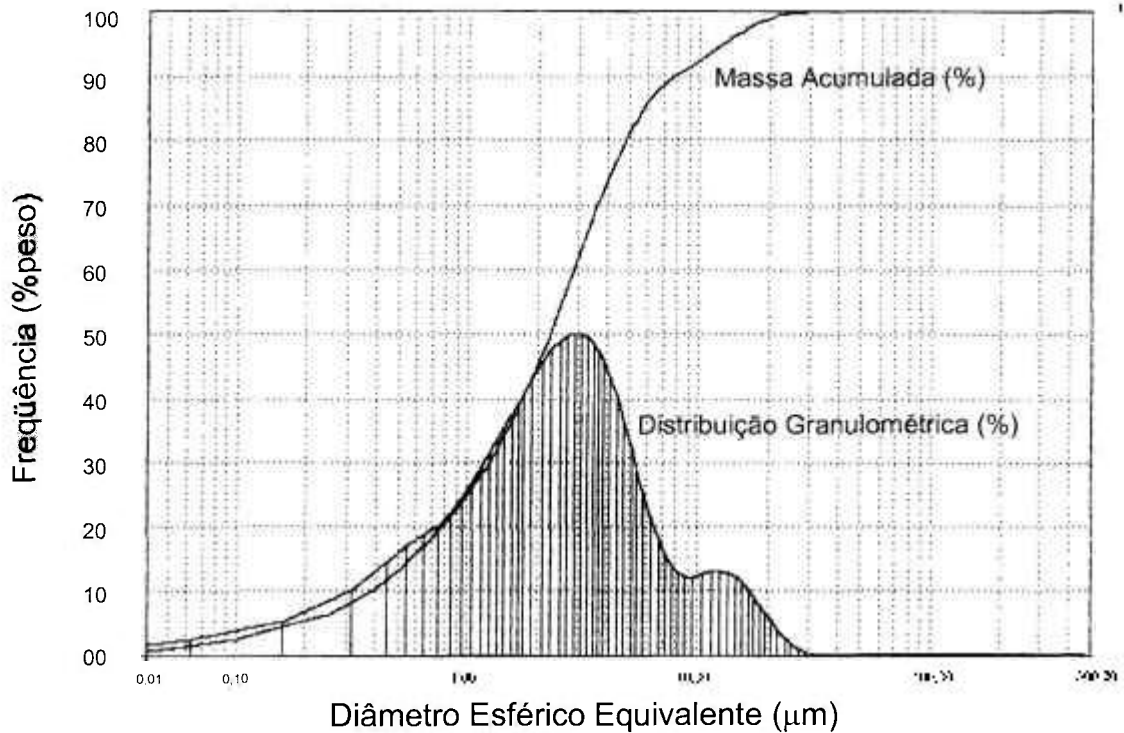


Figura 4.4: Distribuição granulométrica dos pós de gadolína pela técnica de difração de raios laser em via úmida.

Durante a realização dos ensaios para a determinação da distribuição e tamanho de partícula médio, constatou-se que cada pó apresenta um tempo ótimo de desaglomeração por ultrassom, figura 4.5, e que períodos reduzidos e prolongados de ultra som comprometem a eficiência do procedimento para a alumina, não sendo constatado este fenômeno para o pó de gadolína que apresenta maior tamanho de partícula médio. Este comportamento baseia-se no fato de tempos reduzidos de ultra som não atribuem ao sistema a energia vibracional necessária à desaglomeração das partículas menores, enquanto que períodos prolongados de ultra som promovem o carregamento eletrostático da superfície das partículas, com a conseqüente re-aglomeração das partículas menores. O maior diâmetro médio equivalente das partículas de gadolína e a menor quantidade de partículas submicrométricas presentes no pó, tornam este efeito eletrostático menos significativo, devido a dois fatores preponderantes: (1) a força eletrostática é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os centros das partículas<sup>105</sup>,  $F \propto 1/r^2$ , desta forma, quanto maior for o tamanho das partículas, maior será a distância entre seus centros e (2) sendo a força eletrostática entre as

partículas uma grandeza vetorial<sup>105</sup>, esta se contrapõe a outra grandeza vetorial: a força peso da partícula, que é intensa o suficiente para impedir a atração eletrostática entre as partículas maiores. A intensidade das cargas eletrostáticas envolvidas podem promover a aglomeração de partículas maiores, de acordo com a expressão  $4.1^{105}$ , onde a força de atração também dependerá do produto das cargas das partículas e de um fator de proporcionalidade ( $C$ ) correlacionado com as características do sistema analisado.

$$F = C \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (4.1)$$

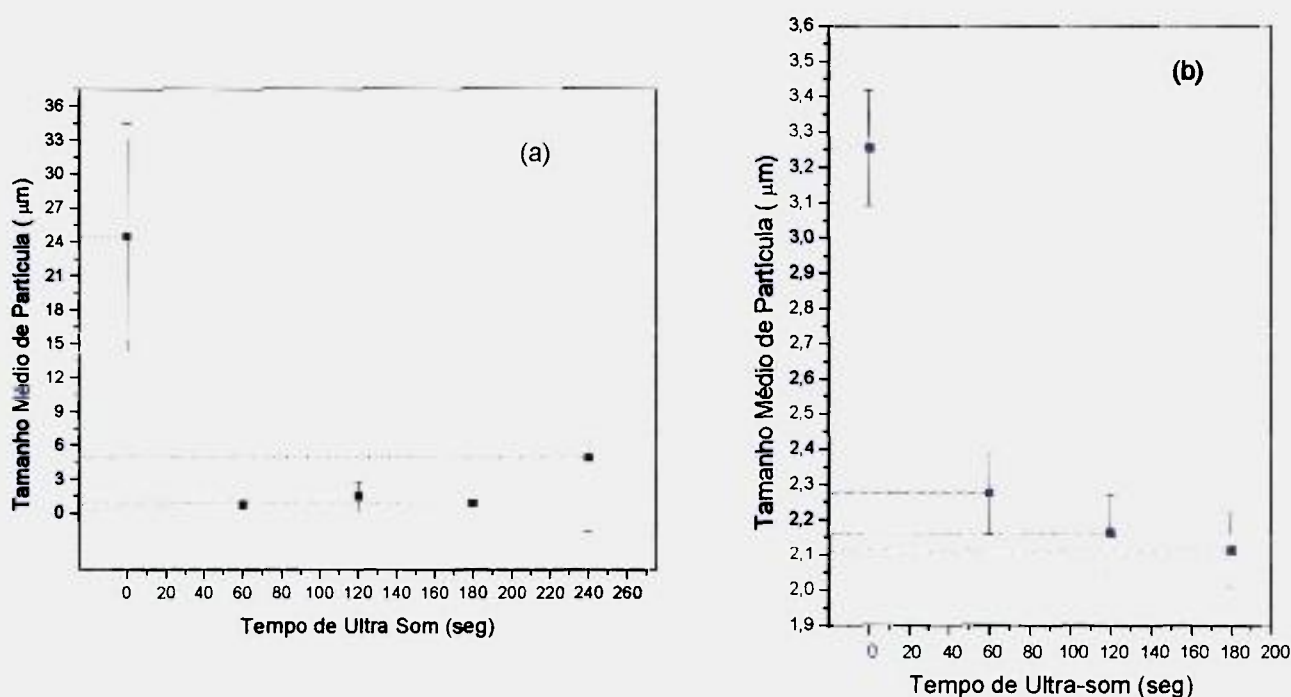


Figura 4.5: Condição de desaglomeração do pó de alumina (a) e de gadolína (b) em função do tempo de ultrassom como agente dispersante físico.

Na repetição destes ensaios, utilizando-se a técnica de sedimentação com contagem por raios X e dispersão química, foram obtidos os tamanhos médios de partículas de  $0,58\mu\text{m}$  e  $2,70\mu\text{m}$  para a alumina e a gadolína, respectivamente. Os resultados experimentais destes ensaios são apresentados na figura 4.6.

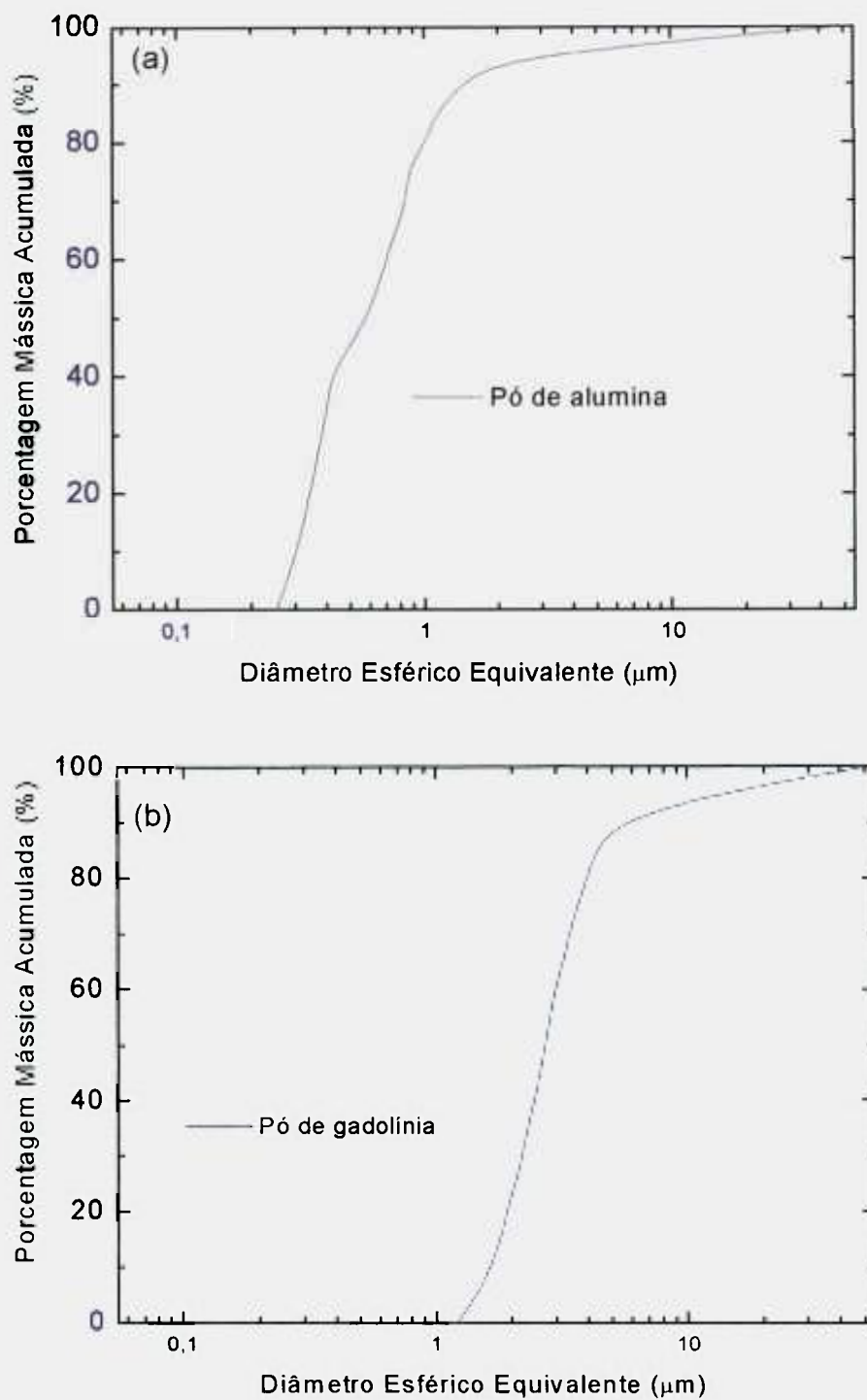


Figura 4.6: Distribuição granulométrica do pó de alumina (a) e gadolínia (b) pela técnica de sedimentação com contagem por raios X em via úmida.

#### 4.1.3.2. Determinação da área superficial

As análises para determinação da área de superfície específica dos pós tiveram por resultados os valores de  $9,70\text{m}^2/\text{g}$  para o pó de alumina e  $4,05\text{m}^2/\text{g}$  para o pó de gadolína.

#### 4.1.3.3. Determinação da morfologia das partículas

As imagens dos pós de alumina e gadolína foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se tensão de 22,5kV e aumento de 10.000 vezes para o pó de alumina e 25kV e aumento de 5000 vezes para o pó de gadolína. Conforme pode ser observado nas figuras 4.7 e 4.8, ambos os pós são compostos por partículas irregulares. As partículas visualizadas nas micrografias permitem a correlação do tamanho de partícula médio apresentado no item 4.1.3.1.



Figura 4.7: Micrografia do pó de alumina A1000 da Alcoa, como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x.

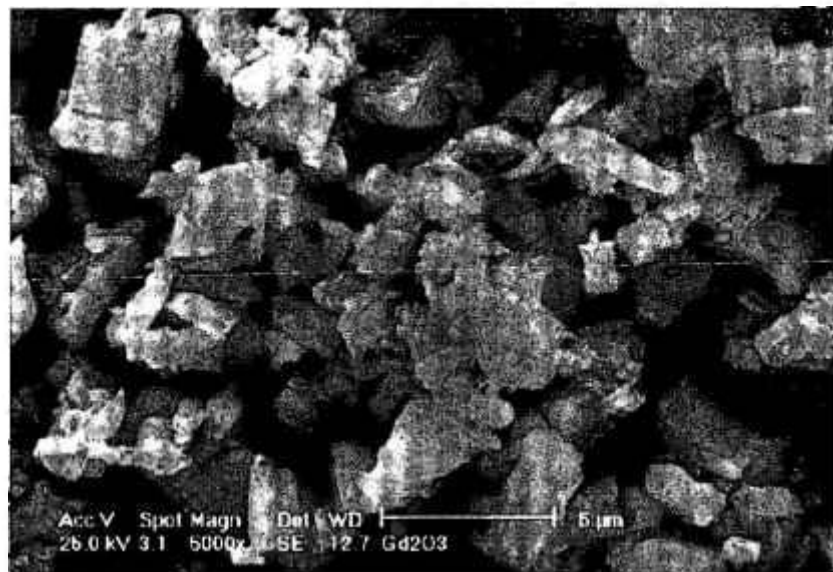


Figura 4.8: Micrografia do pó de gadolína tipo G-0125 da Sigma, como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 5.000x.

## 4.2. Obtenção e Caracterização das Massas de Compactação

### 4.2.1. Preparação e Caracterização das Barbotinas

O comportamento reológico das barbotinas apresentou variação em cada processamento, possivelmente em decorrência das diferenças de teor de gadolína adicionado à mistura e aos desvios observados na dosagem dos aditivos<sup>24</sup>, conforme apresentado na tabela 4.4. Como consequência dos desvios de dosagem de aditivos, foram observadas variações nos valores médios de viscosidade, massa específica e pH das barbotinas, conforme apresentado na tabela 4.5.

Tabela 4.4: Composição média das barbotinas de alumina e alumina gadolínia.

<b>COMPONENTES DAS BARBOTINAS</b>	<b>TEOR MÉDIO ADICIONADO</b>
Pó de Alumina	Conforme teor da massa $\pm 10g$
Pó de Gadolínia	Conforme teor da massa $\pm 0,1g$
Aglomerante	$31,36 \pm 2,4g$
Dispersante	$8,48 \pm 1,9g$
Antiespumante	$0,68 \pm 0,3g$
Água Desmineralizada	$1268,75 \pm 69,3g$

Tabela 4.5: Características físicas e química médias das barbotinas de alumina e alumina gadolínia.

<b>CARACTERÍSTICAS DAS BARBOTINAS</b>	<b>VALOR MÉDIO DETERMINADO</b>
Viscosidade 100 r.p.m. (centipoise)	$600 \pm 198$
Massa específica ( $g/cm^3$ )	$1,9 \pm 0,1$
pH	$10,7 \pm 0,2$

#### 4.2.2. Caracterização física das massas de compactação

As massas de compactação foram caracterizadas objetivando a avaliação da etapa de secagem por atomização e a automatização do processo de conformação, pela utilização do sistema automático de alimentação da matriz. As características de escoabilidade, massa específica aparente, tamanho médio de aglomerado, a morfologia dos grânulos e os teores de aglomerante e umidade foram considerados como parâmetros de avaliação do processo.

#### 4.2.2.1. Ensaio de escoabilidade e densidade solta

As massas de compactação apresentaram escoabilidade e massa específica aparente adequadas à automatização do processo de conformação dos corpos de provas, sendo os resultados dos ensaios apresentados na tabela 4.6. Esta adequabilidade é decorrente dos valores reduzidos de desvio padrão observados, que indicam pequenas variações dos resultados experimentais durante os ensaios.

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios de escoabilidade e massa específica aparente das massas de compactação.

<b>Massa de Compactação</b>	<b>Escoabilidade Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Massa específica Aparente Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
(%mol de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(g/s)		(g/cm <sup>3</sup> )	
0,0	0,281	0,003	1,008	0,003
0,3	0,212	0,005	0,897	0,007
0,9	0,214	0,004	0,926	0,027
1,5	0,271	0,003	1,004	0,006
2,1	0,243	0,001	0,961	0,005
3,0	0,217	0,005	0,938	0,013
4,7	0,240	0,015	0,967	0,021
6,6	0,244	0,003	1,006	0,010

#### 4.2.2.2. Determinação dos tamanhos médios dos grânulos

Os grânulos foram caracterizados granulometricamente a seco, pela técnica de difração de raios laser. O resultado da caracterização granulométrica revelou tamanhos médios de grânulos de  $87 \pm 34 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.3. Análise morfológica dos grânulos

Os grânulos, cujas micrografias são apresentadas na figura 4.9, apresentaram forma esférica na totalidade das micrografias obtidas. As variações de tamanho de aglomerado observadas também na totalidade das micrografias obtidas, indicam que a etapa de preparo das barbotinas deve ser otimizada de modo a reduzir sua variância. Futuros experimentos de otimização devem ser iniciados pela diminuição da viscosidade e da massa específica aparente das barbotinas.

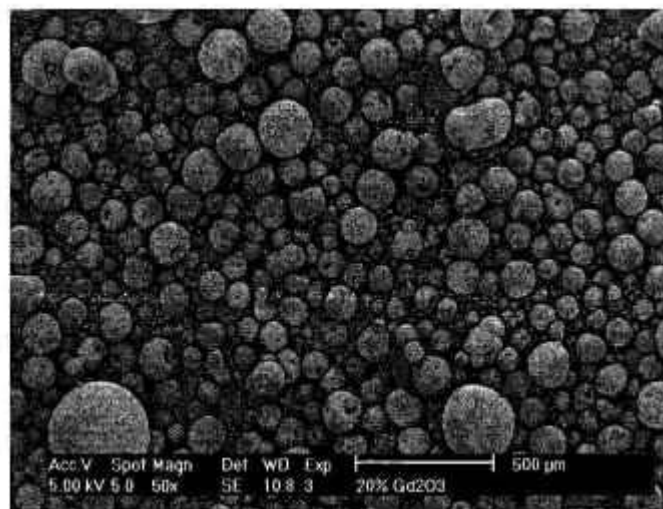
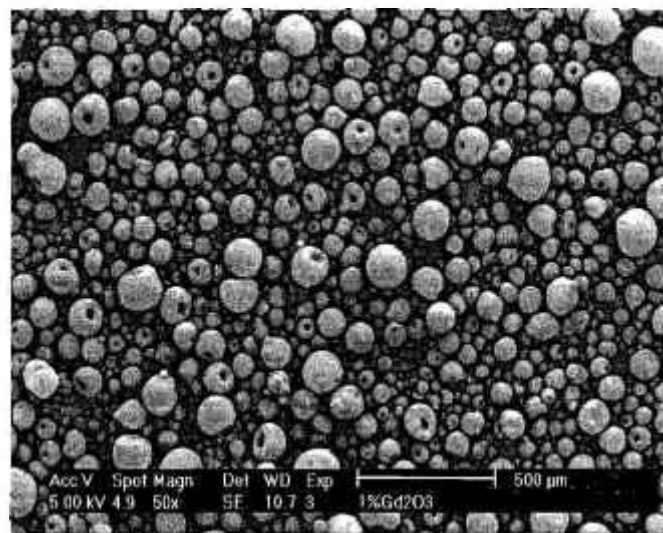


Figura 4.9: Micrografia dos grânulos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  com 0,3 e 6,6%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , obtida por MEV.

#### **4.2.3. Determinação do teor de umidade das massas de compactação**

Os resultados obtidos na técnica analítica de titulação direta da água indicaram a presença de  $0,55 \pm 0,04\%$  em peso de umidade nas massas de compactação.

#### **4.2.4. Determinação do teor de aglomerante das massas de compactação**

Os resultados experimentais revelaram um teor médio de aglomerante de 1,4% em peso e um desvio padrão de 0,07, que pode ser considerado muito próximo aos valores adicionados na etapa de preparo das barbotinas (1,5% em peso).

#### **4.2.5. Determinação dos teores de umidade e aglomerante por termogravimetria das massas de compactação**

A figura 4.10 apresenta o resultado termogravimétrico da massa de compactação contendo 6,6%mol de  $Gd_2O_3$ , considerada típica para os ensaios realizados. Desta figura, pode-se identificar três zonas características de perda de massa durante o ensaio: (1) zona onde predomina a perda de massa por evaporação de umidade; (2) zona onde a perda de massa é atribuída tanto à evaporação da umidade como ao início da queima do aglomerante, no caso PVA, e (3) zona onde predomina a perda de massa devido à queima do aglomerante.

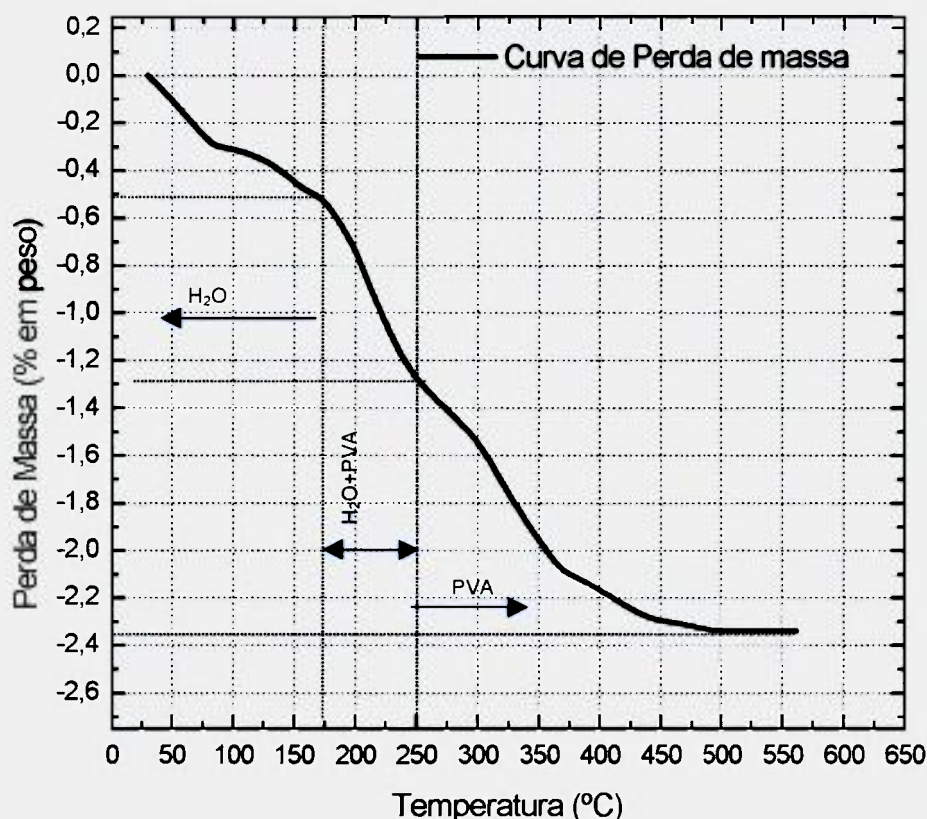


Figura 4.10: Curva termogravimétrica típica das massas de compactação no intervalo de temperatura de 30 a 600°C, representada pela massa de compactação contendo 6,6%mol de gadolínia.

Pode-se notar que a zona (1) apresenta uma perda média de 0,50% em peso devido à evaporação da umidade, resultado este equivalente ao valor determinado por titulação direta da H<sub>2</sub>O (0,55% em peso), enquanto que a zona (3) apresenta uma perda média de 1,05% em peso devido à queima do aglomerante, resultado este menor que o valor determinado pela análise de carbono (1,40% em peso).

O aspecto da curva dilatométrica da região (2) indica que a perda de massa é predominantemente devida à queima de aglomerante, resultando nos teores de 1,65% de aglomerante e 0,70% de umidade nas massas de compactação.

#### 4.2.6. Determinação do teor de gadolína das massas de compactação

Os resultados obtidos na análise química para determinação dos teores de gadolína, apresentados na tabela 4.7, demonstraram desvios não significativos se comparados aos teores efetivamente adicionados às massas de compactação e aos desvios inerentes à técnica de fluorescência de raio-X (0,1% em peso). Estes resultados indicam que as perdas de gadolína por aderência no moinho de bolas, bolas e demais dispositivos de processo não foram significativas e que a estabilidade reológica das barbotinas, senão ideal, manteve-se adequada ao processamento cerâmico.

Tabela 4.7: Teores de gadolína presentes nas massas de compactação.

TEOR DE GADOLÍNIA PREVISTO (% EM MOL)	TEOR DE GADOLÍNIA ENCONTRADO (%EM MOL)
0,00000	0,00000
0,28325	0,31180
0,86222	0,89162
1,45846	1,48874
2,07276	2,07276
3,02988	3,06255
4,72790	4,72790
6,56846	6,60685

#### 4.3. Compactação dos Corpos de Provas

Como pode ser observado na figura 4.11, as densidades médias obtidas no teste de compressibilidade das pastilhas tipo I de alumina variaram de 2,23 a 2,35g/cm<sup>3</sup>, correspondendo a uma densidade relativa de 56,1 a 59,3% da densidade

teórica. A variação das densidades foi considerada muito pequena se comparada à variação de pressão adotada no experimento.

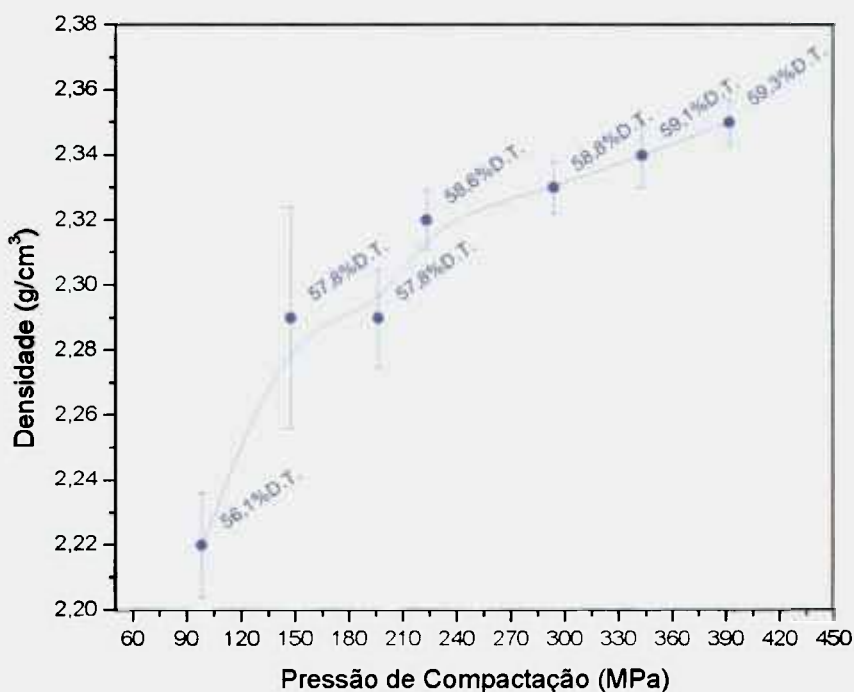


Figura 4.11: Densidade dos corpos de provas de alumina em função da pressão aplicada no teste de compressibilidade de pastilhas tipo I.

Devido à fragilidade dos grânulos, por se tratarem de esferas ocas, e às características de massa específica aparente, escoabilidade, teor de umidade e teor de aglomerante se encontrarem dentro de uma faixa estreita de variação, atribui-se a diminuição da compressibilidade das massas de compactação à presença do pó de gadolína. Outra evidência do efeito causado ser devido à presença da gadolína nas massas de compactação é a inexistência de aleatoriedade na dispersão dos resultados obtidos e sim uma clara tendência ordenada, pois se decorrente de outros fatores como variação da pressão de compactação, teor de aglomerante e umidade, esta influência seria, possivelmente aleatória.

Os resultados obtidos no teste de compressibilidade direcionaram as condições de processamento a serem consideradas na produção dos corpos de provas (pastilhas do tipo I e do tipo II), que foram compactadas utilizando-se uma pressão média de 150 MPa para todas as massas de compactação. Os discos foram compactados a 200MPa para elevar sua resistência mecânica ao manuseio, devido

às reduzidas espessuras destes corpos de provas atribuir maior incidência a trincas e fratura dos mesmos durante o controle metrológico.

Os valores médios das densidades das pastilhas tipos I e II obtidos na etapa de compactação são apresentados na figura 4.12, onde se pode observar que a compressibilidade diminui com o acréscimo do teor de gadolínia adicionado às massas de compactação.

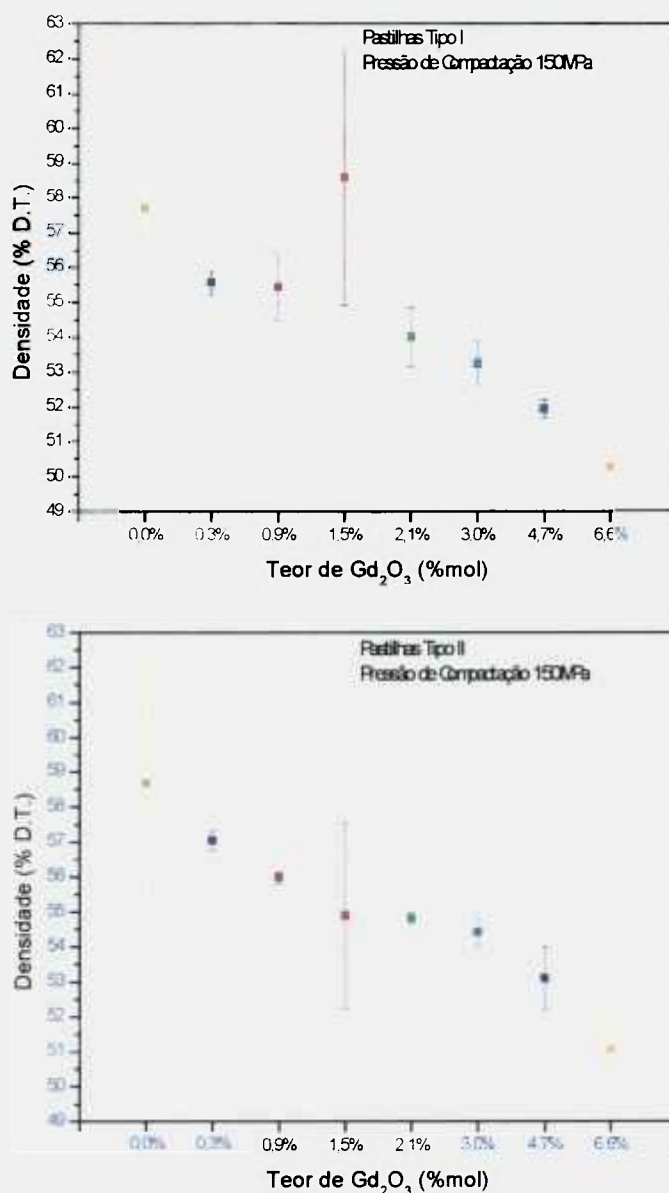


Figura 4.12 – Compressibilidade das massas de compactação em função do teor de gadolínia, pressão constante de 150MPa. Compactação de pastilhas tipo I (acima) e tipo II (abaixo).

Pode-se observar ainda, que as pastilhas tipo II apresentam densidades superiores às pastilhas tipo I, sendo esta diferença associada às características específicas de cada ferramental de compactação como dimensões, folgas mecânicas entre punção e matriz e rugosidade interna. Adicionalmente, a relação L/D apresenta grande influência na densificação dos corpos de provas<sup>36</sup>. Pode-se associar a diferença entre densidades à relação L/D, baseado no fato das pastilhas tipo II apresentarem uma relação média de 1,00, enquanto que as pastilhas tipo I apresentaram uma relação média de 1,19.

Na etapa de compactação uniaxial das barras, as densidades resultantes permaneceram entre 43,6 e 48,2%D.T. na pré compactação e entre 60,9 a 62,4%D.T. para a condição final, obtida por compactação isostática. Os resultados da prensagem isostática são sensivelmente superiores às máximas densidades obtidas para as pastilhas.

Na etapa de compactação dos discos, conforme pode ser observado na figura 4.13, constatou-se o mesmo comportamento de diminuição da densidade em função do teor de gadolína das massas de compactação, porém com densidades mais elevadas devido à maior pressão de compactação aplicada (200 MPa), menor relação L/D e, possivelmente, às características de rugosidade e fator geométrico da matriz.

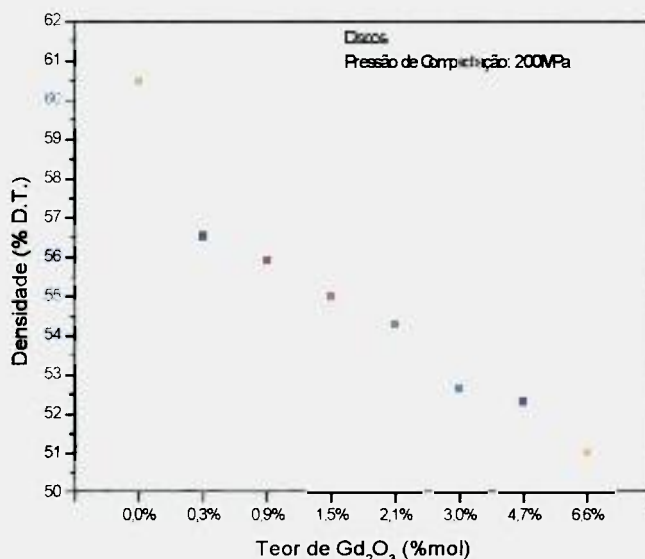


Figura 4.13: Compressibilidade das massas de compactação, a 200MPa, em função do teor de gadolína adicionado.

#### 4.4. Sinterização dos Corpos de Provas

As pastilhas tipo I e as barras foram sinterizadas sobre base de mulita, tendo sido observada uma reação química entre os corpos de provas e a base. Face ao exposto, as pastilhas tipo II e os discos foram sinterizados sobre base de alumina, eliminando-se as interações entre os corpos de provas e as bases nestas condições.

Durante o desenvolvimento das atividades experimentais de sinterização, foram observados alguns desvios em relação às condições previstas para as temperaturas dos três patamares do ciclo térmico de sinterização, figura 3.3. Estes desvios nas temperaturas de sinterização são apresentados para análise de influência sobre os resultados finais.

Para as pastilhas tipo I, II e os discos, as temperaturas observadas para o patamar de temperatura 1, destinado à eliminação da umidade, variaram de 150 a 161°C, as temperaturas observadas para o patamar de temperatura 2, destinado à eliminação do aglomerante, variaram de 444 a 456°C e as temperaturas observadas para o patamar de temperatura 3, sinterização, variaram de 1376 a 1380°C, para a primeira temperatura programada de 1380°C, de 1470 a 1480°C, para a segunda temperatura programada de 1480°C, de 1568 a 1580°C, para a terceira temperatura programada de 1580°C e 1665 a 1682°C, para a quarta temperatura programada de 1680°C.

Para os corpos de provas tipo barras, sinterizados a 1600°C, foram observadas as temperaturas de 154, 448 e 1603 para o primeiro, segundo e terceiro patamares de temperatura, respectivamente.

## 4.5. Caracterização Física dos Corpos de Provas Sinterizados

### 4.5.1. Determinação da densidade

Os resultados experimentais, obtidos na determinação das densidades, serão predominantemente apresentados como um valor percentual de sua densidade teórica (%D.T.), sendo que os valores de densidade teórica utilizados nos cálculos encontram-se na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Densidades teóricas para os corpos de provas de alumina e alumina-gadolínia.

PORCENTAGEM MOLAR DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm <sup>3</sup> )
0,0	3,9640
0,6	4,0081
1,7	4,0964
2,9	4,1847
4,1	4,2730
6,0	4,4054
9,4	4,6263
13,1	4,8473

A influência da pressão de compactação na densidade após a sinterização das pastilhas de alumina pura do tipo I, resultante do teste de compressibilidade, pode ser observada na figura 4.14. Desta figura constata-se que o aumento da pressão de compactação de 98 a 223 MPa promoveu uma pequena variação nas densidades das pastilhas sinterizadas a 1600°C por 60 minutos, de 97,3 a 98% D.T., atingindo-se a estabilização deste valor para pressões superiores.

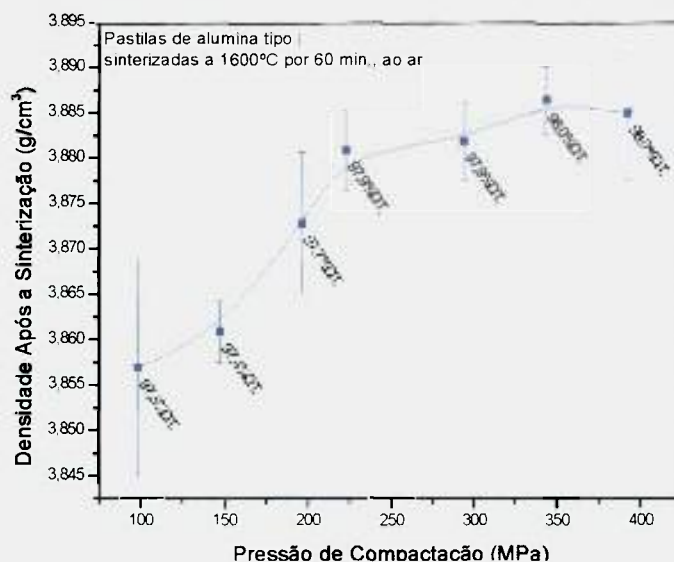


Figura 4.14: Influência da pressão de compactação na densidade das pastilhas de alumina pura tipo I sinterizadas a 1600°C, ao ar, por 60 minutos.

Na produção das pastilhas tipo I procedeu-se à fixação dos parâmetros de compactação e à variação da temperatura de sinterização. Os resultados obtidos para as pastilhas de alumina pura são apresentados na figura 4.15 e permitem a identificação de uma densidade máxima de 96,5% D.T.. Os resultados indicam ainda que a máxima densidade é atingida a 1580°C, sendo a diferença de densidade entre 1580 e 1680°C pouco significativa e incorporada ao erro de sua determinação.

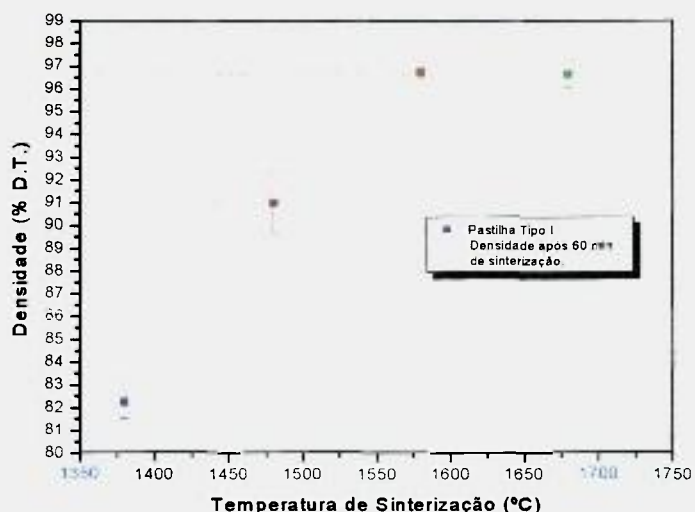


Figura 4.15: Influência da temperatura de sinterização na densidade final das pastilhas de alumina pura tipo I, sinterizadas ao ar por 60 minutos.

A figura 4.16 é análoga à figura 4.15, porém refere-se à produção das pastilhas de alumina do tipo II e apresenta uma densidade máxima de 96,7% D.T. Ao contrário do observado para as pastilhas do tipo I, observa-se uma tendência de aumento da densidade para temperaturas superiores a 1580°C. Apesar dos recursos gráficos disponíveis não permitirem a visualização das barras de erro dos valores de densidades, obtidas nas temperaturas de 1380, 1580 e 1680°C, elas existem e encontram-se entre 0,039 a 0,068, indicando menor dispersão dos resultados experimentais.

Os resultados de determinação de densidade para as barras retangulares de alumina apresentam valores de densidade máxima de 98,0% D.T.  $\pm$  0,25 resultante da sinterização a 1600°C, com 90 minutos de patamar. Este valor é substancialmente maior aos obtidos para os demais tipos de corpos de provas.



Figura 4.16: Influência da temperatura de sinterização na densidade final das pastilhas de alumina pura tipo II, sinterizadas ao ar por 60 minutos.

O mesmo experimento realizado com as pastilhas tipo I de material composto, figura 4.17, revelou menores densidades para os corpos de provas contendo aluminato de gadolínio, se comparados com a alumina pura. Observa-se ainda que as densidades dos corpos de provas sinterizados a 1680°C são menores que a dos corpos de provas sinterizados a 1580°C. Esta diminuição de densidade pode ser associada à reação química ocorrida entre as pastilhas tipo I de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  com a

base de mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), fato este não observado com os demais tipos de corpos de provas, figuras 4.18 e 4.19, devido à utilização de alumina como base nos experimentos seguintes.

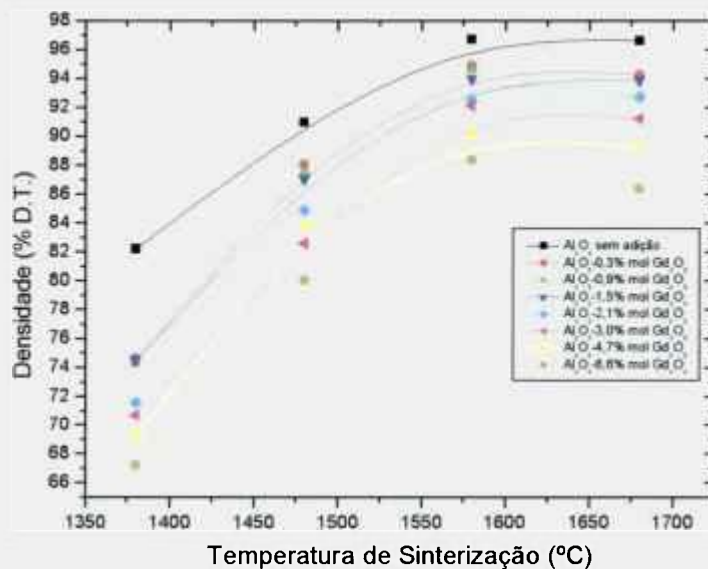


Figura 4.17: Densidades das pastilhas tipo I sinterizadas a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar por 60 minutos, em função do teor de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

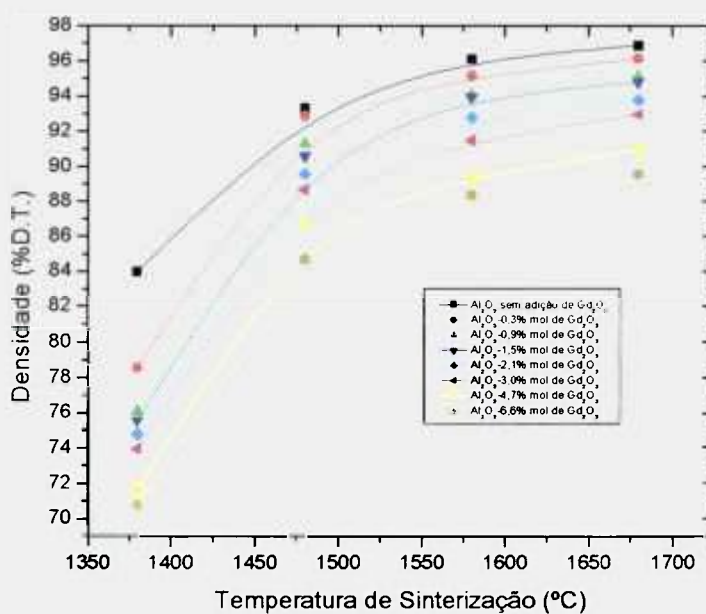


Figura 4.18: Densidades das pastilhas tipo II sinterizadas a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar por 60 minutos, em função do teor de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

A alteração de tonalidade observada na placa de mulita e na parte inferior das pastilhas, na área de contato entre os corpos, pode ser auferida à difusão do gadolínio, ou aluminato de gadolínio, para a base. Neste caso, a mulita adquiriu uma tonalidade típica do compósito alumina-gadolínia (tonalidade amarelada) e a tonalidade das bases das pastilhas adquiriram uma coloração típica da alumina sem adições de gadolínia (tonalidade branca).

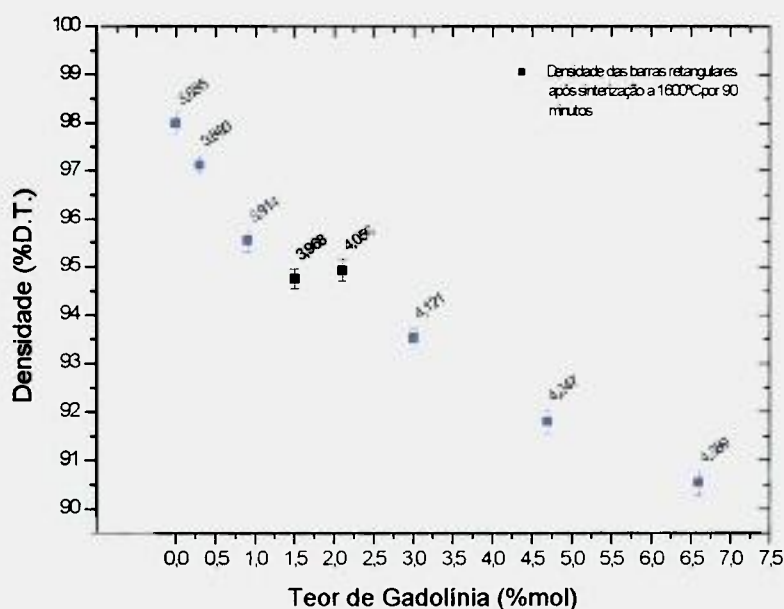


Figura 4.19: Densidades das barras sinterizadas a 1600°C, ao ar por 90 minutos, em função do teor de  $Gd_2O_3$ .

Os resultados, sumariados na tabela 4.9, permitem a identificação da diferença de densidade decorrente da reação das pastilhas tipo I com a base de mulita e das pastilhas sem a presença da reação com o apoio (pastilhas tipo II), assim como as maiores densidades obtidas com a compactação isostática a frio das barras.

De modo a obter maiores densidades para os corpos de provas tipo lâmina, procedeu-se à ressinterização de todas as composições por 48 horas a 1600°C, sendo os resultados experimentais apresentados na figura 4.20. Estes resultados demonstraram que somente a alumina pura apresentou variação de densidade significativa, de 97,4%D.T. para 98,6%D.T., permanecendo as demais composições com variações de densidade pouco significativas, na faixa de 0,0001%D.T., e incorporadas aos desvios de suas determinações.

Tabela 4.9: Valores de densidade após a sinterização das pastilhas tipo I, tipo II e das barras.

TEOR DE Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pastilhas Tipo I	Pastilhas Tipo II	Barras sinterizadas a 1600°C, 90 min.
	sinterizadas a 1680°C, 60 min.	sinterizadas a 1680°C, 60 min.	
0,0%	97,48	96,87	98,00
0,3%	95,79	96,15	97,13
0,9%	94,81	95,16	95,55
1,5%	94,28	94,81	94,75
2,1%	93,17	93,78	94,93
3,0%	92,06	92,97	93,53
4,7%	90,41	90,96	91,81
6,6%	88,24	89,57	90,54

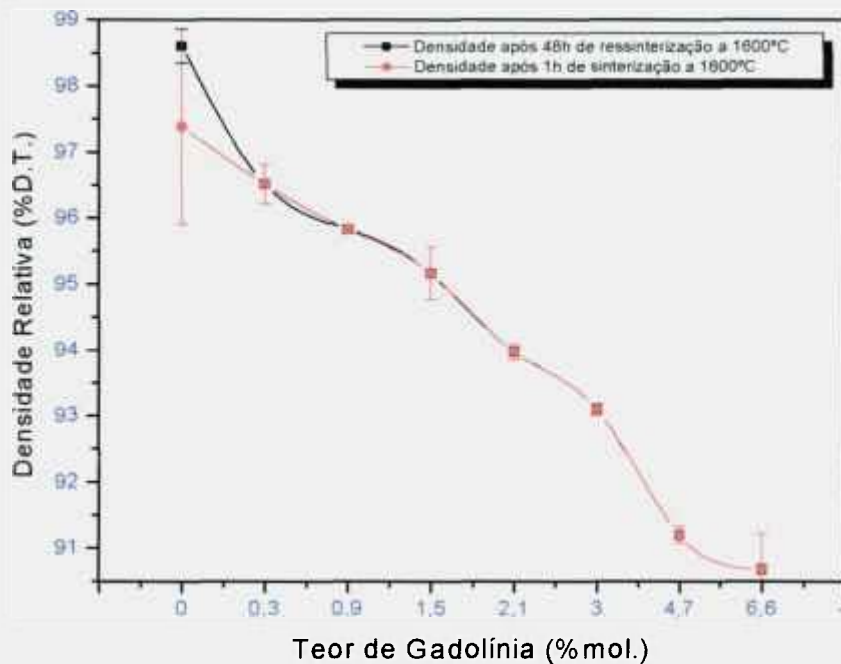


Figura 4.20: Ressinterização ao ar dos corpos de provas tipo lâminas por 48horas a 1600°C.

A análise de densidade dos corpos de provas de alumina-gadolína (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20, indica que o teor de gadolína influencia a densidade final deste compósito, pois na totalidade dos experimentos observa-se

menores densidades à medida que se eleva o teor de gadolínia no pó de alumina. Este fenômeno pode ser explicado por dois mecanismos, que podem atuar independente ou simultaneamente, a saber:

1) As menores densidades observadas para o compósito podem ser decorrentes da menor densidade observada após a compactação dos corpos de provas, conforme apresentado nas figuras 4.12 e 4.13.

A análise da influência da densidade após a compactação sobre a densidade após a sinterização para a alumina pura pode ser melhor visualizada na figura 4.21, onde os resultados experimentais das figuras 4.11 e 4.14 foram ordenadas de modo a satisfazer as necessidades da presente análise. Desta figura, observa-se que o intervalo de variação das densidades após a compactação correspondente a 3,2%D.T. (de 56,1 a 59,3%D.T.) é significativamente inferior ao intervalo de variação observado para os corpos de provas sinterizados, que se encontra no valor de 0,7%D.T. (97,3 a 98,0%D.T.).

A análise da influência da densidade após a compactação sobre a densidade após a sinterização para os corpos de provas de alumina dopada com gadolínia pode ser melhor visualizada na figura 4.22, onde os resultados experimentais das pastilhas tipo I foram ordenados de modo a satisfazer as necessidades da presente análise. Desta figura, observa-se que o intervalo de variação das densidades após a compactação (7,6%D.T.) é significativamente menor que a variação observada para os corpos de provas sinterizados a 1380°C (13,3%D.T.) e equivalente às variações observadas para os corpos de provas sinterizados a 1480°C (8,2%D.T.), a 1580°C (7,7%D.T.) e a 1680°C (7,3%D.T.).

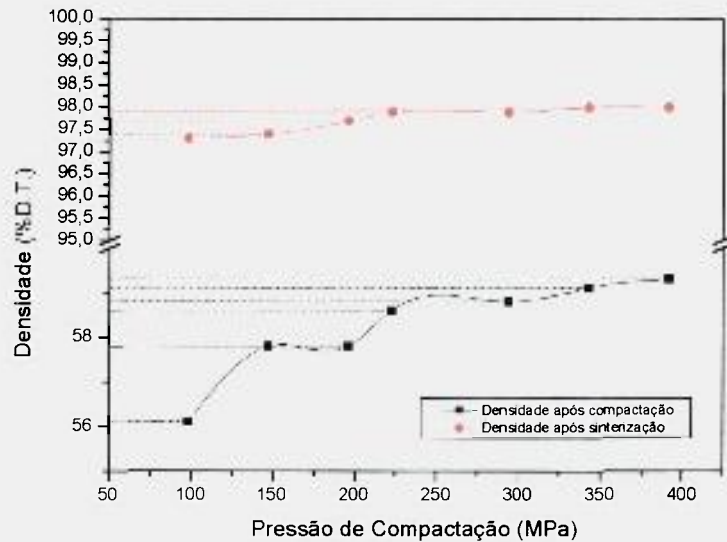


Figura 4.21: Comparação entre a variação da densidade dos corpos de provas tipo I de alumina pura compactados e a variação de densidade após sinterização.

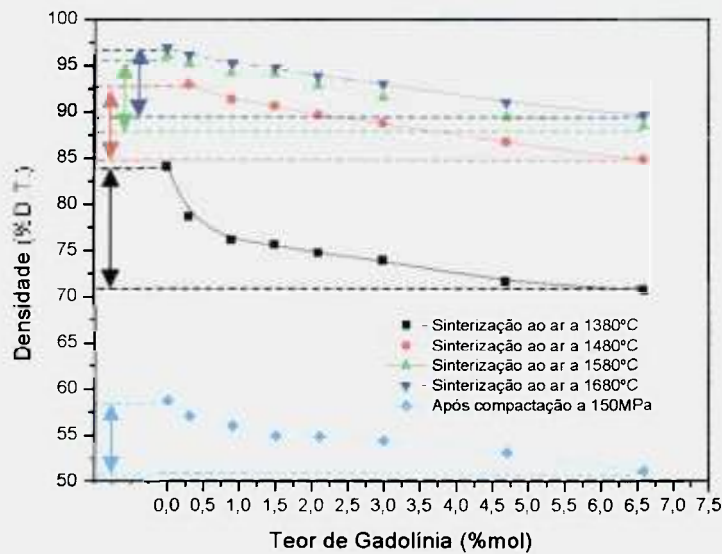


Figura 4.22: Comparação entre a densidade após a compactação e após a sinterização dos corpos de provas tipo I em função do teor de gadolína.

Os dados de ressinterização dos corpos de prova, apresentados na figura 4.20, mostram que os corpos de provas de alumina pura apresentaram uma significativa variação de densidade durante o aquecimento (1,2%D.T.), enquanto que os corpos

de provas de alumina-gadolínia não sofreram alterações nas densidades, indicando a existência de um fenômeno que impediu a densificação destes corpos de provas.

2) As menores densidades relativas, observadas após a sinterização para os corpos de provas dopados com gadolínia, podem ser decorrentes de três possíveis influências da fase aluminato de gadolínio na densificação do compósito, a saber:

- ◆ A fase aluminato de gadolínio pode ter atuado como inibidor dos fenômenos de transporte de massa durante a sinterização devido à baixa mobilidade do gadolínio no reticulado cristalino, decorrente de seu maior raio atômico se comparado ao alumínio e ao oxigênio.<sup>20,56</sup>

- ◆ A fase aluminato de gadolínio pode ter atuado como um agente estimulador do crescimento anormal dos grãos, que já é típico para a alumina, gerando poros internamente aos grãos de difícil eliminação devido à baixa mobilidade atômica por difusão volumétrica.<sup>20,56,62,67</sup>

- ◆ A reação de formação da fase aluminato de gadolínio pode ter competido energeticamente com os mecanismos de eliminação da porosidade, impedindo que esta porosidade apresentasse condições dimensionais para migrar juntamente com os contornos de grão, apresentando a mesma consequência da hipótese anterior.<sup>20,62,67</sup>

As três hipóteses consideradas acima apresentam como resultado a formação de poros isolados de difícil eliminação, que dificultam a densificação dos corpos sinterizados.

#### 4.5.2. Determinação da porosidade

A análise da porosidade dos corpos sinterizados tem por objetivo identificar indícios que venham subsidiar uma ou mais das hipóteses de influência do aluminato de gadolínio sobre a densificação dos compósitos.

Os experimentos evidenciaram o predomínio da porosidade aberta na pastilha de alumina pura tipo I até temperaturas próximas a 1520°C (figuras 4.23) e até 1480 para as pastilhas de alumina pura tipo II (figura 4.24). Acima de 1580°C, quando a taxa de eliminação da porosidade total torna-se mínima para os dois casos, observa-se uma quantidade de poros residual entre 2,6 a 3,5%vol, sendo 0,1 a 0,3%vol de poros abertos e o restante associado à porosidade fechada.

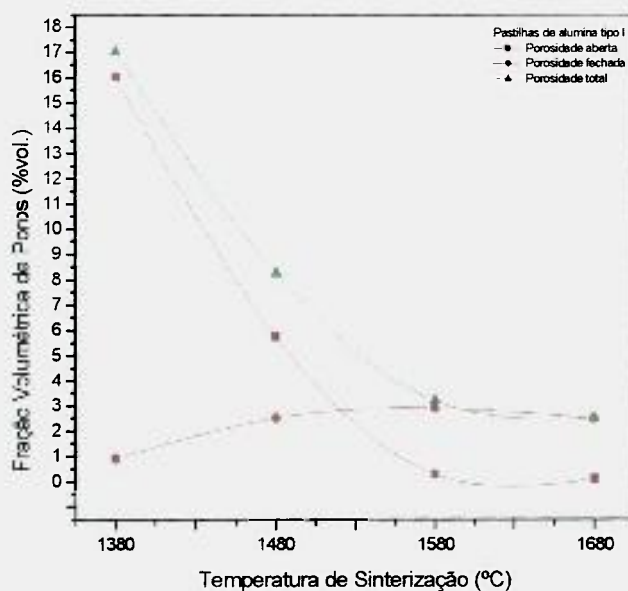


Figura 4.23: Influência da temperatura de sinterização ao ar por 60 minutos na porosidade residual das pastilhas de alumina do tipo I.

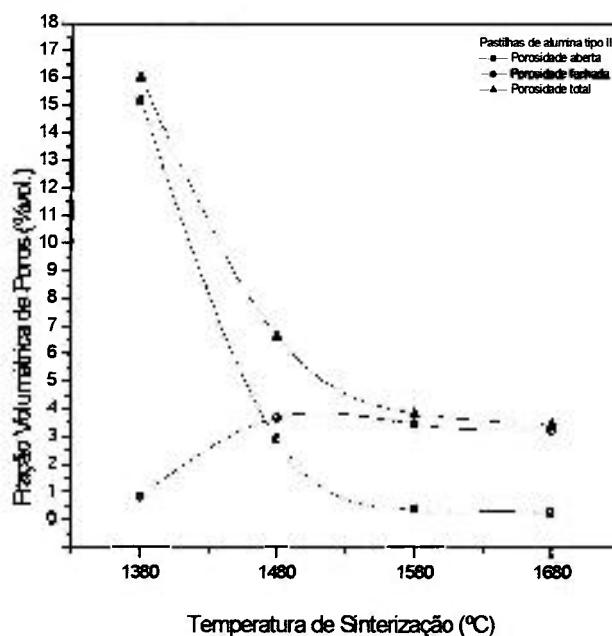


Figura 4.24 - Influência da temperatura de sinterização na porosidade residual das pastilhas de alumina do tipo II.

Os valores de porosidade para as barras de alumina apresentaram o mesmo comportamento das pastilhas tipo I e II, figuras 4.23 e 4.24, sendo determinada uma porosidade residual de 2,2%vol composta por 0,1%vol de poros abertos e 2,1%vol de poros fechados. Estes valores, inferiores aos obtidos para os dois tipos de pastilhas, podem ser associados ao processo de conformação utilizado.

As porosidades aberta e fechada nos corpos de provas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , figuras 4.25 e 4.26, indicaram o mesmo comportamento da alumina pura, porém com maiores frações volumétricas de poros.

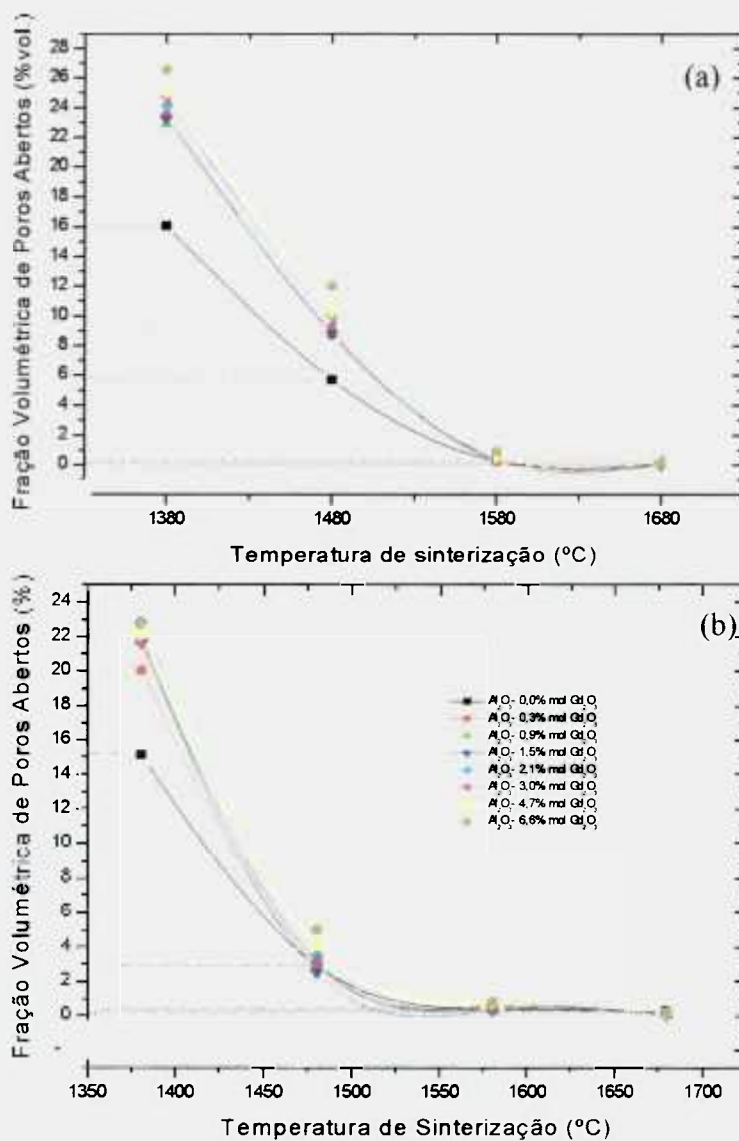


Figura 4.25: Porosidade aberta das pastilhas de alumina tipo I (a) e II (b) sinterizadas a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar, por 60 minutos.

A fração volumétrica de poros abertos presentes nas pastilhas tipo I e II de material compósito, figura 4.25 (a) e (b) respectivamente, aumentam proporcionalmente com o teor de gadolína adicionado até 1580°C, temperatura na qual apresentam valores equivalentes. A porosidade fechada das pastilhas de alumina-gadolína tipo I, figura 4.26(a), é superior aos valores observados para as pastilhas tipo II, figura 4.26(b), possivelmente devido à interação entre as primeiras e a base de mulita.

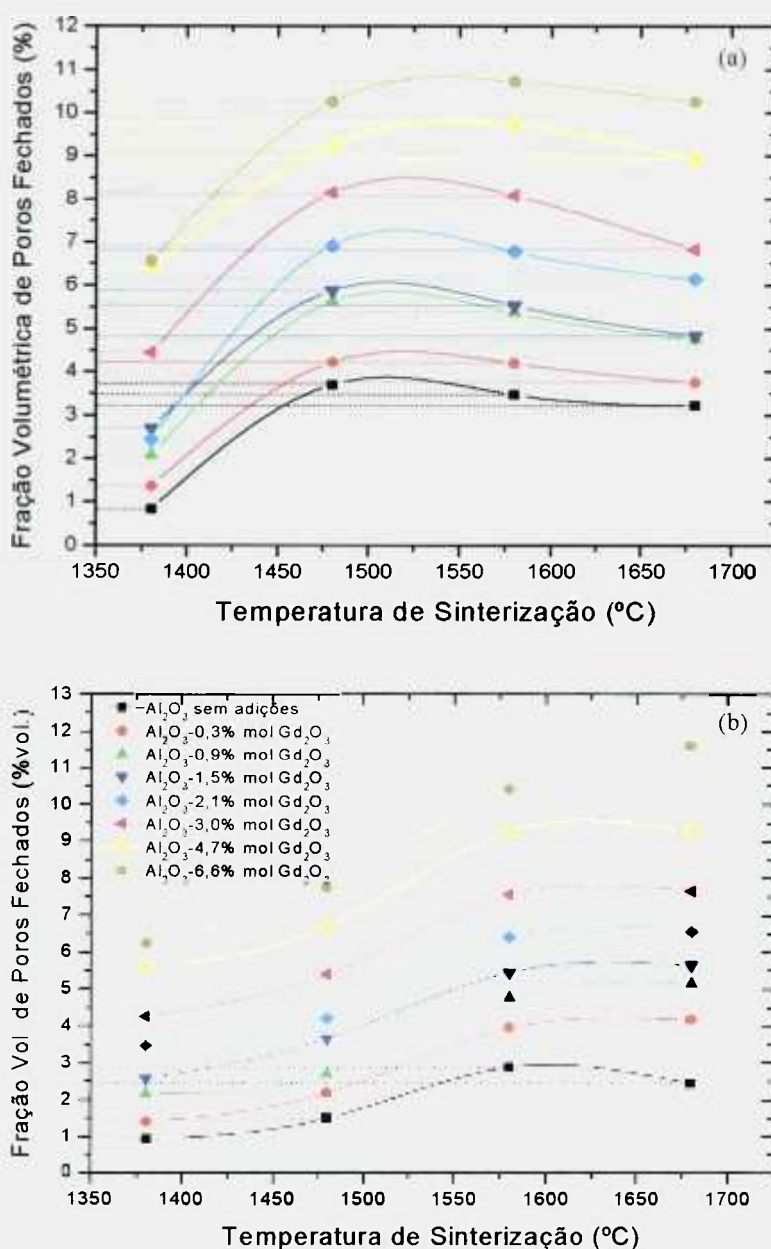


Figura 4.26 – Porosidade fechada das pastilhas tipo I (a) e II (b) sinterizadas a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar, por 60 minutos.

### 4.5.3. Análise microestrutural

Os diâmetros equivalentes médios dos grãos, associados aos seus respectivos desvios padrões, são equivalentes entre si para todas as composições analisadas e são apresentados na tabela 4.10. Desta tabela, observa-se uma tendência de diminuição do diâmetro equivalente médio dos grãos com o aumento do teor de aluminato de gadolínio presente nos corpos de provas, porém os desvios padrões associados não permitem a confirmação desta tendência. Desta forma, os dados disponíveis não evidenciam concretamente uma correlação entre o teor de aluminato de gadolínio com esta característica, sendo a equivalência de valores também observada para os diâmetros equivalentes máximos e mínimos de grãos.

Tabela 4.10: Diâmetros equivalentes médios dos grãos de pastilhas tipo I sinterizadas a 1580°C por 60 minutos. Valores determinados pela seção longitudinal dos corpos de provas.

Teor de GdAlO <sub>3</sub> do sinterizado (%mol)	Diâmetro Equivalente Médio (μm)	Desvio Padrão da Média	Diâmetro Equivalente Máximo (μm)	Diâmetro Equivalente Mínimo (μm)	Nº de Grãos analisados
0,0%	1,29	0,86	11,77	0,03	2601
0,3%	1,27	1,07	10,56	0,01	2117
3,0%	1,25	1,09	12,22	0,01	2279
6,6%	1,22	0,86	11,39	0,02	2546

A apresentação gráfica dos valores constantes da tabela 4.10, na figura 4.27, permite uma melhor visualização da equivalência entre os diâmetros equivalentes médios, diâmetros equivalentes máximos e mínimos dos corpos de prova analisados. A figura 4.28, por sua vez, permite a avaliação da equivalência entre a distribuição de diâmetros equivalentes dos grãos pela apresentação dos respectivos histogramas.

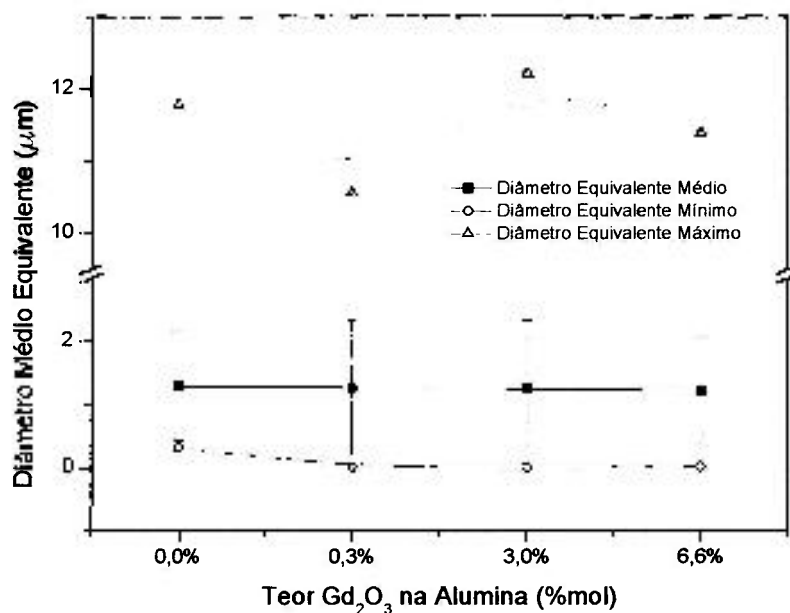


Figura 4.27: Variação do diâmetro equivalente médio dos grãos e diâmetros equivalentes máximos e mínimos em pastilhas tipo I, sinterizadas a 1580°C por 60 minutos, em função do teor de gadolína.

As microestruturas mais representativas das condições analisadas são apresentadas nas figuras 4.29 e 4.30. Nestas micrografias, observa-se poros isolados internamente aos grãos e grãos de tamanhos anormais tanto para a alumina como para os compósitos. Adicionalmente, pode-se observar, da figura 4.28, que a condição alumina pura apresenta uma distribuição de diâmetro equivalente de grão mais estreita que a dos compósitos e que esta menor distribuição também pode ser visualizada pela comparação das micrografias da figura 4.29 e, finalmente, pelo pequeno desvio padrão observado para a média de diâmetro equivalente de grão desta condição (tabela 4.10).

Face às informações até então disponíveis, evidencia-se que os compósitos (figuras 4.28(b), (c) e (d)) apresentam maior freqüência de diâmetros equivalentes no intervalo entre 5 e 7  $\mu m$  que a alumina pura. O histograma da alumina pura, figura 4.28(a), apresenta um número de observações pouco significativo para diâmetros equivalentes superiores a 5  $\mu m$ .

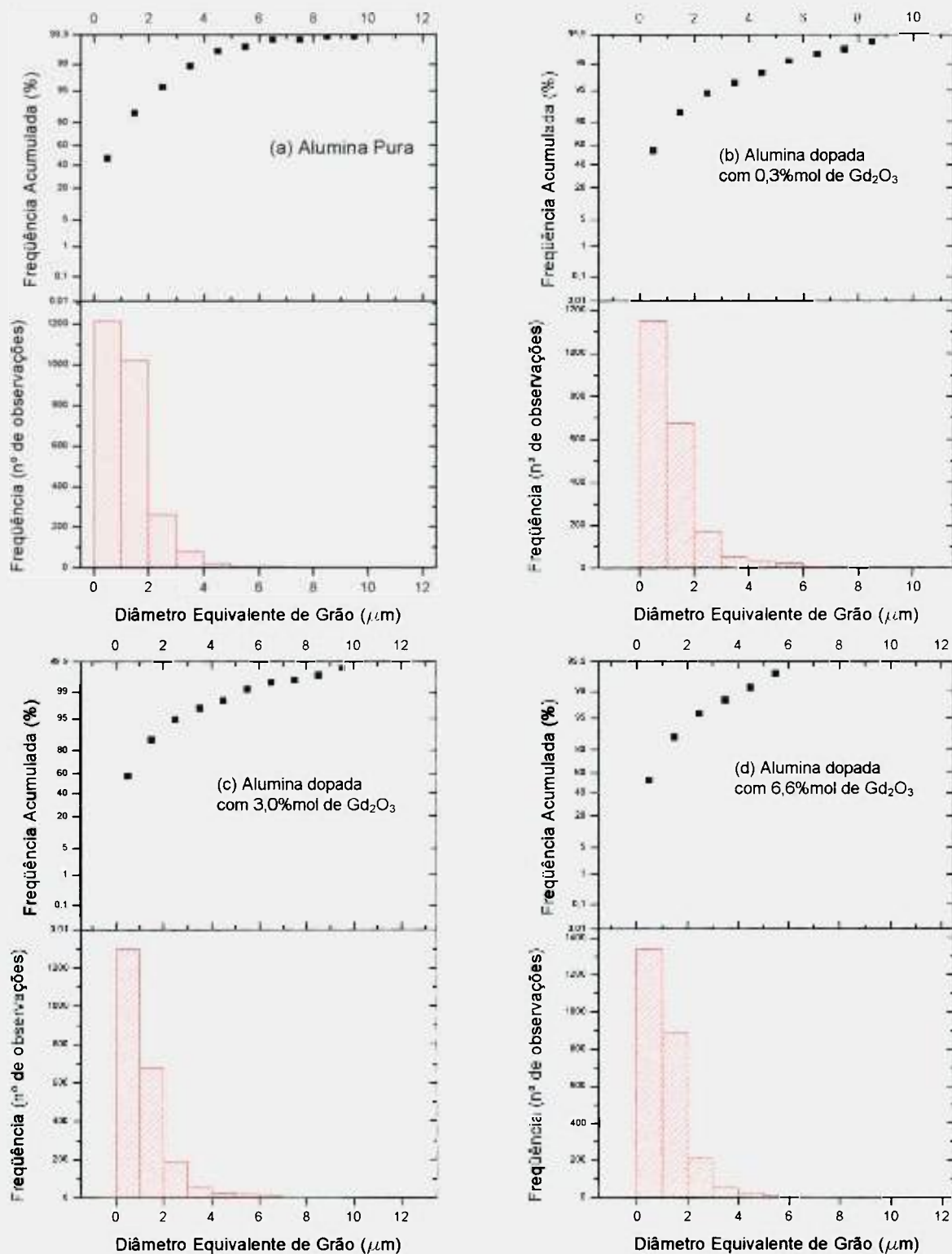


Figura 4.28: Histogramas referentes à distribuição de tamanho de grãos para as pastilhas tipo I sinterizadas a 1580°C nas condições de alumina pura (a), alumina com 0,3%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (b), alumina com 3,0%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (c) e alumina com 6,6%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (d) obtidas por contagem sobre micrografias de MEV, com contorno manual dos grãos e quantificação no analisador de imagens LECO 2001.

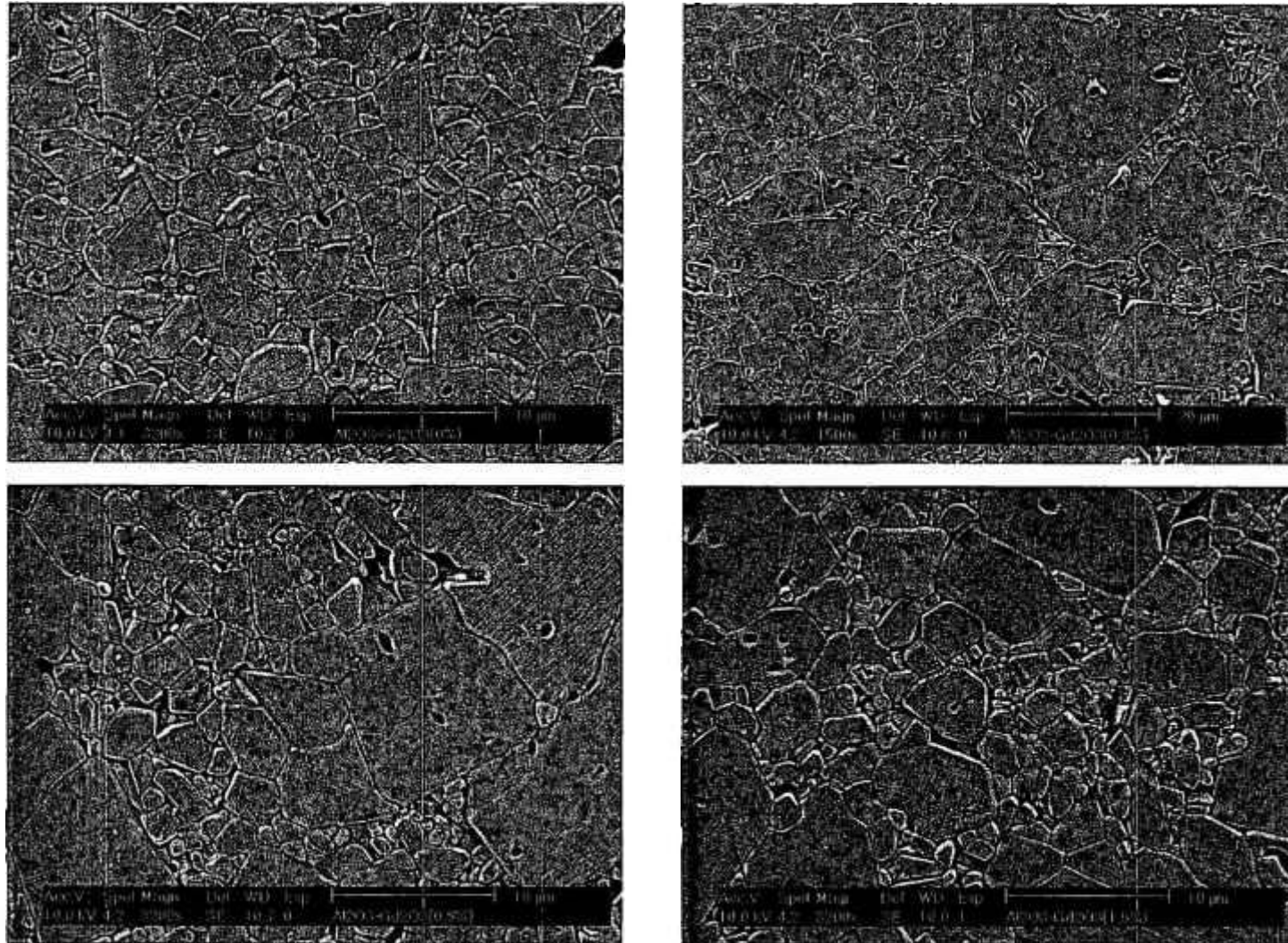


Figura 4.29: Micrografias das pastilhas tipo I sinterizadas a 1580°C nas condições de alumina pura, alumina dopada com 3%mol de  $Gd_2O_3$ , alumina dopada com 0,9%mol de  $Gd_2O_3$  e alumina dopada com 1,5%mol de  $Gd_2O_3$ , sinterizadas a 1580°C por 60 minutos, obtidas por MEV utilizando-se elétrons secundários.

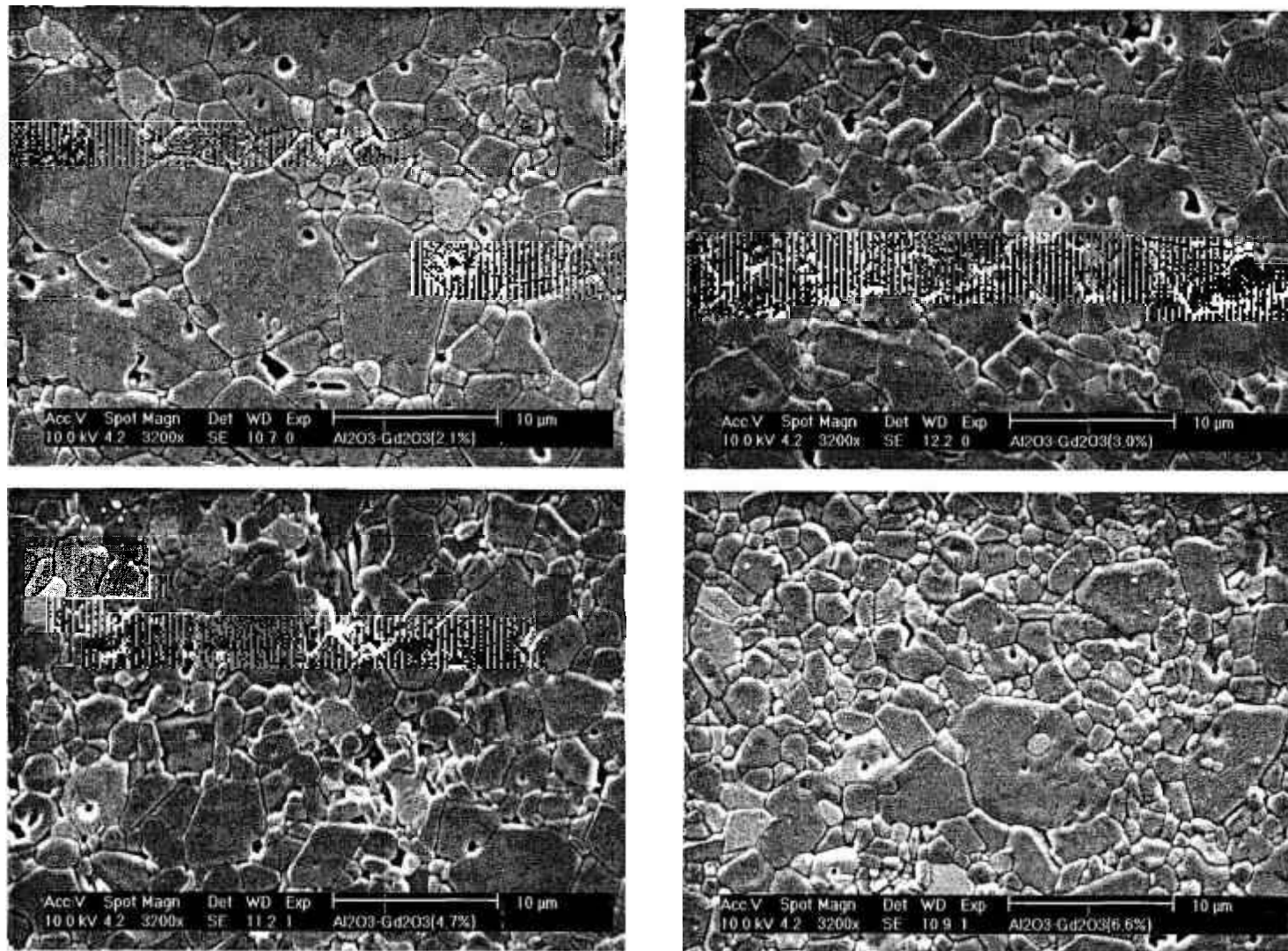


Figura 4.30: Micrografias das pastilhas tipo I sinterizadas a 1580°C nas condições de alumina dopada com 2,1%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina dopada com 3,0%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina dopada com 4,7%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alumina dopada com 6,6%mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinterizadas a 1580°C por 60 minutos, obtidas por MEV utilizando-se elétrons secundários.

#### 4.6. Caracterização Química dos Corpos de Provas Sinterizados.

##### 4.6.1. Determinação de impurezas

Os resultados de caracterização química dos corpos de provas sinterizados, apresentados na tabela 4.11, mostram um aumento significativo nos teores de ferro, cromo e níquel.

Tabela 4.11: Comparação entre as impurezas presentes nos pós cerâmicos e nos corpos de prova sinterizados.

ELEMENTO	IMPUREZAS NOS PÓS	IMPUREZAS NOS CORPOS SINTERIZADOS			
	Tabelas 4.2 e 4.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pura	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,5%mol Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3,0%mol Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6,6%mol Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	0,25% no pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21%	0,18%	0,16%	0,15%
Fe	0,004% no pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22%	0,20%	0,20%	0,18%
Cr		0,09%	0,10%	0,10%	0,12%
Ni		0,07%	0,07%	0,07%	0,06%
Na	0,28% no pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23%	0,23%	0,23%	0,23%
Ca	0,06% no pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12%	0,10%	0,09%	0,08%
Mg	0,53% no pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27%	0,30%	0,30%	0,40%
Hf (µg/g)	não realizado	< 30µg/g	< 30µg/g	< 30µg/g	< 30µg/g
Dy	1095µg/g de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 30µg/g	< 30µg/g	< 30µg/g	< 30µg/g
Eu		< 20µg/g	< 20µg/g	< 20µg/g	< 20µg/g
Sm		< 50µg/g	< 50µg/g	< 50µg/g	< 50µg/g

O aumento nos teores de destes elementos podem ser atribuídos predominantemente ao desgaste do ferramental de compactação utilizado, decorrente da abrasão das paredes da cavidade da matriz durante as etapas de compactação e

extração dos corpos de provas, e à abrasão do bocal tipo dois fluidos durante a secagem por atomização, .

#### 4.6.2. Identificação e quantificação de fases presentes

O espectro de difração de raios X realizado para a alumina pura sinterizada a 1580°C indicou exclusivamente a presença da fase  $\alpha$  alumina, conforme pode ser observado na figura 4.31.

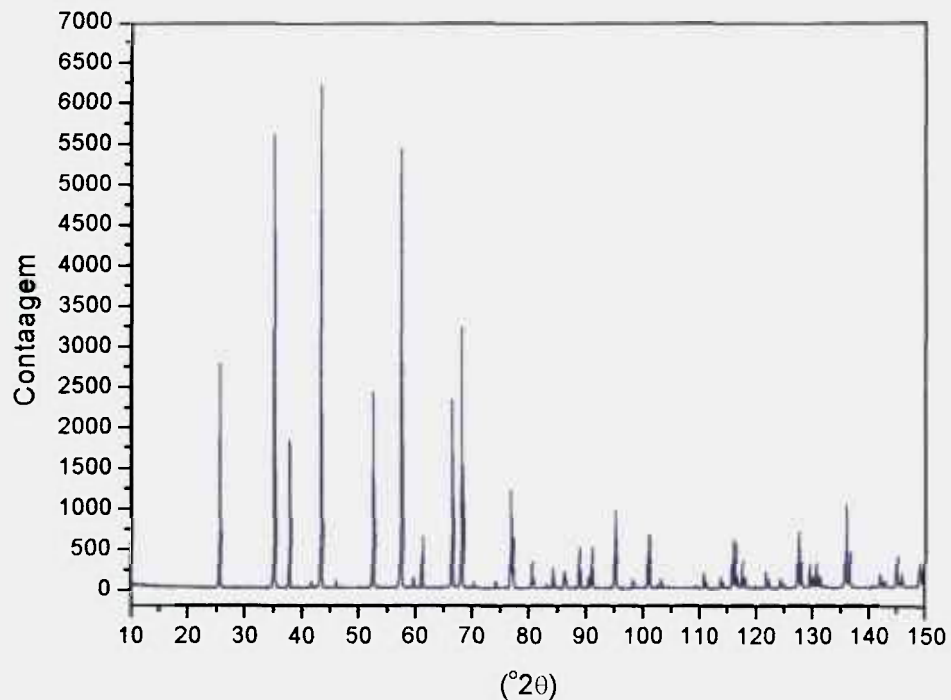


Figura 4.31: Espectro de difração de raios X de uma pastilha de alumina tipo I sinterizada a 1580°C, onde todos os picos foram identificados como pertencentes à fase  $\alpha$  alumina.

A evolução dos picos característicos do aluminato de gadolínio pode ser observada nos espectros de difração dos corpos de provas de alumina pura (0,0%mol) e alumina-gadolínia sinterizados apresentados na figura 4.32.

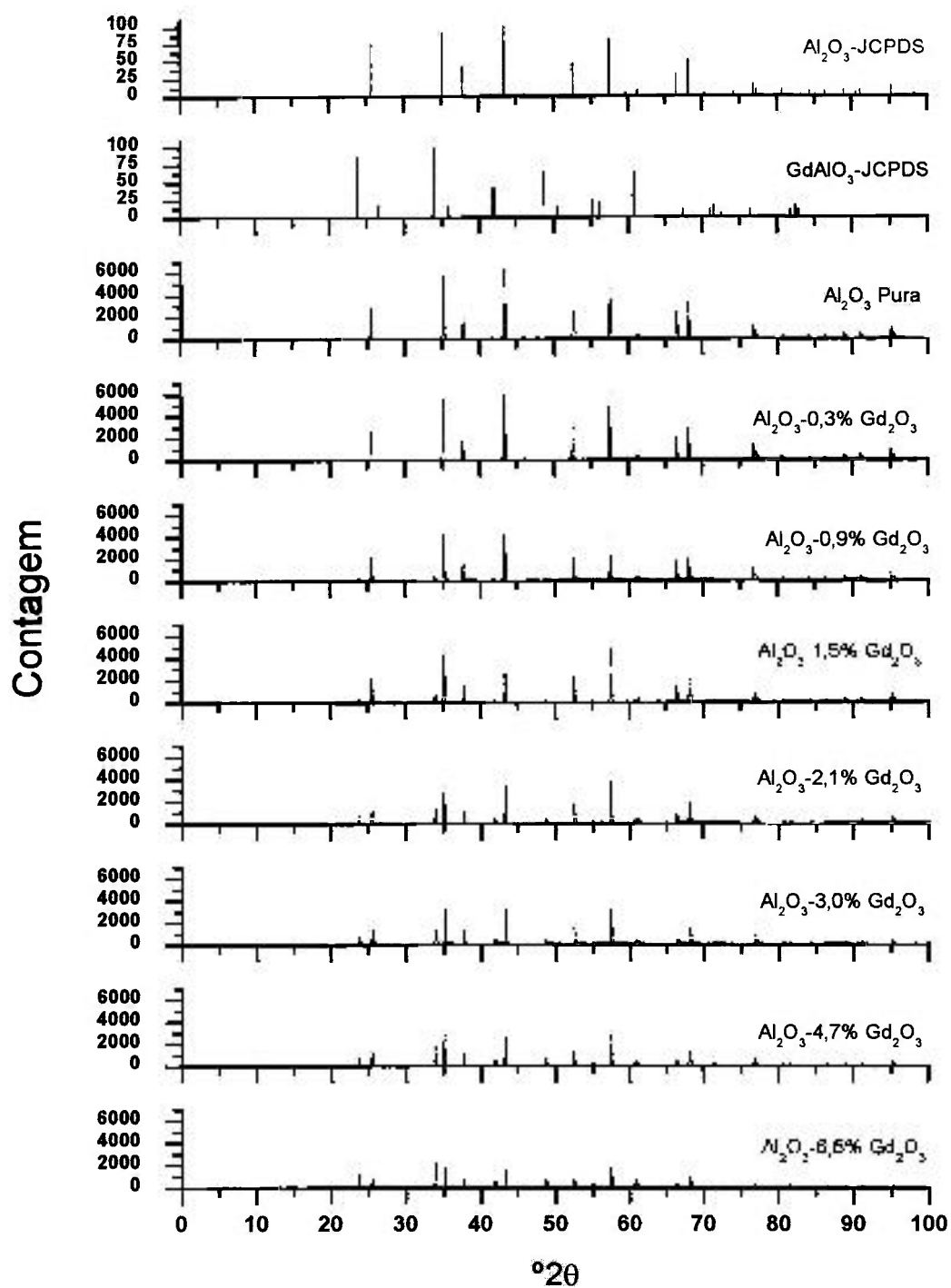


Figura 4.32: Espectro de difração de raios X das pastilhas tipo I de alumina e alumina-gadolínia sinterizadas a 1580°C e indicação dos picos característicos da alumina (vermelho) e do aluminato de gadolínio (azul).

Os resultados experimentais de quantificação da fase aluminato de gadolínio são apresentados na figura 4.33 juntamente com os valores calculados pela regra das misturas. Destes dados, observa-se alguns pontos contendo significativas diferenças entre as duas curvas, correspondente aos teores de 2,9 e 4,1%mol de aluminato de gadolínio, onde os valores apresentados na curva de fração volumétrica de aluminato de gadolínio experimental são inferiores aos valores correspondentes da curva de fração volumétrica calculada. Considerando-se o fato dos resultados de determinação de gadolínio por fluorescência de raios-X (tabela 4.7) estarem muito próximos dos teores efetivamente adicionados às massas de compactação e desconsiderando uma perda de gadolínio por evaporação durante a sinterização, pode-se atribuir esta diferença entre os valores às incertezas associadas à técnica de quantificação experimental.

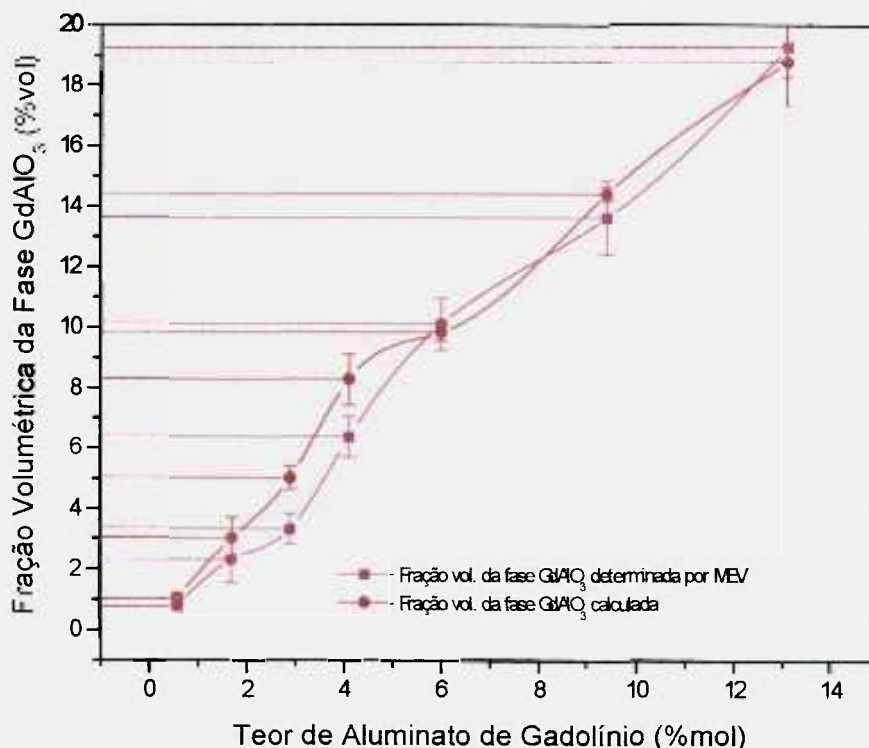


Figura 4.33: Comparação entre a fração volumétrica da fase  $GdAlO_3$  determinada experimentalmente e a fração volumétrica calculada pela regra das misturas.

As dispersões entre os resultados experimentais podem ser melhor identificadas pela apresentação dos resultados de fração volumétrica, por campo de medição e composição química, na forma de histogramas, figura 4.34. Desta figura, pode-se

observar a dispersão entre os resultados obtidos nos dez campos de medição por composição química.

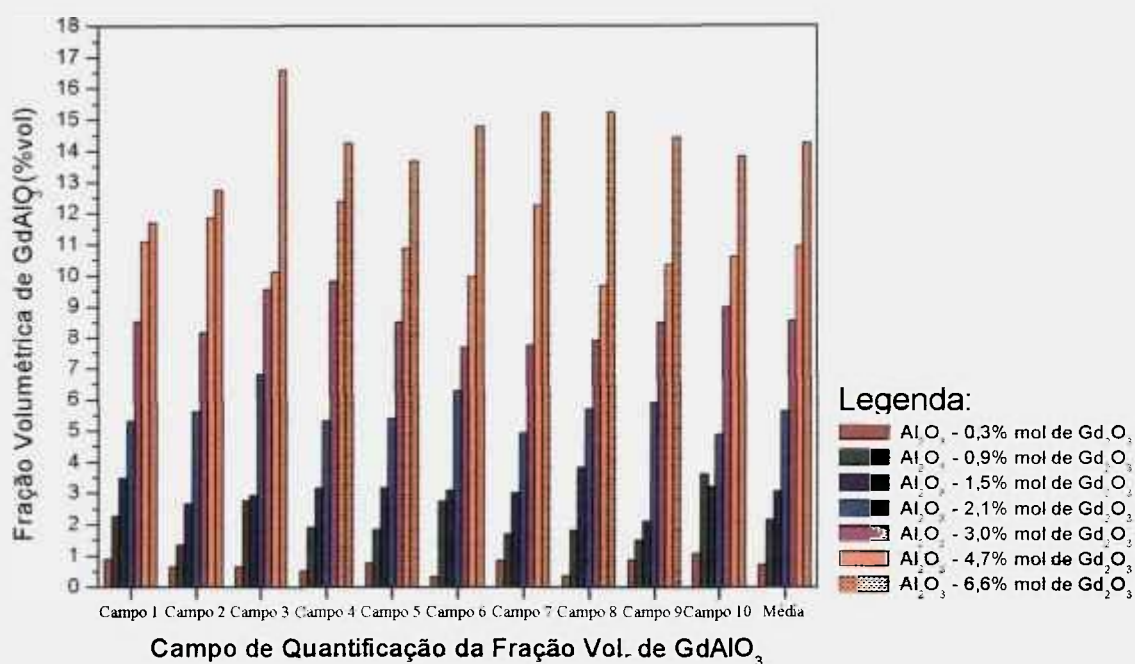


Figura 4.34: Resultados experimentais de fração volumétrica do aluminato de gadolínio e respectivos valores médios, individualizados por campo de observação e composição química dos corpos de provas.

Finalmente, uma visualização da homogeneidade das dispersões da fase aluminato de gadolínio pode ser realizada nas micrografias apresentadas na figura 4.35, que foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons retroespalhados. Desta figura, pode-se observar o predomínio da fase de aluminato de gadolínio entre os grãos da fase alumina, sendo a ocorrência de aluminato de gadolínio internamente aos grãos de alumina provavelmente associada ao plano de corte das amostras, que intercepta os vértices das fases posicionadas acima ou abaixo deste, e não ao envolvimento de uma fase por outra em decorrência da movimentação dos contornos de grãos.

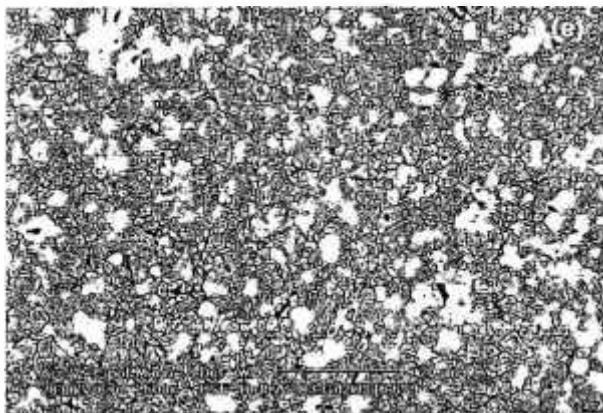
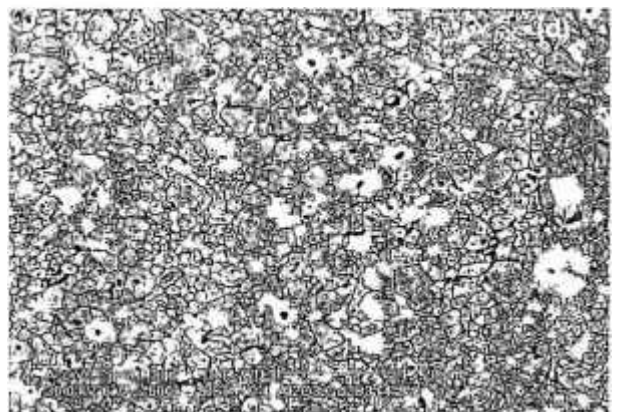
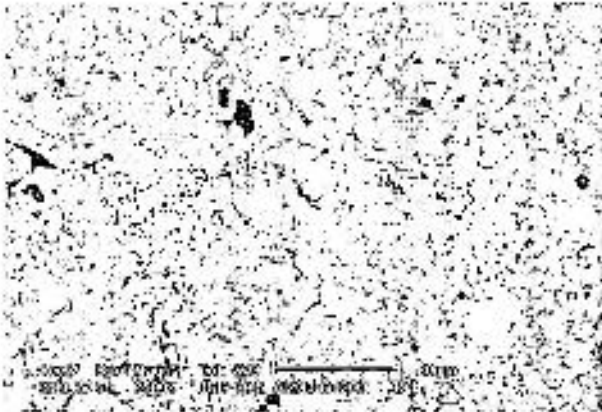
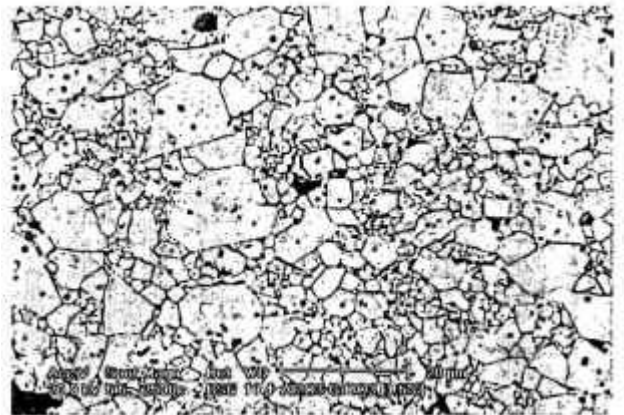


Figura 4.35: Micrografias de corpos de provas sinterizados a 1580°C por 60 minutos, obtidas por MEV, utilizando-se elétrons retroespalhados. Dispersão do aluminato de gadolínio (fase clara) na matriz de alumina (fase escura) para alumina com 0,3%mol (a), 1,5%mol (b), 3,0%mol (c), 4,7%mol (d) e 6,6%mol (e) de gadolínio.

Desta mesma figura, nota-se ainda a existência de porosidade posicionada internamente aos grãos de aluminato de gadolínio (micrografias 4.35(d), (e) e (f), indicando a ocorrência de um crescimento anormal de grão também para esta fase. Esta observação coincide com dados de literatura<sup>51,54</sup>, que afirmam a existência deste fenômeno em muitos óxidos cerâmicos e alguns carbetos.

#### **4.7. Caracterização Mecânica dos Corpos de Provas Sinterizados.**

##### **4.7.1. Determinação da dureza**

No ensaio de determinação de dureza realizado nas barras de alumina pura, figura 4.36, foram obtidos valores entre 13,9 a 14,5GPa, para variações da carga dos testes de 5 a 30kgf, enquanto a literatura<sup>21</sup> indica valores até 24,5GPa, utilizando-se cargas de teste próximas a 29kgf.

Os valores de dureza dos corpos de provas de alumina-gadolínia, apresentados na figura 4.37 e na tabela 4.12, revelaram uma dureza média de 14,5; 12,9; 13,4; 12,6 e 13,6GPa para a alumina pura e contendo 1,5; 3,0; 4,7 e 6,6%mol de gadolínia, respectivamente, para variações da carga dos testes de 5 a 30kgf. Pode-se observar nestes resultados que existem indícios de influência do teor de aluminato de gadolínio sobre a dureza dos componentes, porém as barras de erro não permitem a elaboração de comentários conclusivos. Os desvios significativos decorrentes dos cálculos estatísticos da dureza foram atribuídos à aleatoriedade da distribuição da fase aluminato de gadolínio e da porosidade nas regiões submetidas às impressões.

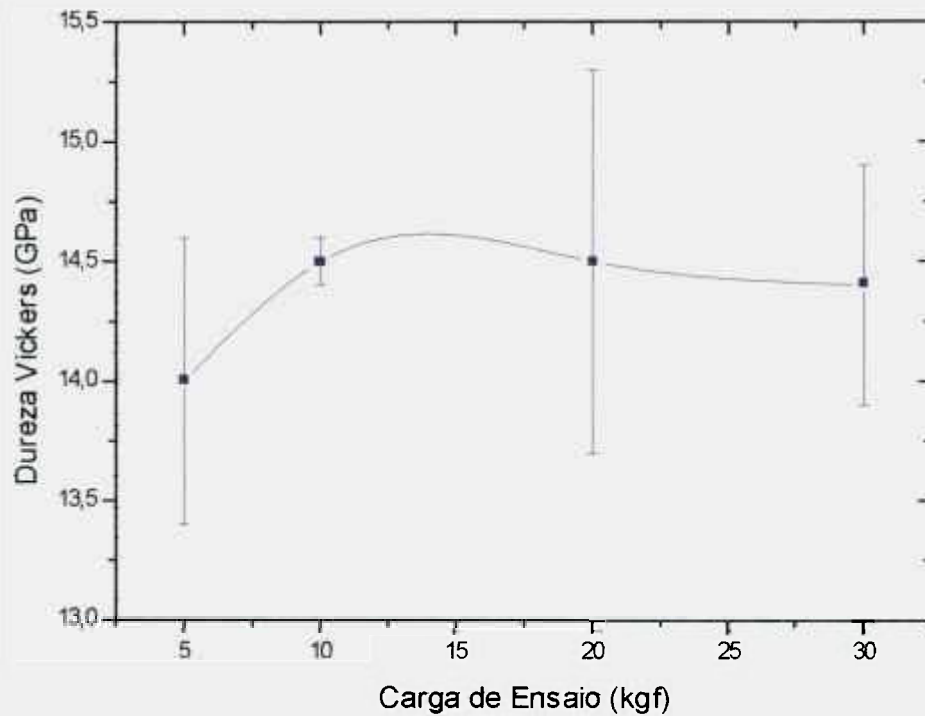


Figura 4.36: Resultados do ensaio de determinação de dureza nas barras de alumina sinterizadas a 1600°C por 90 minutos, com variação da carga de ensaio de 5 a 30kgf.

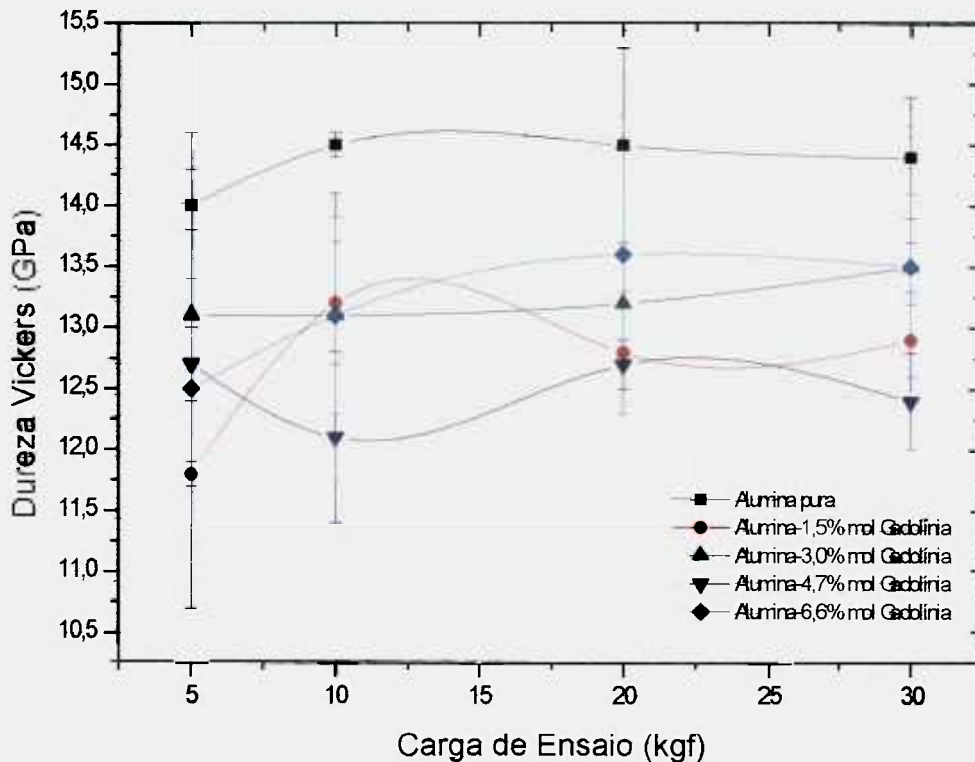


Figura 4.37: Dureza das barras de alumina-gadolínia em função da carga de ensaio.

Tabela 4.12: Valores de dureza das barras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Carga de Ensaio (kgf)	Valores de Dureza Vickers (GPa)									
	Alumina Pura		Alumina-1,5%mol $\text{Gd}_2\text{O}_3$		Alumina-3,0%mol $\text{Gd}_2\text{O}_3$		Alumina-4,7%mol $\text{Gd}_2\text{O}_3$		Alumina-6,6%mol $\text{Gd}_2\text{O}_3$	
	$\overline{Hv}$	$\sigma$	$\overline{Hv}$	$\sigma$	$\overline{Hv}$	$\sigma$	$\overline{Hv}$	$\sigma$	$\overline{Hv}$	$\sigma$
5	14,0	0,6	11,8	0,1	13,1	0,7	12,7	0,3	12,5	1,8
10	14,5	0,1	13,2	0,5	13,1	1,0	12,1	0,7	13,1	0,8
20	14,5	0,8	12,8	0,5	13,2	0,5	12,7	0,2	13,6	0,9
30	14,4	0,5	12,9	0,3	13,5	0,2	12,4	0,4	13,5	0,6

Pode-se observar na figura 4.37, que o valor de dureza para a alumina pura distingui-se dos valores de dureza dos corpos de provas de alumina-gadolínia, que demonstraram-se equivalentes. A figura 4.38 apresenta as micrografias das indentações resultantes do ensaio de dureza realizado em corpos de prova de alumina pura (a) e de compósito contendo 4,7%mol de gadolínia (b).

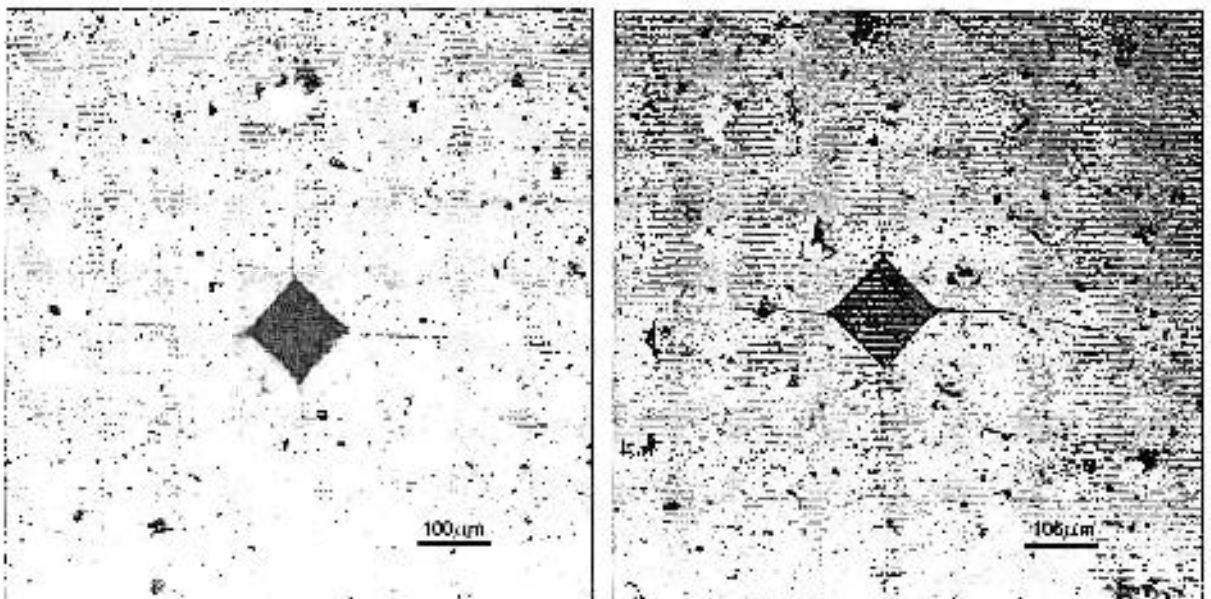


Figura 4.38: Micrografias obtidas por microscopia óptica de barras de alumina pura (a) e de compósito contendo 4,7%mol de gadolínia (b) apresentando as indentações e trincas resultantes do ensaio de dureza. O ensaio foi realizado com carga de até 30kgf, com tempo de aplicação de 15 segundos.

### 4.7.3. Determinação da resistência à flexão

Diversos autores<sup>11,20,21,99,106,107</sup> têm correlacionado o limite de resistência a flexão da alumina com a presença de outras fases, com o tamanho médio dos grãos e com a porosidade residual de corpos de provas. Dentre as informações disponíveis, vale destacar as que seguem:

- O limite de resistência a flexão varia com a fração volumétrica de uma segunda fase. A influência de uma segunda fase pode ser deletéria à resistência à flexão da alumina, pois a tensão presente na interface entre as fases poder gerar trincas em decorrência da deformação diferencial entre elas.<sup>11,20,21,99,106,107</sup>

- O limite de resistência a flexão é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (TG), sendo observada a correlação  $\sigma \approx (TG)^{-1/2}$ .<sup>11,19,20,21,106,107</sup>

- O limite de resistência a flexão é inversamente proporcional à fração volumétrica de poros (P), sendo observada a correlação  $\sigma \approx e^{-bP}$ , onde b é uma constante determinada pela forma e distribuição dos poros.<sup>11,19,20,21,106,107</sup>

Considerando-se a proximidade entre os valores de diâmetros equivalentes médios dos grãos para as condições analisadas, tabela 4.10, pode-se considerar no presente trabalho o tamanho médio de grão como uma constante, prevalecendo a influência da porosidade e da fração volumétrica do aluminato de gadolínio na propriedade mecânica em questão. Vale notar que nesta aproximação, a influência dos grãos dotados de tamanhos anormais serão desconsideradas e que estes grãos poderiam diminuir a resistência a flexão calculada.

Desta forma, considerando a correlação empírica entre o limite de resistência a flexão e a fração volumétrica de poros, proposta por Ryskewitsch<sup>21</sup> e expressa na equação 4.2, pode-se estimar os valores de resistência a flexão para corpos de prova de alumina:

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-nP)} \quad (4.2)$$

Onde  $\sigma$  é o limite de resistência a flexão,  $\sigma_0$  é o limite de resistência a flexão para o corpo teoricamente denso,  $n$  é uma constante adimensional que encontra-se no intervalo de 3,1 a 4,6 para a alumina, sendo dependente do tipo de porosidade (localização, distribuição, tamanho e forma) e  $P$  é a fração de poros (abertos e fechados).

Dos resultados experimentais do ensaio de flexão, tabela 4.13, pode ser observado que o valor de tensão de ruptura média ( $\sigma$ ) para a alumina, 392,3MPa, é significativamente inferior ao seu limite de resistência à flexão teórico, 982,76MPa<sup>21</sup> e superior aos valores de resistência a flexão para a alumina policristalina, disponíveis na literatura e apresentados abaixo:

- Passmore, Spriggs e Vasilos <sup>Apud ref [21]</sup>:  $S_{25^\circ C} = 982,76.e^{-11,83P}.G^{-0,60+3,33P}$ , onde  $P$  é a fração volumétrica de poros e  $G$  é o diâmetro equivalente médio dos grãos e  $S$  é o  $\sigma_{max}$  em MPa.

- Spriggs, Mitchell e Vasilos <sup>Apud ref [21]</sup>: 26.000psi (179,3MPa) para alumina policristalina com 94%D.T. e 17.500psi (121MPa) para 85%D.T..

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de flexão das barras de alumina-gadolínia, figura 4.39, indicam equivalência nos valores de tensões de ruptura dos corpos de provas, embora as frações volumétricas de poros e a fração volumétrica da fase aluminato de gadolínio tenham variado significativamente entre as condições analisadas.

Tabela 4.13: Resistência a flexão da alumina e dos compósitos alumina-gadolínia.

Teor de Gadolína	Tensão de Ruptura Média (MPa)	Desvio Padrão da Tensão de Ruptura
0,0	392,3	19,7
0,3	376,4	40,8
1,5	387,6	30,8
3,0	379,7	47,8
4,7	349,6	83,8
6,6	364,7	25,3

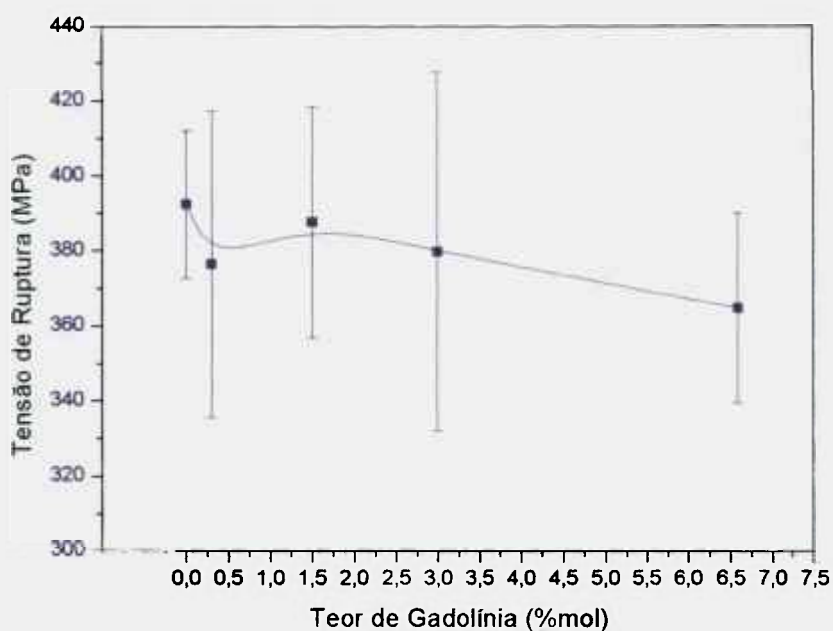


Figura 4.39: Resistência a flexão dos corpos de prova de alumina e alumina-gadolínia obtidos em ensaio com três pontos, com velocidade de 0,2mm/min., temperatura de 28°C e distância entre apoios de 25,3mm.

Uma comparação entre o valor médio de tensão de ruptura determinado para os corpos de prova de alumina pura ( $392,3 \pm 19,7$ MPa) e o valor calculado utilizando-se a

equação empírica proposta por Passmore, Springgs e Vasilos<sup>Apud ref [21]</sup> (661,2MPa) revela uma diferença significativa (40%). Nesta comparação, utilizou-se os valores médios de porosidade residual (2,2%vol) e o tamanho médio de grão determinado para a alumina pura (1,29 $\mu$ m). Esta diferença entre a média dos valores experimentais e o valor calculado indica a impossibilidade de aplicação direta do modelo para estimativa desta propriedade mecânica e indica que as constantes “-11,83”, “-0,60” e “3,33” devem ser consideradas como parâmetros empíricos influenciados pelas impurezas presentes, rugosidade superficial, paralelismo e perpendicularismo dos corpos de provas, dentre outros fatores relevantes.

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de flexão das barras de alumina-gadolínia indicam uma equivalência entre os valores de tensão de ruptura para todas as composições, embora as frações volumétricas de poros tenham variado significativamente (de 2,8 a 9,5%vol) entre as condições analisadas do compósito. Desta forma observa-se que o limite de resistência a flexão dos corpos de prova pode ter sido influenciado pelo aluminato de gadolínio presente, que compensou o efeito da porosidade mantendo-os equivalentes.

#### 4.7.4. Determinação do módulo elástico

O módulo elástico determinado para a alumina pura, cujos resultados permaneceram entre 370 e 390GPa, foi comparado com valores resultantes da aplicação dos dados de porosidade experimentais em uma equação empírica<sup>21</sup> que relaciona o módulo de elasticidade da alumina com a sua porosidade, equação 4.3.

$$E_{(policristalina)} = 59,49 \cdot 10^6 \cdot e^{-3,95 \cdot P} \quad (4.3)$$

Onde  $E_{(policristalina)}$  é o módulo de elasticidade esperado da  $\alpha$  alumina policristalina em psi,  $59,49 \cdot 10^6$  é o módulo de elasticidade teórico da alumina policristalina, em psi, e  $P$  é a fração volumétrica de poros.

De modo a uniformizar as unidades de tensão utilizadas, procedeu-se à conversão da equação 4.3, que expressa o resultado em psi, para a equação 4.4, que expressa o resultado em GPa.

$$E_{(policristalina)} = 410.e^{-3,95.P} \quad (4.4)$$

Onde o fator 410 corresponde ao módulo de elasticidade teórico da alumina policristalina, em GPa.

Da comparação entre os resultados experimentais dos corpos de provas ressinterizados e os valores esperados, calculados utilizando-se a equação 4.4, pode-se verificar na figura 4.40 a influência deletéria da porosidade e uma boa correlação com os dados experimentais.

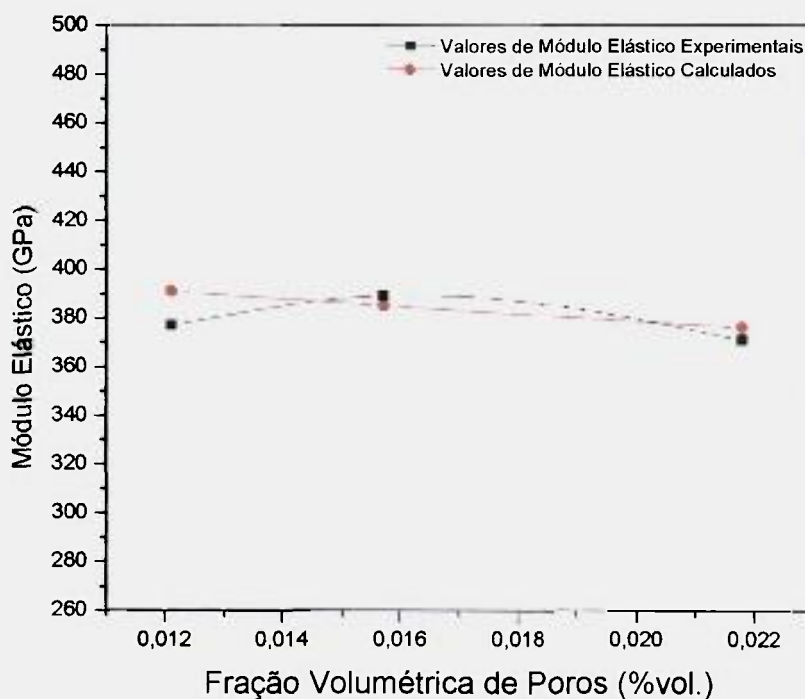


Figura 4.40: Comparação dos resultados experimentais de módulo de elasticidade com os valores esperados, obtidos por equacionamento empírico, para a  $\alpha$ .alumina policristalina.

Os resultados dos ensaios de determinação do módulo elástico dos corpos de provas de alumina-gadolínia, apresentados na figura 4.41, indicam que a diminuição do

módulo elástico dos corpos de provas de alumina-gadolínia em função da porosidade foi significativamente menor que a calculada para a alumina pura.

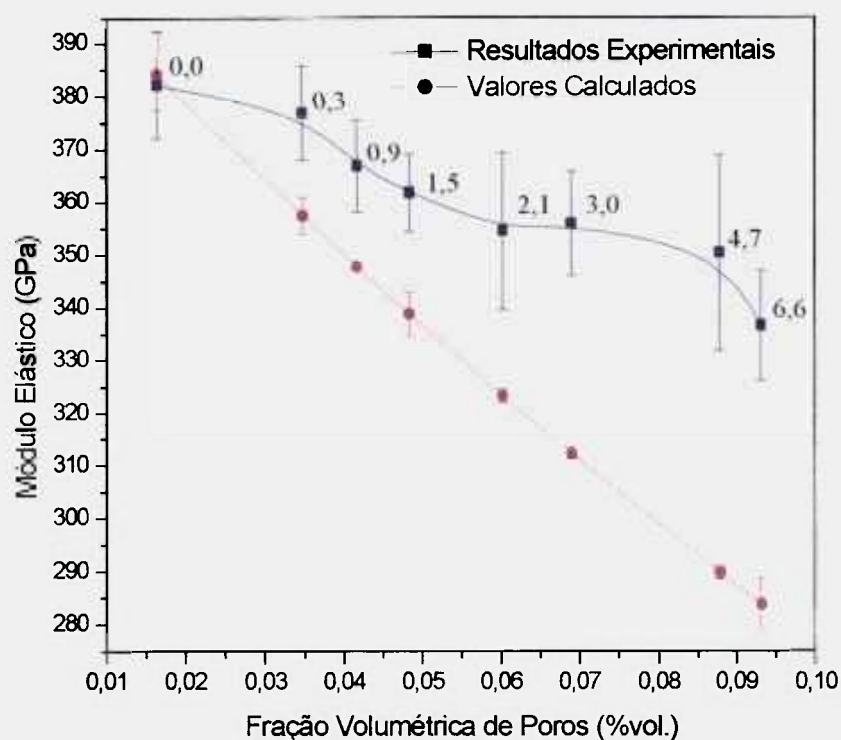


Figura 4.41: Módulos de elasticidade experimentais das lâminas de alumina-gadolínia sinterizadas a 1600°C por 49 horas e valores de módulo de elasticidade calculados para a alumina pura em função da porosidade. Os numerais próximos aos pontos da curva experimental indicam o teor de gadolínia adicionado em %mol.

Com base nestes resultados, pode-se considerar que o teor de aluminato de gadolínio influenciou significativamente o módulo elástico dos corpos de provas. Enquanto é observada a coincidência dos valores calculado e experimental para a alumina pura, contendo 1,6% em volume de poros (382 e 384GPa), observa-se maiores valores de módulo elástico nos compósitos, sendo esta propriedade influenciada significativamente pelo teor de aluminato de gadolínio. Considerando uma porosidade de 9,3% em volume, correspondente ao compósito 6,6%mol de gadolínia, o módulo elástico calculado para a alumina, aproximadamente 285GPa, é substancialmente inferior ao determinado para o compósito (337GPa).

## 4.8. Caracterização Térmica dos Corpos de Provas Sinterizados

### 4.8.1. Determinação do coeficiente de expansão térmica linear

A expansão térmica pode ser considerada unidirecionalmente, expansão térmica linear, bidirecionalmente, expansão térmica superficial, e tridimensionalmente, expansão térmica volumétrica. No presente trabalho será considerada a expansão térmica linear, que é expressa por seu coeficiente ( $\alpha$ ) dado pela equação 4.5:<sup>21</sup>

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (4.5)$$

Onde:  $\Delta l$  é a variação da dimensão linear,  $\Delta T$  é a variação de temperatura e  $l_0$  é a dimensão inicial, sendo a expansão térmica linear expressa em  $\text{cm.cm}^{-1}.\text{°C}^{-1}$  ou, simplesmente,  $\text{K}^{-1}$  ou  $\text{°C}^{-1}$ .

A comparação entre os valores de  $\alpha$  experimentais e os dados obtidos por Gitzen<sup>21</sup>, figura 4.42, revela que a alumina utilizada no presente experimento apresenta uma maior taxa de variação de  $\alpha$  com a temperatura.

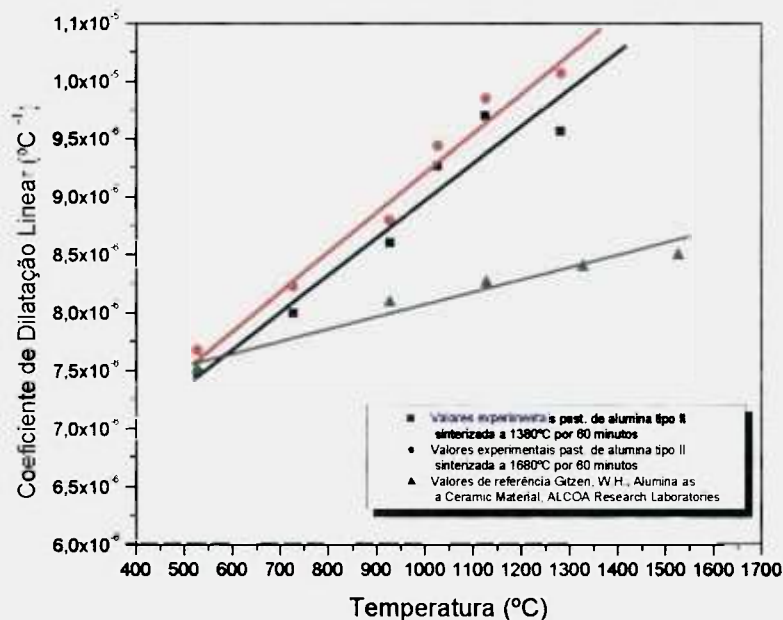


Figura 4.42: Coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) de pastilhas de alumina tipo II sinterizadas a 1380 e 1680°C, ao ar, por 60 minutos.

Os resultados de determinação de  $\alpha$  para os corpos de provas de alumina e alumina com 1,5%, 4,7% e 6,6%mol de gadolína, figura 4.43, não indicam dependência entre a expansão térmica linear ( $dL/L_0$ ) e o teor de aluminato de gadolínio presente nos corpos de provas.

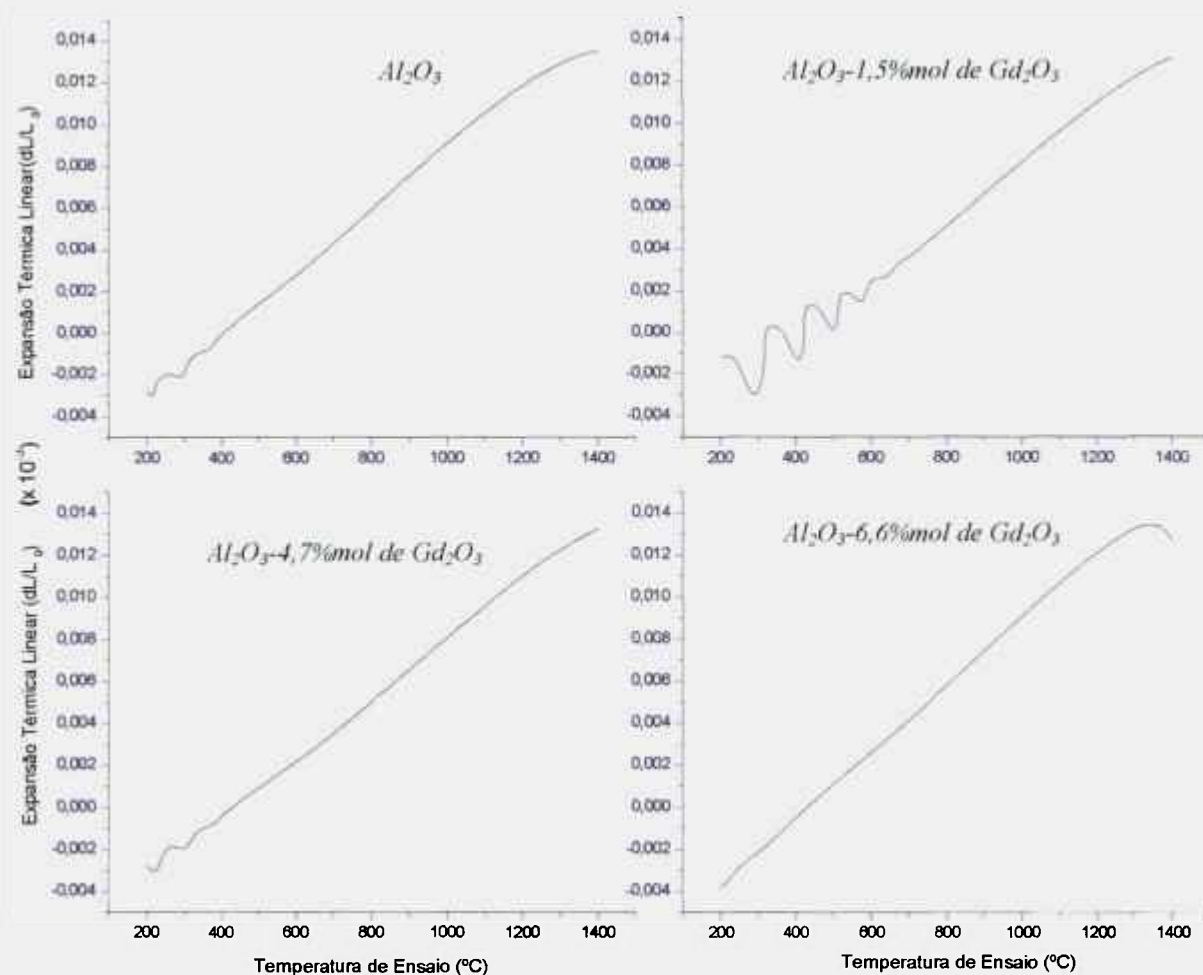


Figura 4.43: Curvas de expansão térmica linear para a alumina pura e compósitos com 1,5%, 4,7% e 6,6%mol de gadolína, sinterizados a 1380°C.

A apresentação dos coeficientes de expansão térmica em função da temperatura para os corpos de provas de alumina pura e compósitos contendo 1,5%, 4,7% e 6,6%mol de gadolína em um mesmo gráfico, figura 4.44, permite uma melhor visualização da independência desta propriedade em relação ao teor de aluminato de gadolínio. Nesta figura, observã-se a superposição das curvas para todas as condições analisadas, sendo que existem dois intervalos de temperatura que não devem ser considerados na avaliação dos resultados experimentais: (1) intervalo de temperatura

entre 20 e 310°, onde a acomodação termomecânica dos dispositivos de medição influenciaram os resultados e (2) intervalo de temperatura entre 1227 e 1365°C, onde a resinterização dos corpos de provas tem início.

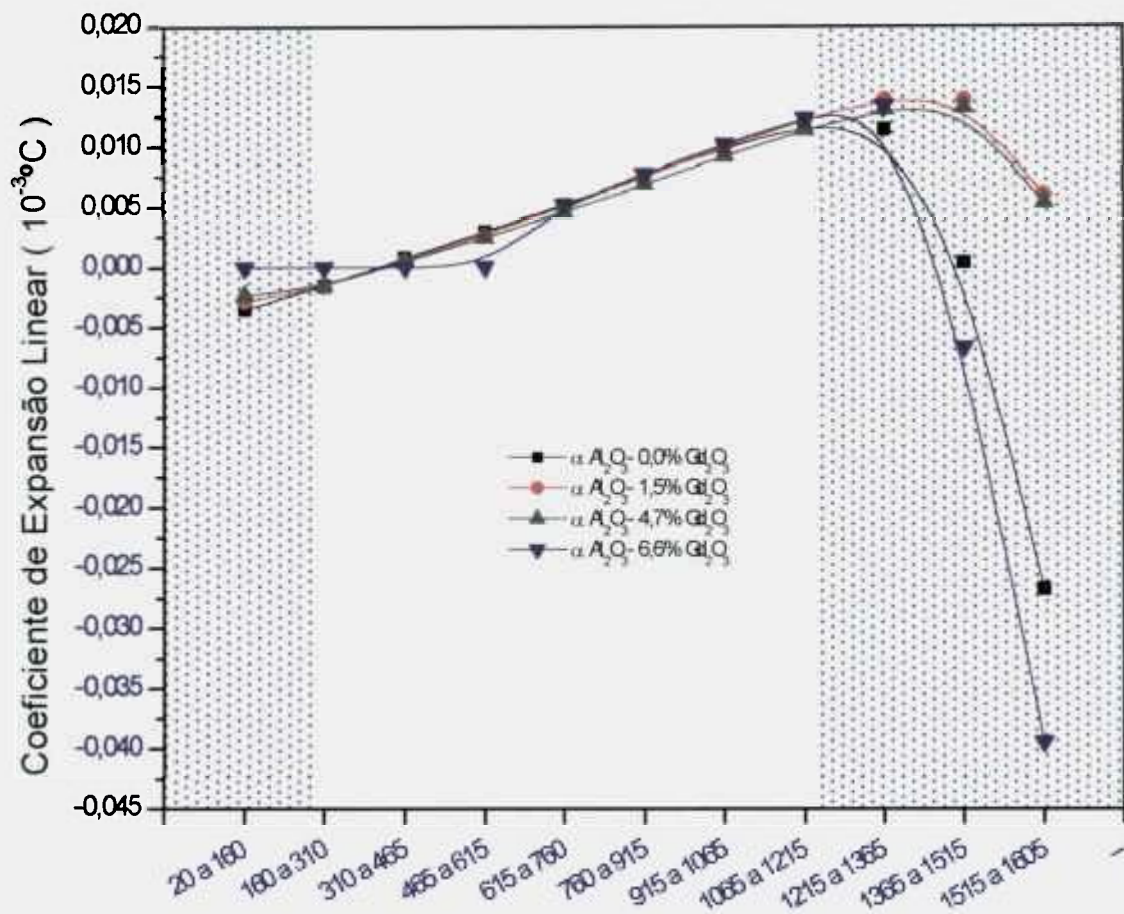


Figura 4.44: Coeficientes de expansão térmica linear calculados em faixas de temperatura para a alumina pura e aluminas contendo 1,5%, 4,7% e 6,6% mol de gadolína, sinterizados a 1380°C

Os resultados experimentais referentes aos corpos de prova sinterizados a 1680°C não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de coeficientes de expansão térmica ora apresentados.

#### 4.8.2. Determinação da difusividade térmica

A difusividade térmica foi determinada utilizando-se três metodologias de cálculo distintas, figura 4.45, (1) método <sup>Apud ref [102,103]</sup>, (2) método de Clark & Taylor <sup>Apud ref [102,103]</sup> e (3) método de Degiovanni <sup>Apud ref [102,103]</sup>. Nesta figura, os valores experimentais obtidos para os corpos de provas de alumina são apresentados juntamente com os valores obtidos por W. H. Gitzen<sup>21</sup> e observa-se que a curva de difusividade térmica, em função da temperatura, obtida pela metodologia de cálculo proposta por Degiovanni apresentou elevada dispersão de resultados para a primeira medição (300°C). Adicionalmente, os resultados obtidos neste trabalho coincidem com os valores obtidos por Gitzen, exceto para os resultados obtidos pela metodologia proposta por Degiovani, cuja coincidência de valores ocorre somente para temperaturas superiores a 800°C.

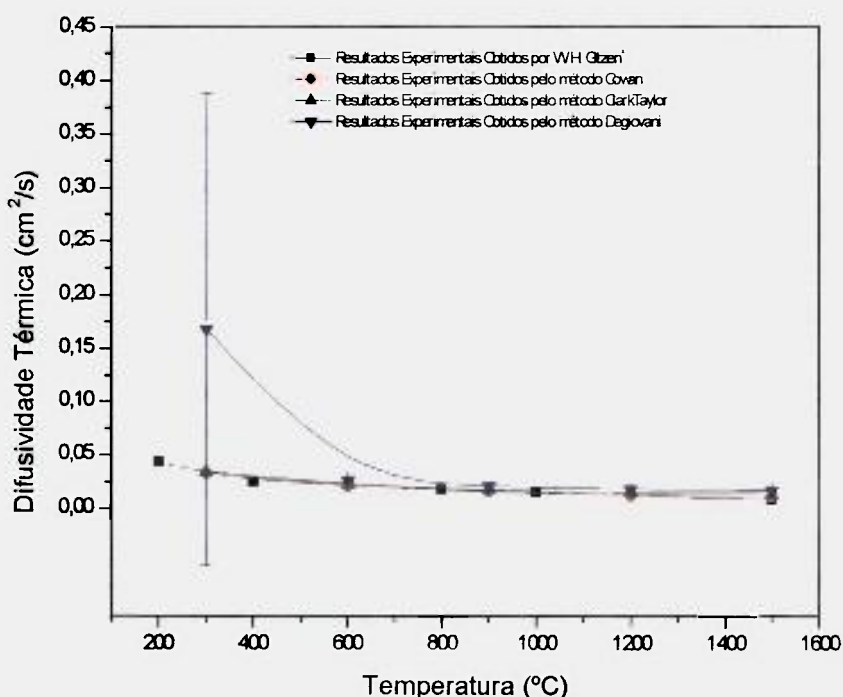


Figura 4.45: Difusividade térmica determinada em disco de alumina sob vácuo a temperaturas até 1500°C pela técnica de pulso de laser e valores de referência obtidos por Gitzen<sup>21</sup>.

Os resultados apresentados na figura 4.46 indicam que a difusividade térmica varia exponencialmente com a temperatura e confirmam que a metodologia de cálculo

proposta por Degiovanni resulta em valores que menos se aproxima da curva de referência proposta por Gitzen<sup>21</sup>.

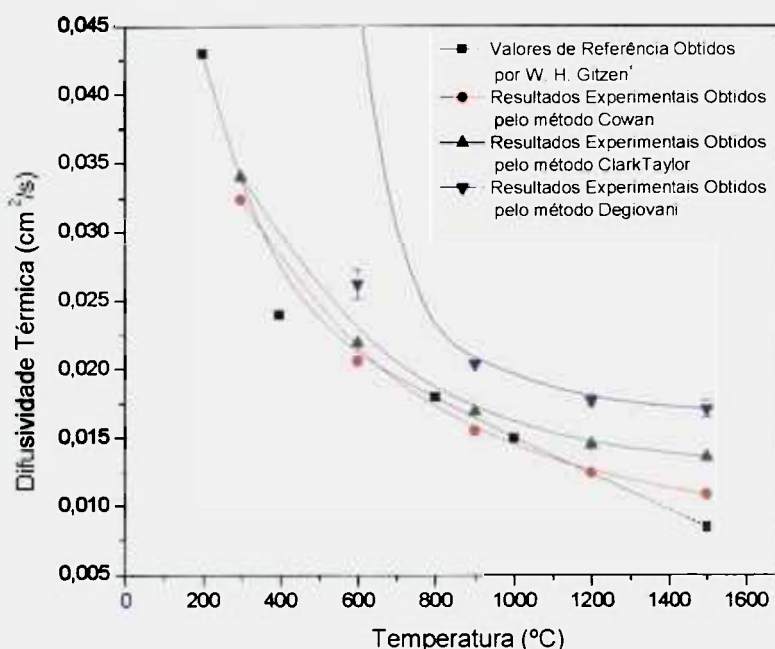


Figura 4.46: Curvas experimentais difusividade térmica, curvas exponenciais ajustadas sobre os dados, para os corpos de provas de alumina em função da temperatura, obtidas pelas metodologias de cálculo propostas por Cowan<sup>Apud ref [102,103]</sup>, Clark & Taylor<sup>Apud ref [102,103]</sup> e Degiovanni<sup>Apud ref [102,103]</sup> e curva de referência obtida por Gitzen<sup>21</sup>.

Os valores de difusividade térmica para os corpos de provas de alumina gadolínica, calculados pelas metodologias de cálculo propostas por Cowan, Clark & Taylor e Degiovanni, são apresentados nas figuras 4.47, 4.48 e 4.49, respectivamente. Estas figuras indicam uma tendência de diminuição da influência do aluminato de gadolínio na difusividade térmica com o aumento da temperatura de ensaio, sendo esta tendência melhor observada nas figuras 4.48 e 4.49.

Na análise de propriedades térmicas deve-se considerar a relevância das características microestruturais. Neste caso, é considerado um arranjo de duas fases esferoidais descontínuas (aluminato de gadolínio e porosidade), disperso numa fase contínua (alumina). As características microestruturais, por sua vez, não bastam para o modelamento do sistema e outras premissas relevantes devem ser consideradas.<sup>21,68,102,103</sup>

- A geometria do corpo será uma placa de espessura desprezível.
- O fluxo de calor é perpendicular à placa.
- Todas as fases inseridas na placa apresentam o mesmo gradiente térmico.
- O maior fluxo de calor atravessa a fase melhor condutora, sendo desconsiderado o fluxo de calor pela fase porosa.

A difusividade térmica do sistema alumina-gadolínia pode ser expressa pela regra das misturas, equação 4.6:<sup>20,33,37,</sup>

$$\alpha_m = \eta_1 \cdot \%Al_2O_3 \cdot \alpha_{Al_2O_3} + \eta_2 \cdot \%GdAlO_3 \cdot \alpha_{GdAlO_3} \quad (4.6)$$

Onde  $\alpha_m$  é a difusividade térmica experimental da mistura,  $\alpha_{Al_2O_3}$  é a difusividade térmica da alumina,  $\alpha_{GdAlO_3}$  é a difusividade térmica do aluminato de gadolínio, % é a fração volumétrica da fase de interesse e  $\eta_1$  e  $\eta_2$  são fatores de influência associados às características de mistura das fases.

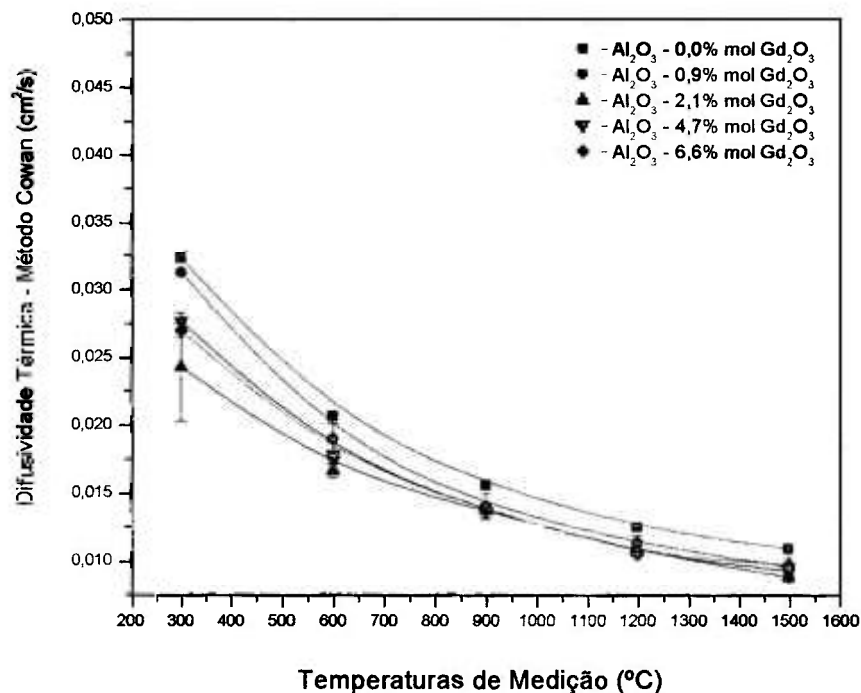


Figura 4.47: Difusividade térmica da alumina pura e dos corpos de provas de alumina-gadolínia em função da temperatura, obtida pela metodologia de cálculo propostas por Cowan. <sup>Apud ref [102,103]</sup>

Duas ou mais fases podem estar presente num sistema e, conseqüentemente, podem estar associadas em três configurações básicas: (a) sistema com fases em série; (b) sistema com fases em paralelo e (c) sistema com fases dispersas. Em um sistema com a configuração de fases em série, figura 4.48(a), a fase de menor difusividade térmica controlará o fluxo de calor pelo sistema, enquanto que num sistema com a configuração de fases em paralelo, figura 4.48(b), a fase de maior difusividade térmica controlará o fluxo de calor pelo sistema, pois por ela passará a maior quantidade de calor. Em sistemas com a configuração de fases dispersas, figura 4.48(c), a fração volumétrica da fase dispersa influenciará proporcionalmente a difusividade térmica do sistema, porém haverá predominância da difusividade da fase contínua. Esta proporcionalidade de influência na difusividade térmica é representada pelos fatores de influência definidos como " $\eta_1$ " e " $\eta_2$ ", equação 4.6, que também dependem da temperatura e da anisotropia da fase contínua, dentre outros fatores.

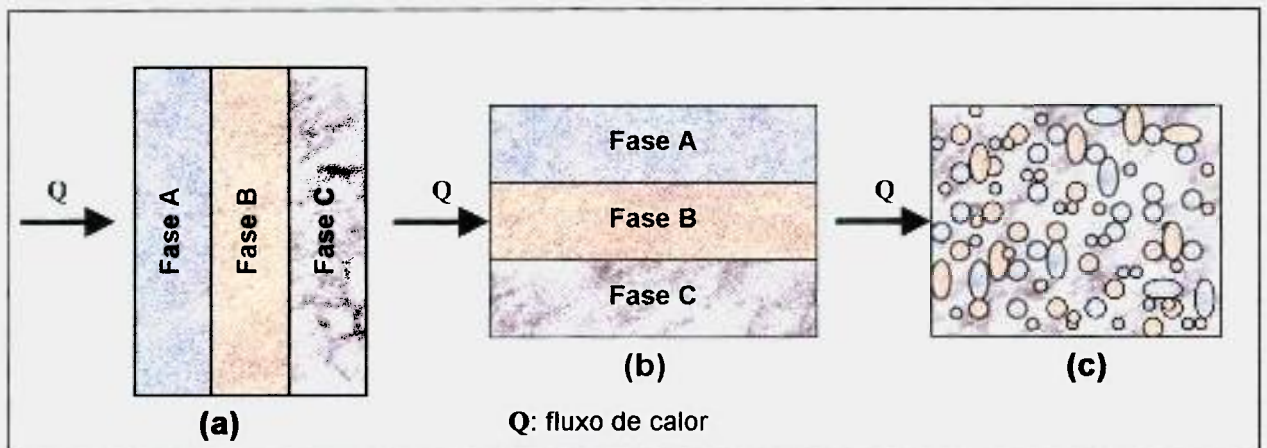


Figura 4.48: Associações básicas entre fases em um sistema polifásico: (a) sistema com fases em série; (b) sistema com fases em paralelo e (c) sistema com fases dispersas.

De fato, os resultados de difusividade térmica experimentais indicam que o componente de maior  $\alpha$ , a alumina, determinou o  $\alpha$  da mistura, sendo observado que

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3} \approx \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

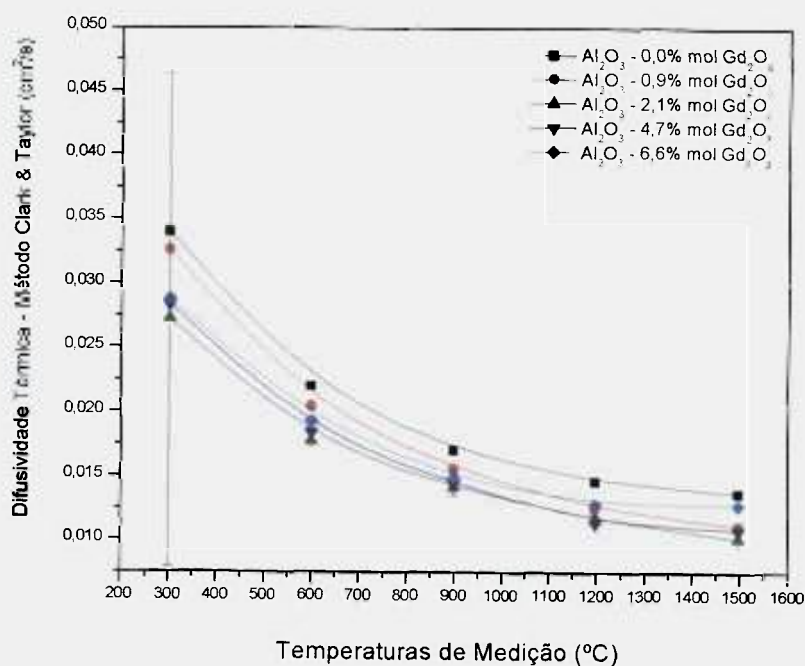


Figura 4.49: Difusividade térmica da alumina pura e dos corpos de provas de alumina-gadolínia em função da temperatura, obtida pela metodologia de cálculo proposta por Clark & Taylor. Apud ref [102,103]

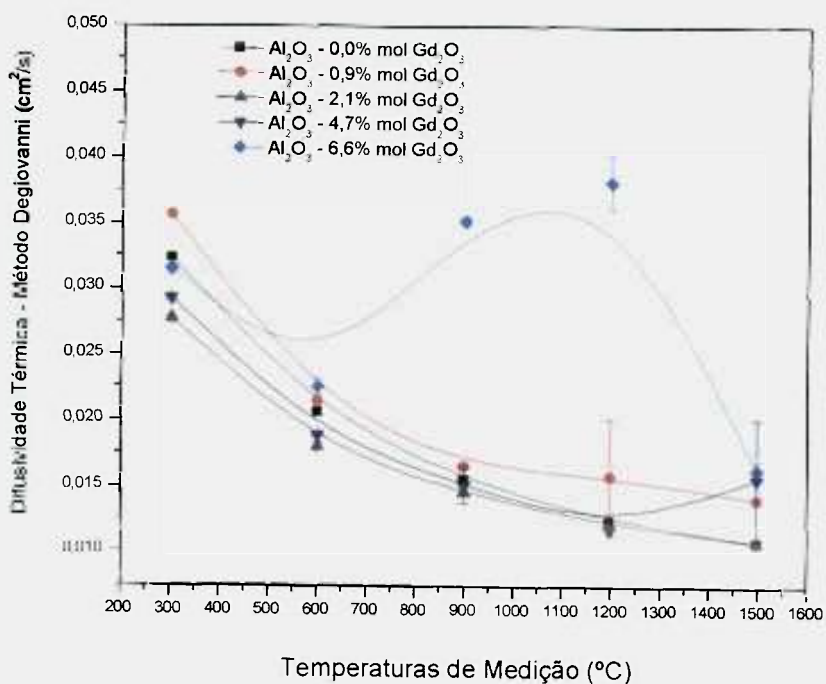


Figura 4.50: Difusividade térmica da alumina pura e dos corpos de provas de alumina-gadolínia em função da temperatura, obtida pela metodologia de cálculo proposta por Degiovanni. Apud ref [102,103]

Da comparação entre figuras 4.47, 4.49 e 4.50, observa-se uma menor correlação entre os valores calculados pela metodologia proposta por Degiovanni e a curva de referência para as condições analisadas. Esta baixa correlação está associada ao comportamento da amostra quando sujeita ao pulso de laser<sup>102</sup>, que é decorrente, por sua vez, da velocidade de difusão da energia térmica no material. Para melhor entendimento deste comportamento, deve-se considerar que os materiais sujeitos ao pulso de laser comportam-se de duas formas básicas: (1) a superfície oposta à incidência do pulso de laser aquece antes do término do pulso, figura 4.51(a) e (2) a superfície oposta à incidência do pulso de laser aquece após o término do pulso, figura 4.51(b). A metodologia de cálculo proposta por Degiovanni contempla somente o segundo comportamento, apresentando desvios significativos quando aplicada a materiais de elevadas velocidades de difusão de energia térmica.

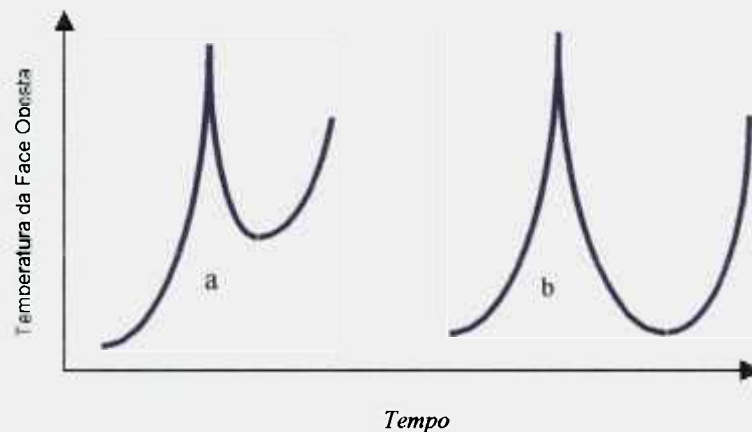


Figura 4.49: Variações no comportamento dos materiais submetidos ao pulso de laser<sup>102</sup>: (a) a superfície oposta à incidência do pulso de laser aquece antes do término do pulso e (b) a superfície oposta à incidência do pulso de laser aquece após o término do pulso.

#### 4.8.3. Determinação da energia de ativação do processo de sinterização

Baseado nos conceitos apresentados nos itens 2.3.3.8 e 3.11.3, utilizou-se corpos de provas de alumina pura para a verificação do ajuste sobre a curva  $\ln\{(dY/dt)[1/Y(1-Y)]\}$  em função de  $\ln[(1-Y)/Y]$ , obtido pela análise SID ("Stepwise Isothermal

Dilatometry”) em alumina, figura 4.52. A determinação das constantes  $K(T)$  em todas as isotermas permitiu a construção do diagrama  $\ln K(T)$  em função de  $1/T$ . O ajuste de uma reta pelos pontos discretos (Figura 4.53) tem coeficiente angular equivalente a  $-Q/R$ .<sup>60</sup>

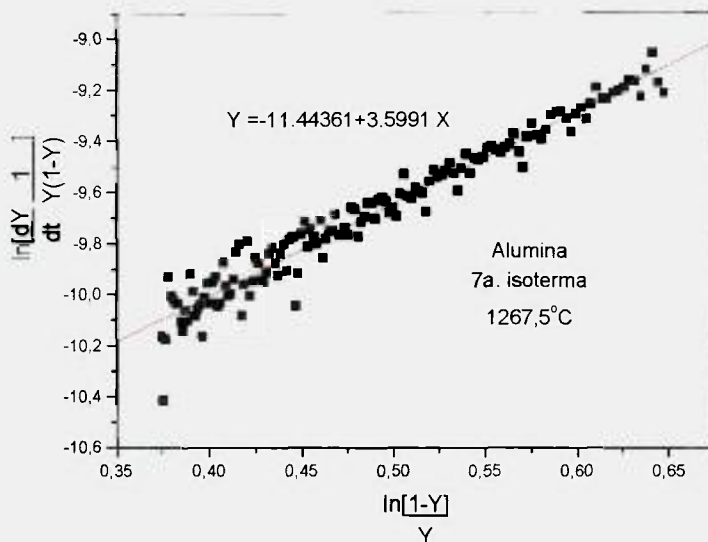


Figura 4.52: Exemplo de análise de dados obtidos por ensaio SID para alumina pura: ajuste de reta na 7ª isoterma (1267,5°C), segundo a equação 2.18.<sup>60</sup>

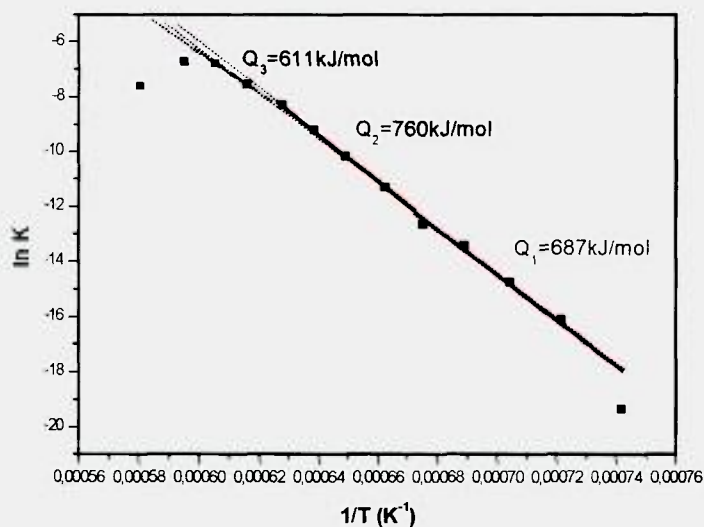


Figura 4.53: Retra traçada pelo ensaio SID para alumina pura, segundo a equação 2.20, indicando o valor de energia de ativação para sinterização.<sup>60</sup>

A energia de ativação para a alumina contendo 1,5%mol de  $Gd_2O_3$  foi determinada a partir dos dados apresentados na figura 4.54. Nesta figura observa-se

uma mudança de inclinação da reta  $\ln K(T)$  em função de  $1/T$ , que sugere uma transição de mecanismo de sinterização, acarretando uma mudança nos valores de energia de ativação<sup>60</sup>, fato este não observado para a alumina pura.

De modo a viabilizar uma análise mais analítica, a tabela 4.14 apresenta os valores do parâmetro  $n$ , de acordo com as curvas obtidas pela equação 2.19, indicando a temperatura de alteração do mecanismo de difusão predominante.

Com base na figura 4.54 e na tabela 4.14, pode-se observar que no primeiro estágio da sinterização da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1,5%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , difusão por contorno de grãos, foi determinada uma energia de ativação média de 537,4kJ/mol enquanto que no segundo estágio, difusão volumétrica, foi determinada uma energia de ativação média de 781,6kJ/mol. A transição de mecanismo de sinterização e a maior energia necessária ao processo de difusão são informações que podem explicar as menores densidades relativas dos corpos de provas contendo gadolínio, pois podem ser indícios de uma menor mobilidade atômica do gadolínio no reticulado cristalino devido ao seu maior raio atômico, quando comparado ao oxigênio e ao alumínio.

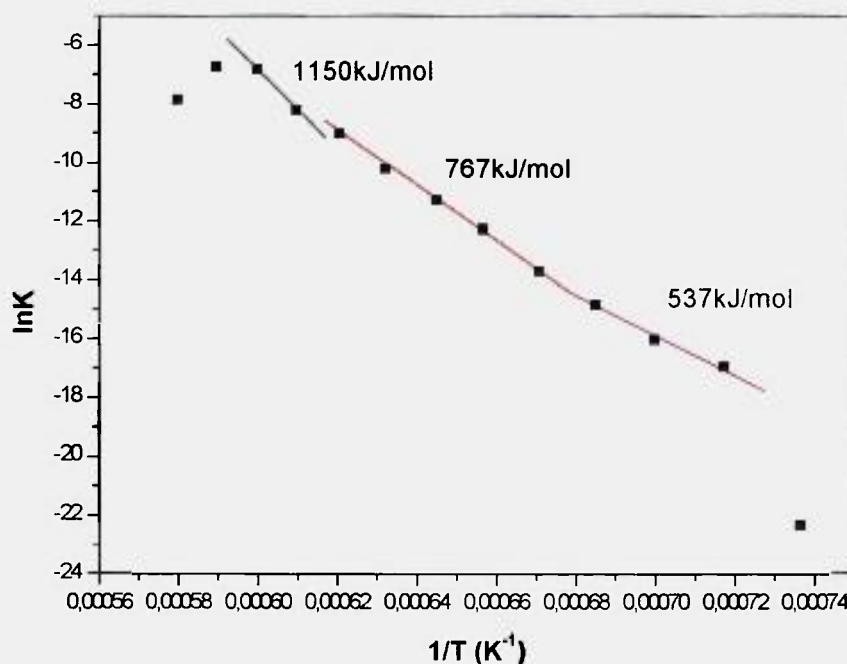


Figura 4.54: Energia de ativação determinada para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1,5%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  determinada entre 1080°C e 1510°C, utilizando-se ar como atmosfera de ensaio.<sup>60</sup>

Tabela 4.14: Valores do parâmetro n para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1,5%mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .<sup>60</sup>

ALUMINA		ALUMINA-GADOLÍNIA	
T(°C)	n	T(°C)	n
1075.3	0.242	1085	0.186
1113	0.282	1121	0.253
1147	0.279	1156	0.237
1178.5	0.284	1187	0.235
1208	0.258	1218	0.232
1237	0.279	1250	0.244
1267.5	0.278	1277.8	0.234
1292.9	0.278	1309	0.219
1320	0.306	1338.2	0.260
1351	0.376	1367	0.377
1379	0.410	1394	0.340
1408	0.547	1423	0.474
1450	1.110	1484.5	1.04

## 5. CONCLUSÕES.

As barbotinas contendo pós mistos, alumina e gádoína, apresentaram estabilidade reológica satisfatória ao processo de secagem por atomização. Nesta etapa do processamento, os desvios na dosagem dos aditivos associados aos diferentes teores de gádoína das massas alteraram significativamente o estado reológico das suspensões, gerando correções individualizadas nas formulações. A análise química revelou grande proximidade do teor de gádoína presente nas massas cerâmicas em relação aos valores efetivamente adicionados durante seu preparo.

As técnicas de compactação utilizadas mostraram-se eficientes na conformação dos corpos de provas, não sendo observados defeitos visuais como lascas ou laminações. Menores densidades após a conformação ocorrem para os corpos de provas contendo gádoína, sendo a densidade dos corpos de provas inversamente proporcionais ao teor de gádoína.

A técnica de sinterização sem pressão, tendo-se o ar como atmosfera de processo, demonstrou-se eficiente para obtenção de corpos de provas de alumina com densidades finais até 98%D.T. e para corpos de provas de alumina-gádoína com densidades até 95%D.T..

A densidade após a sinterização é inversamente proporcional ao teor de gádoína presente nos corpos de provas. Os corpos de prova sinterizados apresentaram reduzida fração volumétrica de poros abertos, sendo a variação de densidade observada decorrente da quantidade de poros fechados. Não foi evidenciada nenhuma influência do teor de gádoína sobre o diâmetro médio ou sobre a distribuição de tamanho de grãos, sendo observada uma distribuição heterogênea de tamanho de grãos e elevada quantidade de poros internamente aos grãos.

Os corpos de provas sinterizados apresentaram aluminato de gádoínio e alumina  $\alpha$  em sua composição, não havendo indícios da presença de gádoína livre. A

distribuição da fase aluminato de gadolínio na matriz de alumina apresenta um caráter homogêneo, não sendo observadas regiões com dispersão de fases significativamente diferentes.

A energia de ativação durante a sinterização varia significativamente em três intervalos de temperatura: (1) intervalo de temperatura até 1200°C, ao qual atribuiu-se a predominância do mecanismo de difusão por contorno de grão, (2) intervalo de temperatura entre 1200 e 1340°C, no qual, possivelmente, tenha ocorrido o crescimento anormal dos grãos simultaneamente à difusão por contorno de grão e (3) intervalo de temperatura acima de 1340°C, ao qual atribuiu-se a predominância do mecanismo de difusão volumétrica com a continuidade, ou não, do crescimento anormal dos grãos. Adicionalmente, foi observado que a energia de ativação determinada para o intervalo de temperatura acima de 1340°C para a alumina pura (611kJ/mol) é significativamente inferior ao valor determinado para o compósito contendo 1,5%mol de gadolína (1150kJ/mol). Esta maior energia de ativação no material multicomponente pode explicar a maior quantidade de poros residuais nos compósitos, pois indica que uma maior quantidade de energia se faz necessária na terceira fase da sinterização, onde ocorre o coalescimento e o arredondamento dos poros.

A dureza dos compósitos são equivalentes entre si, não sendo identificada influência do teor de aluminato de gadolínio sobre esta propriedade. Adicionalmente, a dureza da alumina pura é superior à dureza dos compósitos. Apresentando um comportamento diferente, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade aumentam proporcionalmente com o teor de aluminato de gadolínio, se equalizado o efeito da porosidade.

O coeficiente de expansão térmica linear não foi influenciado pelo o teor de aluminato de gadolínio presente, sendo os valores experimentais de todas as condições analisadas considerados equivalentes, enquanto que a difusividade térmica da alumina pura foi significativamente superior à dos compósitos para temperaturas próximas a 300°C, sendo a diferença entre elas reduzida proporcionalmente com o aumento da temperatura até 1500°C, quando os valores tornaram-se equivalentes. A

fase aluminato de gadolínio promove a diminuição da difusividade térmica de forma inversamente proporcional ao seu teor.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Ferrante, S. F. Santos e J. F. R. de Castro, "Materials Selection as an Interdisciplinary Technical Activity: Basic Methodology and Case Studies", *Materials Research - Revista Brasileira de Materiais*, Vol. 3, nº 2, 2000, p.1-9.
2. A. Bleier, "Materials Science Research - Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics", Plenum Press, Vol. 17, N.Y. (USA), 1985, p. 75.
3. Z. Chen, "Effects of Gadolinia and Alumina Addition on the Densification and Toughening of Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Soc.*, 79[2], 1996, p. 530-532.
4. N. F. Filho, A. E. L. Claudio, "Estudo da Fabricação de Pastilhas de Veneno Queimável  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ", *Cerâmica*, Vol. 44, 1998, p.7.
5. J. R. Lamarsh, "Introduction to Nuclear Engineering", 2º Edition, Addison-Wesley Publishing Co., New York, USA (1982), p. 45-48, 102-103, 103-110, 111, 117, 118, 125, 275.
6. A. A. Strasser, K.D. Sheppard, "Light Water Reactor Reactivity Control", *Nuclear Energy*, 1984, 23, nº 3, june, p. 169-178.
7. J. Bele, "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", 1º Edition, U.S. Governement Printing Office, Washington, USA (1961), p.1-30.
8. J. D. Noden, GEGB, Berkley Nuclear Laboratory, "Gadolinium Burnable Poison for High Temperature Reactors", *Nuclear Engineering International*, August, 1973, p. 641-646.
9. M. Mizuno, "Phase Diagram of the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  at High Temperatures", *Journal Jpn. Ceram. Soc.*, Vol. 85, 1977; p. 543-548.

10. A. R. Boccaccini, H. C. Agueda, D. O. Russo, "Desarrollo de Absorbedores Neutronicos Heterogêneos - Estudios Preliminares del Sistema Alumina-Gadolinia", relatório interno do Centro Atômico de Bariloche, sem número, p. 01-07.
11. Dörre and H. Hübner, "Alumina - Processing, Properties, and Applications", Springer-Verlag, N.Y., USA (1984), p. 2, 52-54, 75-78, 198.
12. K. Cvetkovic e A. Petric, "Periodic Table of Oxides", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 77, nº 4, 2000, p.65-69.
13. W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, "The Structure and Properties of Materials", John Wiley & Sons, Vol. I, USA (1964), p. 68-73.
14. L. P. Cook, "Alumina Chemicals - Phase Equilibria of Alumina", 5<sup>th</sup> Edition, Am. Ceramic Soc. Inc., USA (1990), p. 49-62.
15. L. Goldstein and A. A. Strasser, "A Comparison of Gadolinia and Boron for Burnable Poison – Applications in Pressurized Water Reactors", Nuclear Technology, vol.6, mar 1983, p.352-361.
16. ASM International, "Engineering Materials Handbook - Ceramics and Glasses", Vol. 4, The Materials Information Society, EUA (1991), p. 100-107, 270-290.
17. B. Jaffe, W.R. Cook e H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, EUA (1971), p. 01-150.
18. J. B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics", 1<sup>st</sup> Edition, Wiley-Interscience Ed., N. Y. (USA), 1996, p. 23-26, 82-86, 72-80, 357-361.
19. F. S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite type Compounds", Pergamon Press, Oxford, UK (1969), p. 07-59.
20. W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, N J, EUA (1975), p.194-196, 381-440.
21. W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic material", 1<sup>st</sup> Edition, The American Ceramic Society Inc., Ohio, USA (1970), p. 43-54, 111-115, 121-125.

22. A. J. Millán, C. A. Gutiérrez, M. I. Nieto and R. Moreno, "Aging Behavior of Alumina Casting Slip", *The American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 79, nº 5, 2000, p.64-68.
23. D. Gouvêa e B. B. S. Murad, "Influência das Características Ácido-Básicas da Superfície dos Óxidos na Estabilidade de Suspensões Cerâmicas de  $Al_2O_3$  ou  $SnO_2$  com Dispersantes Comerciais", *Cerâmica*, Vol. 47, 2001, p.51-56.
24. F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, "Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas: Parte I", *Cerâmica*, 43 (279), 1997, p. 5-10.
25. G. Meunier, I. Cayré, and K. Puech, "Analysis of Physical Mechanisms Involved in Emulsion Destabilisation by the Turbiscan MA 1000", *II World Congress on Emulsion*, 23-26 Sept. 1997, Bordeaux, France.
26. F. S. Ortega and P. Sepúlveda, M. D. M. Innocentini, "Surfactants – A Necessity for Producing Porous Ceramics", *American Cer. Soc. Bulletin*, Vol. 80, Nº 4, 2001, p. 37-42.
27. F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues e D. P. F. Souza, *Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas: Parte II*", *Cerâmica*, 43 (280), 1997, p. 77-83.
28. R. H. Snow, B. H. Kaye, C. E. Capes, G. C. Sresy, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, N.Y. (USA), 1991, p. 8.9 – 8.19;
29. C. Mori, "Moagem com Moinho de Esferas", *Noticiário NTK*, 1996, p. 28A-35A;
30. G. Meunier, O. Mengual, "A New Concept in Stability Analysis of Concentrated Colloidal Dispersions (Emulsions, Suspensions, Foams, Gels)", *4<sup>th</sup> World Surfactants Congress*, 03-07 Jun. 1996, Barcelona, Spain.
31. F. S. Ortega, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Análise da Relação entre Distância de Separação entre Partículas (IPS) e Viscosidade de Suspensões", *Cerâmica*, Vol. 45 (295), 1999, p. 155-159.
32. R. G. Horn, "Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials", *J. Am. Ceramic Society*, Vol. 73 [5], 1990, 1117-1128, 1128-1129, 1129-1130.

33. S. J. Reed, "Principles of Ceramic Processing", 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, N Y, EUA (1995), p. 135-162.
34. R. H. Perry, C. H. Chilton, "Chemical Engineer's Handbook", McGraw-Hill Book Co., 5<sup>th</sup> Edition, N.Y, USA (1973), p. 18.93-18.96, 19.01-19.26.
35. M. J. Rhodes, "Principles of Powder Technology", John Wiley & Sons, 1<sup>st</sup> Edition, Bradford, UK (1990), p. 193-195.
36. J. Suhm, "Rapid Wave Microwave Technology for Drying Sensitive Products", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 79, n° 5, 2000, p.69-71.
37. G. H. Stewart, "Science of Ceramics", British Ceramic Society, Vol. 1, London, UK (1962), p. 01-19, 34-41,56-80.
38. K. Masters, "Spray Drying – An Introduction to Principles, Operational Practice and Applications", 1<sup>st</sup> Edition, Leonard Hill Books, London (G.B.), 1972, p. 111-115 e 196-228;
39. J. L. A. Albaro, "A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial: Parte II", Cerâmica Industrial, Vol. 5, n° 6, 2000, p.14-20.
40. J. L. A. Albaro, "A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial", Cerâmica Industrial: Parte III, Vol. 6, n° 1, 2001, p.15-23.
41. W. J. Walker and J. S. Reed, "Green testing of Pressed Compacts", Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 14 [11-12], 1993, p. 43-57.
42. F. S. Ortega, R. G. Pileggi, P. Sepúlveda e V. C. Pandolfelli, "Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem", Cerâmica, Vol. 43, 1997, p.185-191.
43. D. R. Dinger, "One-Dimensional Packing of Spheres, Part II", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 79, n° 4, 2000, p.83-91.

44. K. G. Ewsuk, J. G. Argüello, D. H. Zeuch et al, "CRADA Develops Model for Powder Pressing and Die Design", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 80, nº 1, 2001, p.53-60.
45. C. A. Fortulan, B. M. Purquerio, "The Influence of Methods of Injection Moulding and Isostatic Pressing on Structural Ceramics performance", Cerâmica, Vol. 44, 1998, p.183-188.
46. L. M. Sheppard, "Advances in Processing of Ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 67, Nº 10, 1988, p. 1649-1653.
47. A. G. P. Silva e C. A. Júnior, "Teoria de Sinterização por Fase Sólida; Uma Análise Crítica de Sua Aplicação", Cerâmica, 44 (289), 1998, p. 171-176.
48. A. G. P. Silva e C. A. Júnior, "A Sinterização Rápida: Sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização", Cerâmica, 44 (290), 1998, p. 225-232.
49. ASM International, "Engineering Materials Handbook - Powder Metallurgy", Vol. 7, 5<sup>th</sup> Edition, ASM Handbook Committee, EUA (1993), p. 272-275, 278-281.
50. J. A. Varela, E. Longo, Princípios de Sinterização em Estado Sólido – Parte I: Modelos Teóricos", Cerâmica, Vol. 30 (172), 1984, p. 95-101.
51. J. A. Varela, E. Longo, Princípios de Sinterização em Estado Sólido – Parte II: Sinterização de Compactos Reais", Cerâmica, Vol. 30 (172), 1984, p. 103-111.
52. R. J. Coble, "Sintering of Crystalline Solids I – Intermediate and Final State Diffusion Models", J. Appl. Phys., Vol 32 (Nº 5), 1961, p 787-792.
53. J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. H. Teng, "Combined-Stage Sintering Model", J. Am. Ceramic Society, Vol. 75 [5], 1992, p. 1129-1135.
54. R.J. Coble, "Sintering of Crystalline Solids II – Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts", J. Appl. Phys., Vol 32 (Nº 5), 1971, p 793-799.
55. L. S. Darken, R. W. Gurry, M. B. Bever, "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill Book Co., 1<sup>st</sup> Edition, N.Y, USA (1953), p. 139-141.

56. W. W. Mullins, "Theory of Thermal Grooving", J. Appl. Phys., Vol 28 (Nº 3), 1957, p 333-339.
57. J. M. Smith e H. C. Van Ness, "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química", Editora Guanabara Koogan, 3ª Edição, R.J., BR (1980), p. 21.
58. G. Meng and O. T. Sorensen, "Kinetic Analysis on Stepwise Isothermal Dilatometry Data for Low Temperature Sintering Process of Y-TZP Ceramics", Relatório nº R-I-455, Riso National Laboratory, DK-4000, Roskild, Dinamarca, p. 01-09.
59. O. T. Sorensen, "Quasi-Isothermal Methods in Thermal Analysis", Thermochemica Acta, Vol. 50, 1981, p. 163-175.
60. T. A. G. Restivo, O.T. Sorensen, "Estudo da Cinética de Sinterização por Dilatometria Quasi-Isotérmica", 2º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Associação Brasileira de Análises Térmicas e Calorimetria, 2000, Poços de Caldas - S.P..
61. E. Sato and C. Carry, "Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained  $\alpha$ -Alumina", J. Am. Ceramic Society, 79 [8], 1996, p. 2156-2160.
62. M. F. Yan, R.M. Cannon e H.K. Bowen, "Grain Boundary Migration in Ceramics, Ceramic Microstructures'76", R.M. Fulraht and J.A. Pask, Ed., Westview Press, 1977, p. 276-307.
63. M. El-Sayed Ali and O. T. Sorensen, "Evaluation of Dilatometric Techniques for Studies of Sintering Kinetics", Relatório nº R-521, Riso National Laboratory, DK-4000, Roskild, Dinamarca, 1985, p.5-15;
64. R. M. German and B. H. Rabin, "Enhanced Sintering Through Second Phase Additions", Powder Metall., vol 28, 1985, p 7-12.
65. G. Petzow, W. A. Kaysser, and Amtenbrink, "Liquid Phase Activated Sintering, Sintering-Theory and Practice", D. Kolar, S. Pejovnk, and M.M.Ristic, Ed. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1982, p 27-36.

66. M. F. Yan, "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics", *Mat. Sci. Eng.*, Vol 48, 1981, p 53-72.
67. D. Turnbull, "Theory of Grain Boundary Migration Rates", *Trans. AIME*, Vol191, 1951, p 661.
68. W. E. Lee and W. M. Rainforth, "Ceramic Microstructure - Property Control by Processing", 1<sup>st</sup> Edition, Chapman & Hall Ed., Sheffield (U.K.), 1994, p. 33-57, 88-95.
69. American Society for Testing and Materials-ASTM, "Standard Specification for Nuclear Grade Aluminium Oxide Powder", ASTM C1031-90, ASTM Committee C-26, EUA, 1990, p. 479-480;
70. American Society for Testing and Materials-ASTM, "Standard Specification for Nuclear Grade Gadolinium Oxide ( $Gd_2O_3$ ) Powder", ASTM C888-90, ASTM Committee C-26, EUA, 1990, p. 274-275;
71. A. G. Page, S. V. Godbole, K. H. Madraswala, M. J. Lulkarni, "Selective Volatilization of Trace Metals from Refractory Solids into an Inductively Coupled Plasma", *Spectrochimica Acta*, Vol. 39B, n° 4, 1984, p. 551-557.
72. G. Ratti, "Análises Químicas na Engenharia Mineral", Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mineral, USP, S.P., 1994, p. 41-45, 45-47.
73. I. B. Brenner, L. Argov, and H. Eldad, "Precision and Accuracy of an X-Ray Fluorescence Determination of Minor and Trace Elements in Silicate Rocks", *Applied Spectroscopy*, Vol. 29, n° 5, 1975, p. 423-245.
74. R. P. Goehner and C. Nichols, "X-Ray Powder Diffraction", *ASM Handbook*, Vol. 10, American Society for Metals, 4<sup>th</sup> Edition, USA (1996), p. 333-343.
75. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., USA (1967), p. 138-398.
76. A. Guinier, "X-Ray Diffraction", W. H. Freeman and Company, USA (1963), p. 1-51, 83-111.

77. A. F. Padilha e F. Ambrósio Filho, "Técnicas de Análise Micro Estrutural", 1ª Ed., Helmus Editora Ltda, S.P (Brasil), 1985, p. 45-75.
78. P. A. Webb, "Digitizing Particle Size Analysis", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 80, nº 5, 2001, p.37-40.
79. A. Rawle, "The basic Principles of Particle Size Analysis", Technical Report Malvern Instruments Ltd, Spring Lane South (UK), p.1-8.
80. S. Dilmaç and N. Güngör, "Evaluation of Four Common Types of Size Distribution Measurement Techniques for Bentonite", Powder Handling & Processing, Vol. 7, nº 3, 1995, p. 251-254.
81. M. Rosvall, L. Lundmark, and A. Cedergren, "Computer-Controlled, Coulometric Karl Fisher System for Continuous Titration of Water Based on Zero Current Potentiometry", Analytical Chemistry, Vol. 70, nº 24, 1998, p. 5332-5338.
82. S. A. Margolis, "Sources of Systematic Bias in the Measurement of Water by the Coulometric and Volumetric Karl Fisher Methods", Analytical Chemistry, Vol. 69, nº 23, 1997, p. 4864-4871.
83. C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier Publishing Company, USA (1963), p. 03-143.
84. LECO Corporation, "CS-444 Carbon & Sulfur Determinator System 787-000 - Instruction Manual", LECO Corporation, 1990, p. 5.1-5.30, 7.1-7.5.
85. US Department of the Army, "Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature", MIL-STD-1942 (MR), American Army National Standards, EUA, 1983, p. 11-18;
86. American Society for Testing and Materials-ASTM, "Flexural Properties of Fired Dry-Pressed White Ware Specimens at Normal Temperature", ASTM C328-56, ASTM Committee C21, EUA, 1956, p. 1-2;

87. Kraftwerk Union – KWU, “UO<sub>2</sub> Pellets Characterization: Determination of Density by Immersion Method and Geometric”, Specification n° TD-QP 02 010 20010, Edited by KWU, 1977, p. 01-05.
88. Lecot, Carlos A., “Análisis Neutrónico del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Veneno Quemable”, XVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, octubre de 1990, p. 01-04
89. C. A. Johnson, “Metallography - Principles and Procedures”, LECO Corporation, MI (EUA), 1991, p. 1-70.
90. C. A. T. V. Fazano, “A Prática Metalográfica”, 1° Ed., Hemus Livraria Editora Ltda, S.P. (Brasil), 1980, p. 13-175.
91. R. Z. Chen and W. H. Tuan, “Thermal Etching of Alumina”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 76, n° 4, 2001, p.83-86.
92. C. E. Lyman, D. E. Newbury, and J. I. Goldstein, “Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy”, 1<sup>st</sup> Edition, USA (1990), p. 227-231.
93. P. E. J. Flewitt and R. K. Wild, “Microstructural Characterisation of metals and Alloys”, 1<sup>st</sup> Edition, The Chameleon Press Ltd., GB (1986), p. 28-38.
94. J. D. Verhoeven, “Scanning Electron Microscopy”, ASM Handbook, Vol. 10, American Society for Metals, 4<sup>th</sup> Edition, EUA (1996), p. 490-515.
95. 84. LECO Corporation, “LECO 500, Inverted Reflected-Light Metallograph - Instruction Manual”, LECO Corporation, 1990, p. 1-41.
96. 84. LECO Corporation, “Image Analysis - Report # 117 - Instruction Manual”, LECO Corporation, 1988, p. 1-31.
97. Future-Tech Corp., “Vickers Hardness Tester - Instruction and Maintenance Manual”, 1985, MA (USA), p. 2.
98. ASM International, “Engineering Materials Handbook - Mechanical Testing”, Vol. 8, 5<sup>th</sup> Edition, ASM Handbook Committee, EUA (1991), p. 90-98.

99. W. D. Kingery and R. L. Coble, "A Review of the Effect of Microstructure on Mechanical Behavior of Polycrystalline Ceramics", U. S. Government Printing Office, Technical Report n° 0-676617, 1963, p. 103-113.
100. Netzsch-Geratebau GmbH, "Software-Handbook SW/DIL/311 – Dilatometer 402", Issue II, 1989, p.34-40, 54.
101. B. Schulz, "High Temperature Thermal Conductivity of Irradiated and Non-Irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Journal of Nuclear Materials, Vol. 155-157, 1988, p. 348-351.
102. Holometrix Inc., "Thermaflash 2200 Thermal Diffusivity Analyser – Operation and Maintenance Manual", Chapter 1: p. 01-15, Chapter 4: 01-17, Chapter 5: p.20.
103. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, "Thermophysical Properties of Mater - Thermal Difusivity", Plenum Press, Vol. 10, USA (1973), p. 03a-43a.
104. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, "Statistics for Experimenters – Na Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building", John Wiley & Sons, USA (1978), p. 01-55.
105. N. Martins, "Introdução à Teoria da Eletricidade e do Magnetismo", Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª Edição, São Paulo, BR (1981), p. 01-21.
106. J. E. Ritter, R. W. Davidge, "Strength and Its Variability in Ceramicas with Particular Reference to Alumina", J. Am. Ceramic Society, Vol. 67, n° 6, 1984, p. 432-437
107. N. M. Parikh, "Factors Affecting Strength and Fracture of Nonfissionable Ceramic Oxides", Proceedings of the Conference on Nuclear Applications of Nonfissionable Ceramics, USA (1966), p. 31-56.

## ADENDO I

### 1. Histórico Resumido de Reatores Nucleares de Potência e Propulsão

As primeiras radiações (raios  $x$ , raios  $\gamma$  e partículas  $\alpha$  e  $\beta$ ) foram descobertas por Henri Becquerel (1852-1908), Pierre Curie (1859-1906) e Marie Curie (1867-1934). Posteriormente, em 1919, Ernest Rutherford (1871-1937) conseguiu realizar pela primeira vez, a transmutação de um elemento químico pelo bombardeamento de uma amostra de nitrogênio com partículas  $\alpha$ , de uma fonte radioativa <sup>1</sup>. Os nêutrons foram descobertos em 1932 pelo físico britânico James Chadwick (1891-1974). Em 1939, o químico alemão Otto Hahn (1879-1968) descobriu a fissão nuclear.<sup>1</sup>

O primeiro reator nuclear entrou em operação em 1942 nos EUA e tinha por objetivo o desenvolvimento da primeira bomba atômica.<sup>1</sup>

O primeiro reator nuclear de potência, denominado EBR-1, entrou em operação nos EUA gerando 0,2MW elétricos em 1951 e em 1954 entrou em operação na URSS, um reator nucleoeletrico de 5MW de energia elétrica.<sup>2</sup>

Em 1955, é lançado ao mar o primeiro submarino impulsionado a energia nuclear, o U.S.S. Nautilus, utilizando um reator nuclear tipo PWR (Pressurised Water Reactor).<sup>2</sup>

A primeira usina nucleoeletrica do Reino Unido, denominada Calder Hall, entrou em operação em 1956 fornecendo 156MW elétricos utilizando um reator refrigerado a gás (Gas Cooled reactor – GCR). Em 1957 entrou em operação nos EUA a primeira usina nucleoeletrica dotada de um reator nuclear tipo PWR e gerando 75MW elétricos. Esta nucleoeletrica foi projetada e construída tendo por referência os reatores nucleares de propulsão naval.<sup>2</sup>

## 2. Tipos de Reatores Nucleares mais Utilizados

Nos anos que se seguiram, vários tipos diferentes de reatores nucleares de potência foram desenvolvidos. Utilizando tipos diferentes de combustíveis nucleares, de sistemas de refrigeração e de moderadores e absorvedores, estes reatores apresentam significativa importância no cenário energético mundial. Dados estatísticos sobre a demanda de energia mundial no início da década de 90 indicam que as centrais nucleoeletricas eram responsáveis por 17% da produção mundial de energia elétrica, sendo concentradas principalmente na Europa, América do Norte e Ásia. Nas centrais nucleoeletricas, responsáveis pelo percentual de geração de energia acima apresentado, os seguintes tipos de reatores nucleares encontravam-se em operação:<sup>2</sup>

- Reatores de Água Pressurizada (PWR), correspondendo ao índice de 55% dos reatores instalados.

- Reatores de Água Fervente (BWR), correspondendo ao índice de 20% dos reatores instalados.

- Reatores Refrigerados a Gás (GCR), correspondendo ao índice de 7% dos reatores instalados.

- Reatores Refrigerado a Água Pesada Pressurizada (PHWR), correspondendo ao índice de 6% dos reatores instalados.

- Reatores Refrigerados a Água Fervente e Moderados a Grafite (RBMK), correspondendo ao índice de 6% dos reatores instalados.

- Reatores Avançados Refrigerados a Gás (Advanced Gas Reactor - AGR), correspondendo ao índice de 3% dos reatores instalados.

- Demais tipos de reatores nucleares somavam 3% dos reatores instalados.

### 3. Reatores Nucleares Tipo PWR

Conforme apresentado anteriormente, o reator tipo PWR foi o primeiro tipo de reator desenvolvido comercialmente nos EUA e foi considerado como referência para reatores de propulsão naval em todo o mundo<sup>1</sup>. As excelentes propriedades da água como agente moderador fazem com que reatores de potência utilizando este tipo de moderador sejam mais compactos que reatores de potência moderados a grafite.<sup>2</sup>

Outra característica importante da água, diz respeito às propriedades termodinâmicas deste fluido como refrigerante. Para que a água seja mantida em estado líquido, mesmo a temperaturas entre 100°C e 370°C, e por ser termodinamicamente desejável que a temperatura da água refrigerante seja a mais alta possível, esta deve ser submetida a pressões relativamente elevadas (160atm a 300°C)<sup>2,3</sup>. Considerando que a água do reator, circuito hidráulico primário, permanece no estado líquido, o vapor para o acionamento das turbinas é gerado externamente ao reator, em equipamentos denominados geradores de vapor que apresentam um circuito hidráulico secundário, não pressurizado, que absorve o calor do circuito primário<sup>3</sup>.

Adicionalmente, devido à elevada seção de choque de captura radiativa da água (0,66b/molécula), este tipo de reator nuclear utiliza urânio enriquecido, geralmente entre 2,5% e 3,0% de <sup>235</sup>U, como combustível. Este combustível, dióxido de urânio levemente enriquecido, é utilizado na forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 8mm de diâmetro e 10mm de altura, acondicionadas em tubos de Zircaloy-4 com 10mm de diâmetro e 4m de comprimento. Os tubos, por sua vez, são fechados por soldagem, em ambiente com atmosfera controlada, e agrupadas de maneira compacta, arranjo de geometria quadrada com 20cm de lado, formando um elemento combustível. Cada elemento combustível contém aproximadamente 240 varetas combustíveis, mantidas fixas por meio de espaçadores geralmente constituídos de Inconel.<sup>2,3</sup>

O controle do reator é realizado por arranjos de barras de controle, pela adição de ácido bórico na água e por barras de venenos queimáveis. O controle da reatividade é

proporcionado pelo conjunto de barras de controle, para moderação, e de segurança, para desligamento. As barras de segurança, em condições normais de operação, permanecem totalmente fora do núcleo ativo. Os materiais absorvedores de nêutrons que compõem as barras de controle e/ou segurança são o boro ou uma liga de prata-índio-cádmio (Ag-In-Cd) contendo, em massa, 80% de prata, 15% de índio e 5% de cádmio.<sup>2,3,4</sup>

#### 4. Reações Presentes no Núcleo de Reatores Nucleares tipo PWR

A região central de um reator nuclear, denominada núcleo ("core"), é constituída pelo combustível, pelo absorvedor de nêutrons, pelo moderador, pelo fluido refrigerante e pelos materiais estruturais. No núcleo dos reatores nucleares é gerada energia térmica por meio da fissão de átomos de  $^{235}\text{U}$  por nêutrons térmicos. Em cada reação de fissão nuclear são gerados de 2 a 3 novos nêutrons que fissionarão novos átomos de  $^{235}\text{U}$ , resultando numa reação progressiva geométrica, denominada reação em cadeia.<sup>4,5</sup>

O combustível nuclear, que contém material físsil ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) ou uma mistura destes, é responsável pela reação em cadeia dos nuclídeos e pela energia liberada na fissão. Usualmente, após a fissão, o combustível contém uma grande quantidade de material fértil ( $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$ ), que pode se transformar em material físsil pela captura de um nêutron.<sup>4,5</sup>

O moderador, presente somente nos reatores térmicos, é utilizado para diminuição da energia dos nêutrons gerados nas fissões. Nestes casos, nêutrons possuindo energias próximas a 15eV, apresentam uma redução de energia para valores próximos a 0,0025eV, condição energética na qual serão absorvidos.<sup>4,5</sup>

Para o controle da reação nuclear progressiva, produzidas pela colisão dos nêutrons térmicos com os isótopos físséis, é necessário o controle do número de

nêutrons disponíveis para novas reações de fissão, sendo este controle realizado por meio da inserção de materiais absorvedores de nêutrons no núcleo do reator.<sup>4,5</sup>

O fluido refrigerante, como o próprio nome indica, tem por finalidade a remoção do calor do núcleo do reator e de outras regiões próximas. A água, água pesada, gases e metais fundidos são os refrigerantes mais utilizados, sendo a água o adotado para reatores tipo PWR.<sup>4,5</sup>

## **5. Materiais Utilizados como Combustíveis Nucleares**

O tipo de material utilizado como combustível nuclear, sua forma final e seu processamento constituem as premissas sobre as quais um reator nuclear é projetado. Diversos materiais são utilizados como combustíveis nucleares, porém o dióxido de urânio apresenta predominância nesta aplicação em sua forma pura ou misturada a outros materiais.<sup>4,5,6</sup>

Os combustíveis nucleares a base de urânio podem ser divididos em duas categorias básicas: de elevado enriquecimento isotópico e de elevado teor de urânio. Considera-se como combustíveis de elevado enriquecimento isotópico aqueles que contém de 5 a 95% do isótopo  $^{235}\text{U}$ , geralmente destinados a reatores mais compactos, onde é desejado elevada densidade de potência. Os combustíveis de baixo teor de urânio, geralmente são constituídos de urânio enriquecido até 5% do isótopo  $^{235}\text{U}$  e são utilizados em reatores onde a limitação de espaço não é observada.<sup>4,5,6</sup>

Geralmente os combustíveis de elevado teor de urânio são utilizados na forma densa, como pastilhas sinterizadas, enquanto que os combustíveis de elevado enriquecimento geralmente são utilizados na forma de dispersões em matrizes metálicas ou densos na forma de sinterizados com outros óxidos como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$  ou grafite.<sup>5,6</sup>

Nos últimos anos, foram produzidos e utilizados elementos combustíveis de diversas formas como barras sólidas, tubulares e placas, com comprimentos variando entre 2,5m até 25m e foram desenvolvidos revestimentos de alumínio, aço inoxidável e ligas de zircônio adequados aos diversos tipos de fluídos refrigerantes, incluindo água sob elevada pressão, metais líquidos e compostos orgânicos. O comportamento destes elementos combustíveis, durante sua utilização nas diversas configurações citadas, depende de uma complexa combinação de diversas variáveis como geometria, parâmetro de processamento, revestimento, enriquecimento isotópico, teor de urânio, matriz (se material compósito), propriedades físicas e químicas, fluxo de calor, fluxo neutrônico, capacidade de retenção de produtos de fissão, temperatura central e outros parâmetros.<sup>6</sup>

## **6. Materiais Utilizados como Absorvedores de Nêutrons**

O núcleo de um reator nuclear não permanece crítico durante todo o tempo de operação. É necessário, por exemplo, que o núcleo torne-se supercrítico para permitir a partida, ou elevação do nível de potência, enquanto que ele deve ser subcrítico para permitir seu desligamento, ou redução de seu nível de potência. A criticalidade do núcleo de um reator é, usualmente, regulada pelas barras de controle, barras de veneno queimável ou por produtos químicos solúveis.<sup>5,6,7</sup>

As barras de controle são arranjos convenientes de um material com elevada seção de choque de absorção para nêutrons térmicos, cujo movimento na direção vertical produz um efeito no fator de multiplicação ( $k$ ) do sistema. O fator  $k$  de um sistema é definido como o número de fissões de uma dada geração dividido pelo número de fissões da geração anterior<sup>4,5</sup>. Desta forma, para um valor de  $k > 1$  a reação será supercrítica, para um valor de  $k < 1$  a reação será subcrítica e para um valor de  $k = 1$  a reação será crítica e se uma barra de controle for retirada do núcleo de um reator crítico, este tornar-se-á supercrítico, enquanto que se uma barra de controle for inserida, o sistema tornar-se-á subcrítico.<sup>3,4,6,7</sup>

Em reatores de água pressurizada, tipo PWR (Pressurized Water Reactor), o controle de reatividade do núcleo é realizado por componentes denominados “barras de controle”, materiais quimicamente solúveis e barras de absorvedores queimáveis. Inicialmente, os elementos químicos absorvedores eram dispersos na água de refrigeração, porém pelo fato das dispersões líquidas não atenderem plenamente aos requisitos de controle do reator e, conseqüentemente, aos requisitos de licenciamento, passaram a ser dispersos em fases sólidas (em barras absorvedoras homogêneas e heterogêneas)<sup>3,6</sup>. Os elementos contendo veneno queimável heterogêneo são componentes isolados dos elementos combustíveis e contém somente o absorvedor e seu diluente sólido, ou matriz. Os elementos contendo veneno queimável homogêneo combinam o absorvedor com o combustível no mesmo elemento, isto é, o combustível é o diluente do absorvedor, eliminando a corrente parasita adicional associada ao elemento heterogêneo e permite maior espaçamento para a água.<sup>3</sup>

As barras de controle e de absorvedores queimáveis possuem comprimento aproximadamente igual às barras contendo elementos combustíveis. A função de moderação da reatividade exercida pelas barras de controle varia de acordo com os parâmetros considerados no projeto do PWR, sendo geralmente utilizadas para desligamento do núcleo, alterações de reatividade associadas às variações da temperatura do líquido refrigerante, alterações de reatividade devido ao coeficiente de potência de reatividade, reatividade associada com a evaporação de refrigerante e controles em reatividade transiente.<sup>3,6,7</sup>

Geralmente, a concentração do veneno queimável do elemento e o número de elementos por conjunto não são definidos por um critério específico de projeto. O projetista nuclear conta com relativa flexibilidade para definir estes parâmetros com base no coeficiente de moderação negativa desejado. O teor inicial de absorvedor presente no veneno queimável é definido de modo a minimizar o teor de absorvedor residual no final do “burn up”, que é a quantidade total de energia gerada em fissão por uma dada quantidade de combustível nuclear e quantificada em megawatts dia, reduzindo ao mínimo qualquer prejuízo ao tempo de vida útil do combustível e, conseqüentemente, aos custos associados.<sup>3,5</sup>

Estes materiais absorvedores, inseridos em materiais inertes ou em combustíveis podem ser compostos por:<sup>5,8,9,10</sup>

- Materiais cerâmicos:

Carbeto de Boro ( $B_4C$ ); e

Óxido de Gadolínio ( $Gd_2O_3$ ).

- Materiais metálicos:

Ligas de Ag-In-Cd; e

Hf metálico.

O interesse sobre os materiais cerâmicos é devido ao seu ponto de fusão relativamente elevado, quando comparado aos materiais metálicos, sua boa estabilidade e resistência à corrosão sob elevadas temperaturas. Estas características, naturalmente, sugerem a aplicação deste tipo de material em componentes que devam ser submetidos a elevadas temperaturas.<sup>5,9</sup>

Em 1955, o primeiro material utilizado como veneno queimável foi introduzido em um reator americano de água fervente, denominado BORAX-III. No Reino Unido, a utilização de venenos queimáveis tem sido considerada desde sua primeira aplicação no combustível do Mk II AGR.<sup>9</sup>

Comparando-se os valores de seção de choque do boro e do gadolínio (elementos químicos mais utilizados como absorvedores de nêutrons) apresentados na tabela 1.1, pode-se observar que a seção de choque de absorção de nêutrons média do gadolínio é 64 vezes maior que a seção de choque média do boro, porém outros fatores são considerados na análise do absorvedor a ser utilizado. Dentre estes fatores, destaca-se que as vantagens do gadolínio sobre o boro são a economia de combustível devido ao decréscimo na geração de materiais parasitas, a atribuição de maior flexibilidade aos conjuntos refletores, maior controle sobre picos intra elementos combustíveis, decréscimo do manuseio do combustível e exposição de pessoal, eliminação de armazenamentos e disposições adicionais e decréscimo do custo total do ciclo do combustível<sup>3,9</sup>. A principal desvantagem deste elemento é a maior

dificuldade de modelamento neutrônico devido às grandes diferenças existente entre as seções de choque microscópicas dos vários isótopos do gadolínio.<sup>9</sup>

Tabela 1.1: Isótopos do gadolínio e do boro e respectivas seções de choque microscópicas.<sup>9</sup>

ELEMENTO	ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA (%atômica)	SEÇÃO DE CHOQUE TÉRMICA (barns)
Gadolínio			49.000
	<sup>152</sup> Gd	0,2	10
	<sup>154</sup> Gd	2,1	80
	<sup>155</sup> Gd	14,8	61.000
	<sup>156</sup> Gd	20,6	2
	<sup>157</sup> Gd	15,7	255.500
	<sup>158</sup> Gd	24,8	2,4
	<sup>160</sup> Gd	21,8	0,8
Boro			760
	<sup>10</sup> B	20	3.837
	<sup>11</sup> B	80	5x10 <sup>-3</sup>

Desta forma, a utilização de venenos queimáveis sólidos tem predominado, tendo por matriz o combustível de UO<sub>2</sub> ou formando elementos heterogêneos em matrizes cerâmicas inertes. A otimização dos materiais, projetos e a utilização de venenos queimáveis tem permitido um melhor aproveitamento dos combustíveis.<sup>3,8,9,10</sup>

## 7. Referências Bibliográficas do Adendo I

1. A. F. Padilha, "Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades", 1º Ed., Helmus Editora Ltda, S.P., Brasil (1997), p.333-334.
2. L. A. A. Terremoto e N. Kosaka, "Fundamentos de Tecnologia Nuclear – Reatores Nucleares", Vol. II, Curso de Pós Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-S.P., 1996, S.P. (Brasil), p.86-98.

3. J. R. Lamarsh, "Introduction to Nuclear Engineering", 2<sup>o</sup> Edition, Addison-Wesley Publishing Co., New York, USA (1982), p. 45-48, 102-103, 103-110, 111, 117, 118, 125, 275.
4. A. A. Strasser and K.D. Sheppard, "Light Water Reactor Reactivity Control", Nuclear Energy, 1984, 23, n<sup>o</sup> 3, june, p. 169-178.
5. W. S. H. S. Cintra, "Engenharia Nuclear I", UFSCar - Departamento de Eng<sup>a</sup> de Materiais - Grupo de Engenharia Nuclear, São Carlos, Brasil (1978), p. 4, 113-120.
6. J. Bele, "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", 1<sup>o</sup> Edition, U.S. Governement Printing Office, Washington, USA (1961), p.1-30.
7. C. A. Lecot, "Análisis Neutronic del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Veneno Quemable", XVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, octubre de 1990, p. 01-03.
8. A. R. Boccaccini, H. C. Agueda, D. O. Russo, E. E. Perez, "Desarrollo de Absorbedores Neutronicos Heterogeneos – Estudios Preliminares del Sistema Alumina-Gadolinia", relatório interno do Centro Atomico de Bariloche, sem número, p. 01-07.
9. J.D.Noden, GEGB, Berkley Nuclear Laboratory, "Gadolinium Burnable Poison for High Temperature Reactors", Nuclear Engineering International, agosto, 1973, p. 641-646.
10. K. Mori, K. Watarumi, H. Tajiri, "Development of Gadolinia Fuel for PWRs", Sympósium of Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1987, p. 559-567.