



INFLUÊNCIA DO ALUMINATO DE GADOLÍNIO NO MECANISMO DE COALESCIMENTO E ELIMINAÇÃO DA POROSIDADE

¹Ricardo Gonçalves Gomide e ²José Carlos Bressiani

Rodovia Sorocaba Iperó, Km 12,5, Iperó, e-mail: 4143@ctmsp.mar.mil.br

¹ Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

² Laboratório de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Estudos realizados sobre o compósito alumina-gadolínia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$) indicaram que a densidade após a sinterização é inversamente proporcional ao teor de gadolínia adicionado aos corpos de provas ⁽¹⁾. De modo a identificar o mecanismo que impede a eliminação da porosidade nos compósitos, procedeu-se ao estudo da cinética de sinterização deste sistema cerâmico. Os resultados experimentais indicaram a presença de três fases durante a sinterização: (1) fase na qual predomina a difusão por contorno de grão, (2) fase na qual predominam o crescimento anormal dos grãos e a reação de formação do aluminato de gadolínio simultaneamente à difusão por contorno de grão e (3) fase na qual predomina a difusão volumétrica, com o simultâneo coalescimento e eliminação da porosidade e, possivelmente, com a continuidade do crescimento anormal dos grãos. Em temperaturas correspondentes à terceira fase, o compósito apresentou uma energia de ativação muito superior aos valores observados para a alumina pura, indicando que o aluminato de gadolínio tenha influenciado o mecanismo de difusão volumétrica, com o conseqüente comprometimento dos mecanismos de coalescimento e eliminação da porosidade

Palavras-chaves: alumina-gadolínia, processamento, densificação, sinterização, energia de ativação.



INTRODUÇÃO

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 interseções 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.⁽²⁾

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.⁽³⁾

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.⁽³⁾

- 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.⁽⁴⁾

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.⁽⁴⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

No processamento cerâmico adotado para preparação dos corpos de prova do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ utilizou-se pós de alumina do tipo A1000 SG, adquirido junto à empresa americana ALCOA Industrial Chemicals, e pó de gadolína do tipo G-0125, adquirido junto à empresa alemã SIGMA Aldrich Chemie GmbH. O pó de alumina apresenta tamanho médio de partícula de $0,64\mu\text{m}$ e área de superfície específica de $9,79\text{m}^2/\text{g}$ e o pó de gadolína apresenta um tamanho médio de $2,65\mu\text{m}$ e área de superfície específica de $4,05\text{m}^2/\text{g}$.

Os pós cerâmicos foram processados utilizando-se três técnicas de processamento distintas: (1) preparação das barbotinas em moinho de bolas (moinho de 5L, 30 rpm, por 6 horas, utilizando-se 3,6 kg de bolas de 20 mm e 1,6 kg de bolas de 30 mm), obtenção das massas de compactação por secagem por atomização ou "Spray Dry" (a 380°C , vazão de fluido atomizante de $3,0\text{Nm}^3/\text{h}$ e uma vazão de barbotina de 4L/min), compactação unidirecional de ação simples e matriz flutuante, sob pressão de 150 MPa, e sinterização sem pressão sob várias temperaturas (1 hora, 1380 a 1680°C , ao ar), (2) homogeneização com o auxílio de bolas de zircônia por 3 horas, secagem em estufa a 60°C por 12 horas, desaglomeração e peneiramento em malha de $300\mu\text{m}$ de abertura, compactação uniaxial, sob pressão de 147MPa, e sinterização sem pressão, ao ar e (3) preparo das massas por "Spray Dry", compactação isostática sob pressão de 300MPa e sinterização ao ar a 1600°C por 48 horas. Os corpos de provas obtidos pela técnica de processamento de pós por "Spray Dry" foram produzidos no Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP e destinaram-se aos procedimentos de determinação de densidade e caracterização da porosidade finais e os corpos de provas processados por secagem estática foram produzidos no Risoe National Laboratory – RNL⁽⁵⁾, Dinamarca, e destinaram-se ao procedimento de determinação da energia de ativação do processo de sinterização.^(1,5)

Os materiais obtidos via "Spray Dry" apresentaram sete composições distintas: alumina pura e alumina com adição de 0,3%mol, 0,9%mol, 1,5%mol, 2,1%mol, 3,0%mol, 4,7%mol e 6,6%mol de gadolína.

No presente trabalho, utilizou-se o método hidrostático, pela aplicação do princípio de Arquimedes ⁽⁶⁾, para a determinação da densidade e porosidade nos sinterizados e a técnica de dilatometria isotérmica denominada “stepwise isothermal dilatometry (SID)”^(5,7,8) para a determinação dos mecanismos de transporte de massa predominantes na reação de sinterização e suas respectivas energias de ativação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente experimento, cujos resultados são apresentados na figura 1, observou-se uma diminuição na densificação dos corpos processados proporcionalmente ao acréscimo do teor de gadolína, podendo-se concluir, que a gadolína atuou como inibidor do processo de densificação do sistema cerâmico estudado.

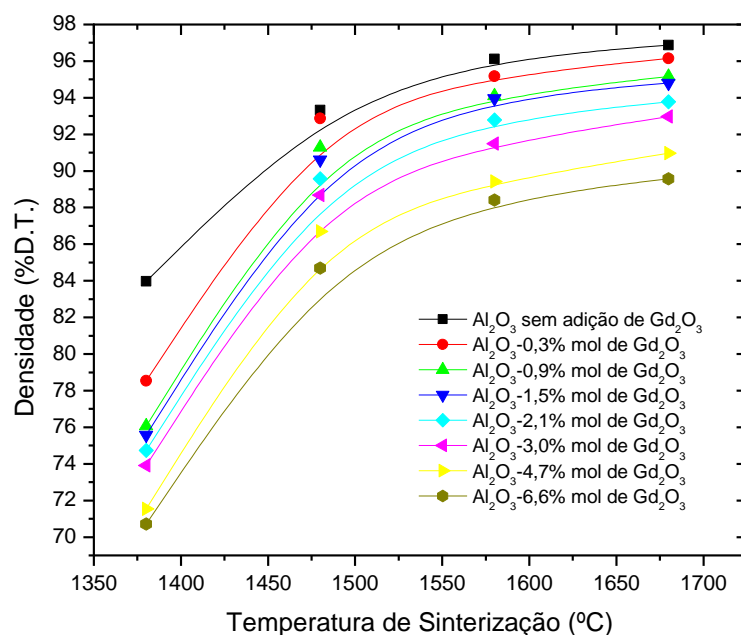


Figura 1: Densidades dos corpos de provas sinterizados a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar por 60 minutos, em função do teor de Gd₂O₃ adicionado às massas de compactação.

Adicionalmente, a figura 2 permite identificar o predomínio da porosidade aberta nos corpos de prova sinterizados para todas as composições consideradas até temperaturas próximas a 1500°C. Acima desta temperatura, quando a taxa de

eliminação da porosidade total torna-se mínima, observa-se o predomínio de poros fechados.

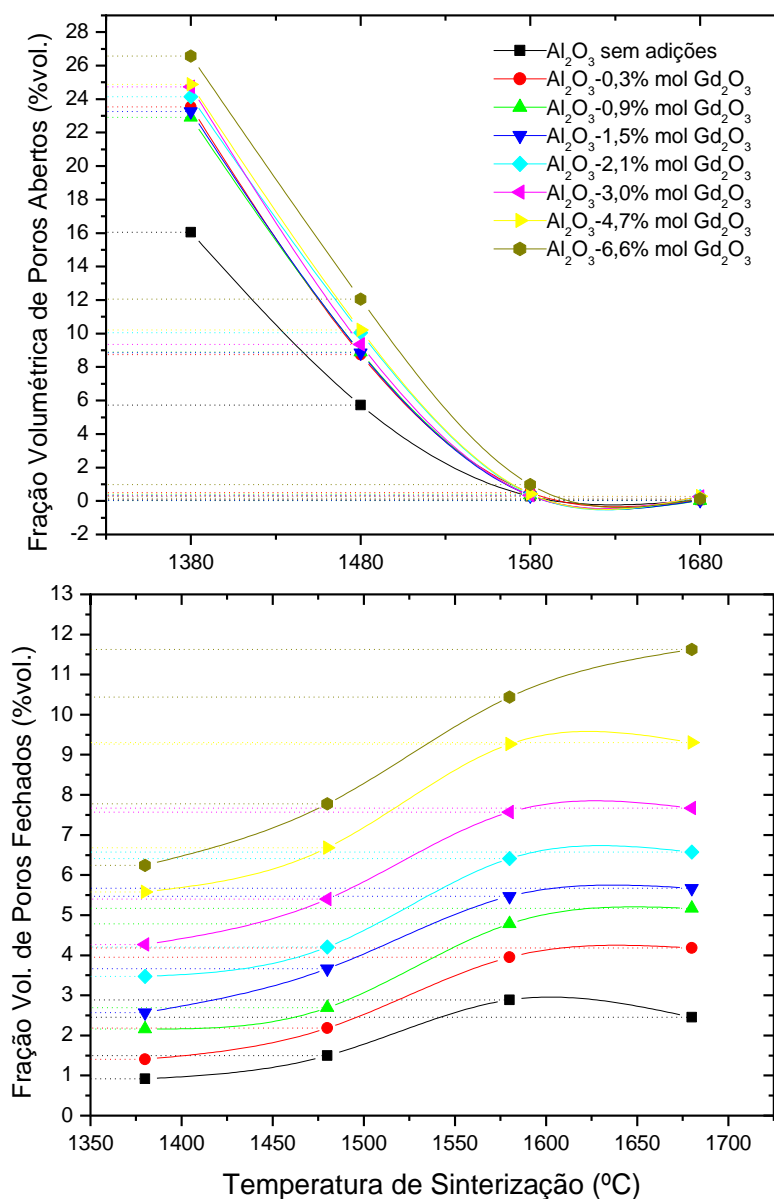


Figura 2: Porosidade aberta e fechada dos corpos de provas de alumina pura e compósitos sinterizados a 1380, 1480, 1580 e 1680°C, ao ar, por 60 minutos.

De modo a obter maiores densidades para os corpos de provas, procedeu-se à compactação isostática dos corpos de provas com posterior sinterização a 1600°C por 60 minutos e ressinterização de todas as composições por 48 horas à mesma temperatura, sendo os resultados experimentais apresentados na figura 3. Estes resultados ratificam que a gadolínia, ou o aluminato de gadolínio formado durante a

sinterização, atuou como inibidor do processo de densificação do sistema cerâmico estudado, pois 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.

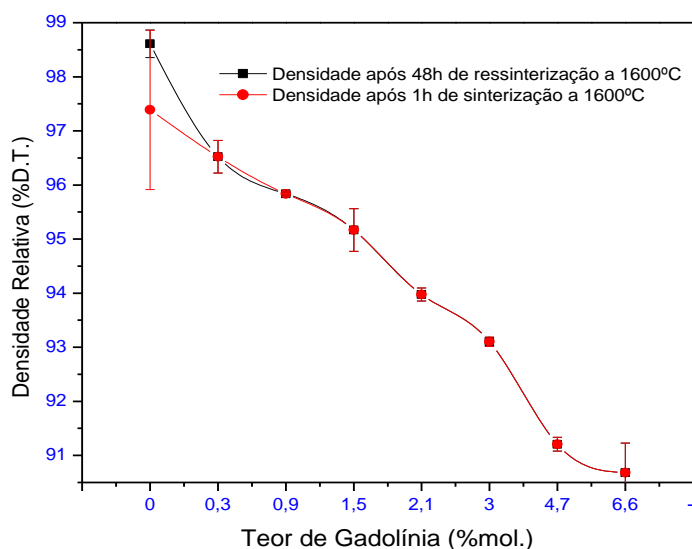


Figura 3: Densidades após a sinterização, 1 hora a 1600°C, e após a ressinterização, 48 horas a 1600°C, determinadas nos corpos de prova de alumina

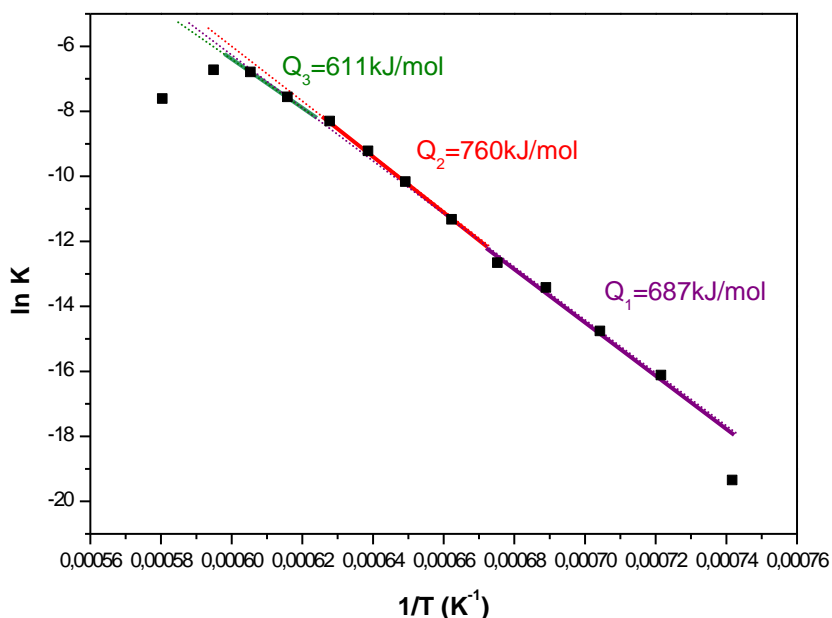


Figura 4: Reta traçada pelo ensaio SID para alumina pura, indicando os valores de energia de ativação durante a sinterização.

pura e compósitos.

De modo a investigar a cinética de sinterização do sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ e, conseqüentemente, a cinética de eliminação da porosidade durante sua sinterização, a técnica de análise SID (“Stepwise Isothermal Dilatometry”) ^(5,7,8) foi inicialmente aplicada nos corpos de prova de alumina pura e posteriormente ao compósito contendo 1,5%mol de gadolínia adicionada à massa de compactação.

A técnica “SID” aplicada aos corpos de prova de alumina, figura 4, revelou três estágios dotados de energias de ativação distintas: (1) 687kJ/mol, onde atribui-se a predominância do mecanismo de difusão superficial, (2) 760kJ/mol, onde atribui-se a simultaneidade do crescimento dos grãos e eliminação da porosidade por difusão superficial e (3) 611kJ/mol, onde atribui-se a predominância do mecanismo de difusão volumétrica a continuidade do crescimento dos grãos e da eliminação da porosidade.

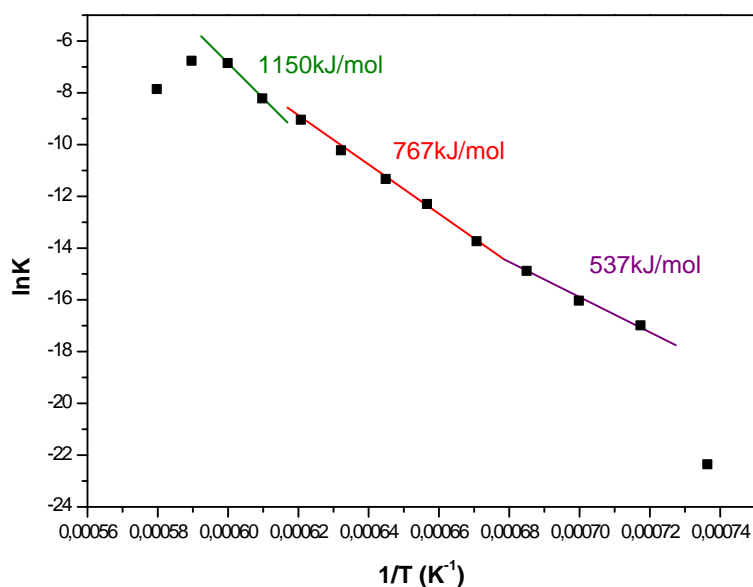


Figura 5: Energia de ativação determinada para Al_2O_3 contendo 1,5%mol de Gd_2O_3 determinada entre 1080°C e 1510°C, utilizando-se ar como atmosfera de ensaio.

A energia de ativação para a alumina contendo 1,5%mol de Gd_2O_3 foi determinada a partir dos dados apresentados na figura 5. Nesta figura observa-se mudanças nas inclinações das retas $\ln K(T)$ em função de $1/T$, que sugerem a ocorrência de outros fenômenos ocorrendo simultaneamente ou uma transição de mecanismo de sinterização, acarretando mudanças nos valores de energia de



ativação. De fato, neste sistema bifásico, a presença do aluminato de gadolínio aumenta significativamente o valor de energia de ativação para o estágio de coalescimento e eliminação dos poros de 611kJ/mol para 1150kJ/mol. Vale notar a imprecisão deste último valor decorrente da existência de somente dois pontos para sua base de cálculo, porém pode-se constatar uma variação gráfica expressiva no coeficiente angular das retas comparadas.

CONCLUSÕES

1) - A densidade após a sinterização é inversamente proporcional ao teor de gadolínia presente nos corpos de provas pertencentes ao sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. 2) Os corpos de prova sinterizados apresentaram reduzida fração volumétrica de poros abertos, sendo a variação de densidade observada decorrente da quantidade de poros fechados.

3) A energia de ativação durante a sinterização da alumina pura 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 e o início do mecanismo de eliminação da porosidade 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 e da eliminação da porosidade. 4) 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 composto contendo 1,5%mol de gadolínia (1150kJ/mol). Esta maior energia de ativação no material multicomponente pode explicar a maior quantidade de poros residuais nos compostos, pois indica que uma maior quantidade de energia se faz necessária na terceira fase da sinterização, onde ocorre a eliminação, o coalescimento e o arredondamento dos poros. (Favor numerar e ser mais sintética e precisa nas conclusões, comentários e suposições colocar nas discussões)

AGRADECIMENTOS



Os autores agradecem ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo por possibilitar a realização da presente pesquisa. O autor agradece ao co-autor pela orientação técnica, ao Msc. Thomaz G. Restivo pela aquisição dos dados no Riso National Laboratory e aos profissionais Élcio Camargo e Florinda Vieira pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. G. Gomide, "Influência do Teor de Gadolínia no Processamento e nas Propriedades do Compósito Alumina-Gadolínia", Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia Nuclear, 2001, p.99-107.
2. 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.
3. 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.
4. M. F. Yan, "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics", *Mat. Sci. Eng.*, Vol 48, 1981, p 53-72.
5. 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..
6. Kraftwerk Union – KWU, "UO₂ Pellets Characterization: Determination of Density by Immersion Method and Geometric", Specification nº TD-QP 02 010 20010, Edited by KWU, 1977, p. 01-05.
7. 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.
8. O. T. Sorensen, "Quasi-Isothermal Methods in Thermal Analysis", *Thermochimica Acta*, Vol. 50, 1981, p. 163-175.



INFLUENCE OF THE GADOLINIUM ALUMINATE CONTENT ON THE POROSITY COALESCENCE AND ELIMINATION MECHANISM IN THE ALUMINA-GADOLINIA COMPOSITE

ABSTRACT

The studies on the alumina-gadolinia (Al_2O_3 - Gd_2O_3) composite indicated the inverse proportionality of the density with the gadolinia content added to the samples¹. Looking for the mechanism that can influence the porosity elimination kinetic in this composite, the study of the sintering kinetic was performed. In the results, the presence of three stages during the sintering was observed: (1) stage where the grain boundary diffusion is predominant; (2) stage where the abnormal grain growth and the formation reaction of the gadolinium aluminate are simultaneously occurring with the grain boundary diffusion; and (3) stage where the volumetric diffusion is predominant and occurs simultaneously with the coalescence and elimination of the porosity and, possibly, to the abnormal grain growth reaction. In the third stage temperatures, the composite present more grater activation energy than the observed values on the pure alumina. This data indicate the inhibition of the volumetric diffusion mechanism by the gadolinium aluminate content, with the consequent inhibition of the porosity elimination mechanism.

Keywords: alumina-gadolinia, processing, densification, sintering, activation energy.