

666.31.7 C749c94,1,2,3

**AValiação DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS NA
SINTERIZAÇÃO DE ALUMINA COM ADITIVOS**

IPEN-DOC-

5206

Genova, L.A.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, SP

RESUMO

A presença de determinados aditivos, notadamente o MgO, modificam drasticamente o processo de sinterização da alumina. Apesar do grande número de estudos, não existe consenso quanto aos mecanismos relacionados ao fenômeno.

Estudou-se neste trabalho, o efeito da adição de MgO, La₂O₃ e Y₂O₃ na densificação e crescimento de grãos da alumina, sob sinterização a 1650 °C, por tempos de 30 a 240 minutos. Os resultados foram analisados com base em modelos propostos na literatura, possibilitando-se avaliar os mecanismos envolvidos no processo.

ABSTRACT

Certain additives, notably MgO, modify drastically the sintering process of alumina. Despite of the large number of investigations there is no consensus regarding the mechanisms related to this phenomenon.

In this paper, the effect of MgO, La₂O₃ and Y₂O₃ on densification and grain growth was studied. Samples of doped-alumina were sintered at 1650 °C for 30-240 minutes. Data obtained were correlated with models from literature, permitting evaluation of the mechanisms involved in this process.

INTRODUÇÃO

A força motriz para que ocorra o processo de sinterização é a redução da energia livre do sistema, pela diminuição da área de superfície específica e interfaces do compactado. Para a sinterização no estado sólido, isto pode ocorrer por dois processos alternativos: *densificação*, com a mudança de interface sólido-gás (partícula-poro) para uma interface sólido-sólido, de menor energia, e *crescimento de grãos*, com transformação de muitos grãos pequenos (originários das partículas do compactado) em um menor número de grãos maiores. Desta forma, as mudanças microestruturais durante a sinterização no estado sólido são devidas ao efeito combinado da densificação e *crescimento de grãos*.

Desde os estudos clássicos de Coble ^{1/}, tem-se que a taxa de densificação dp/dt pode ser relacionada ao tamanho de grão G, através da equação:

$$dp/dt = C\gamma D/G^n \quad \text{eq.(1)}$$

onde C é uma constante, γ a energia de superfície, D o coeficiente de difusão controlador do processo, e o expoente n, igual a 3 para o caso da densificação controlada por difusão pela rede, ou a 4 se controlada por difusão pelos contornos. Esta equação possibilita uma avaliação dos mecanismos controladores da densificação, através de dados experimentais de fácil obtenção, como é o caso da densidade aparente e tamanho médio de grãos.

Experimentalmente, tem-se que a cinética de crescimento de grãos da alumina (e de outros materiais) é controlada pelo deslocamento dos contornos de grãos, e pode ser descrita pela equação^{2/}:

$$G^3 - G_0^3 = kt \quad \text{eq.(2)}$$

sendo k uma constante dependente da temperatura e G₀, o tamanho de grãos no tempo t=0. No entanto, a presença de certos aditivos pode alterar os valores dos vários termos relacionados à difusividade e mobilidade, de modo que o efeito da porosidade passe a ser determinante neste deslocamento dos contornos, e desta forma, na taxa de crescimento de grãos. Para o caso em que os poros permanecem junto aos contornos, controlando o deslocamento do mesmo (crescimento normal de grãos, controlado por arraste de poros), tem-se a seguinte expressão^{3/}:

$$dG/dt = CD/G^n(1-\rho)^m \quad \text{eq.(3)}$$

sendo C uma constante, e $n=3$ e $m=4/3$ para o caso do arraste de poros se dar por difusão pela superfície ($D=D_s$), $n=2$ e $m=1$, caso se dê por difusão pela rede ($D=D_l$), e finalmente $n=1$ e $m=2/3$ se o mecanismo de difusão dominante para o arraste for por evaporação/condensação ($D=De/c$).

O entendimento dos mecanismos e fenômenos envolvidos na densificação e crescimento de grãos é fundamental para que se possa promover alterações na composição e processamento dos materiais, visando a obtenção de microestruturas que confirmam ao material sinterizado, propriedades e características adequadas à sua aplicação. As equações apresentadas derivam de modelos e teorias propostas na literatura, e devem ser encaradas como aproximações simplificadas e ideais do complexo processo de sinterização, sendo no entanto, ferramentas que vêm auxiliando muito no avanço científico e tecnológico experimentado pela área de materiais cerâmicos nos últimos anos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizando-se uma alumina de elevada pureza (Baikalox CR-6 - Baikowski Chimie), preparou-se composições da mesma dopada com MgO, La₂O₃ e Y₂O₃, combinada ou individualmente, sempre com o teor de MgO fixado em 500 ppm e os demais em 300 ppm. Amostras destas composições foram compactadas uniaxialmente com pressão de 100 MPa (densidade a verde de 50±2% da densidade teórica), e sinterizadas a 1650 °C ao ar, por tempos de 30 a 240 minutos. Mediu-se a densidade aparente (método de Archimedes) para três amostras de cada composição, que após isso foram polidas em pasta de diamante até 1 µm, atacadas termicamente a 1480 °C por 25 minutos, recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-10). Micrografias representativas de cada composição foram utilizadas para a determinação da distribuição de tamanho e tamanho médio de grãos, através do analisador de imagens MiniMop-Kotron Bildanalysis (mínimo de 200 grãos analisados por amostra).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I são apresentados os valores obtidos para cada composição, da densidade aparente e tamanho médio de grãos, nos diferentes tempos de sinterização, sendo os códigos das composições formados pelo nome da alumina, seguido pela indicação do teor (5 para 500 ppm e 3 para 300 ppm) do aditivo adicionado (M para o MgO, L para La₂O₃ e Y para o Y₂O₃). As composições CR6+3Y e CR6+3L3Y desenvolveram microestruturas completamente heterogêneas, com crescimento exagerado de grãos, e grande número de poros no interior dos mesmos, não fazendo sentido, portanto, a determinação do tamanho médio de grãos. Estas composições foram, por isso, descartadas para as discussões posteriores.

Quanto à densificação, pode-se constatar que apenas as composições CR6+5M e CR6+5M3L3Y apresentaram densidades maiores que a alumina pura (figura 1). Na figura 2 é apresentado o gráfico $\log dp/dt$ em função de $\log G$. Os pontos da figura foram obtidos através do ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, dos dados experimentais (densidade x tempo e tamanho de grãos x tempo) a curvas do tipo $r = a + b \log t$. O exponencial n , da equação 1, foi então determinado pela inclinação das retas que se ajustam a estes pontos, sendo apresentados na tabela II, juntamente com os respectivos coeficientes de correlação (R) obtidos por regressão linear, que demonstram o excelente ajuste dos pontos à reta.

As inclinações das retas sugerem que sob as condições de tempo e temperatura empregadas, as aluminas pura e dopada com 500 ppm de MgO, seguem o modelo que prevê a densificação controlada por difusão pela rede ($n=3$), enquanto as demais composições teriam a densificação controlada por difusão pelos contornos ($n=4$), destacando-se os valores atípicos encontrados para as inclinações das composições CR6+5M3L e CR6+5M3Y, que indicam possíveis anormalidades, que deverão ser melhor estudadas.

Aos dados experimentais foram aplicadas as equações previstas no modelo de crescimento de grãos controlado pelos contornos (equação 2), e no modelo de crescimento de grãos controlado por arraste de poros (equação 3), podendo-se avaliar a qual modelo os resultados mais se aproximam. Inicialmente plotou-se G^3 em função do tempo, obtendo-se as retas apresentadas na figura 3, cujos coeficientes de correlação se encontram na tabela III. Quanto à avaliação da aproximação ao modelo de crescimento de grãos controlado pelo arraste de poros, analisou-se as curvas obtidas com dG/dt em relação a $1/G^n(1-\rho)^m$, com n e m assumindo os três valores previstos no modelo. Na figura 4 são apresentadas as curvas obtidas para o caso em que o arraste de poros é controlado por difusão pela superfície ($n=3$ e $m=4/3$), sendo os coeficientes de correlação obtidos por regressão linear, apresentados também na tabela III.

Constata-se, pelos coeficientes de correlação obtidos, que a alumina dopada com MgO (CR6+5M) e com os três aditivos (CR6+5M3L3Y) têm seu crescimento de grãos, nas condições experimentais empregadas, controlado pelos contornos, ou seja, pouco afetado pelos poros, o que é coerente, já que estas composições apresentaram elevados valores de densidade aparente (figura 1), e assim, pouca porosidade. Os resultados para a alumina pura, por sua vez, apresentaram grande concordância com ambos os modelos, de modo que pode-se afirmar que os poros se deslocam junto com os contornos, por difusão pela rede, sem dificultar este deslocamento, ou seja, ambos apresentam mobilidades próximas. Os dados obtidos com as demais composições apresentaram acordo com o modelo de crescimento de grãos controlado por arraste de poros, que se dá por difusão pela superfície

Tabela I - Densidade aparente e tamanho médio de grãos das composições estudadas

composição	tempo de sinter. (min)	(%) da densid. teórica	tamanho de grãos (µm)
CR-6	30	95,30 ± 0,18	2,13
	60	96,64 ± 0,34	2,82
	120	97,32 ± 0,05	3,48
	240	97,45 ± 0,08	4,20
CR6+5M	30	97,83 ± 0,18	2,20
	60	98,64 ± 0,14	2,95
	120	99,01 ± 0,05	3,53
	240	99,26 ± 0,06	4,32
CR6+3L	30	95,55 ± 0,31	1,72
	60	95,75 ± 0,19	2,14
	120	96,25 ± 0,18	2,33
	240	96,45 ± 0,13	2,87
CR-6+3Y	30	95,29 ± 0,66	1,96
	60	95,53 ± 0,13	*
	120	96,15 ± 0,24	*
	240	96,96 ± 0,15	*
CR6+5M3L	30	96,12 ± 0,14	2,03
	60	96,25 ± 0,14	2,56
	120	96,39 ± 0,19	2,8
	240	96,78 ± 0,22	3,26
CR6+5M3Y	30	96,18 ± 0,11	1,87
	60	96,43 ± 0,11	2,09
	120	96,64 ± 0,18	2,47
	240	96,94 ± 0,39	2,65
CR6+3L3Y	30	95,46 ± 0,37	1,59
	60	96,36 ± 0,27	*
	120	96,47 ± 0,32	*
	240	96,80 ± 0,26	*
CR6+5M3L3Y	30	97,37 ± 0,12	2,35
	60	98,06 ± 0,20	2,71
	120	98,92 ± 0,11	3,35
	240	99,07 ± 0,15	3,76

Tabela II - Inclinações e coeficientes de correlação das retas obtidas com a equação $dp/dt = C\gamma D/G^n$

Composição	n	R
CR6	-2,97	/
CR6+5M	-3,03	0,9922
CR6+3L	-4,15	0,9959
CR6+5M3L	-4,51	0,9966
CR6+5M3Y	-5,66	0,9978
CR6+5M3L3Y	-4,17	0,9938

Por último, pelas curvas apresentadas na figura 5, onde são plotados tamanho médio de grãos em função da densidade aparente, pode-se avaliar os diferentes comportamentos das composições com a sinterização. Comparando-se as curvas obtidas com a alumina pura e dopada com MgO, constata-se que o MgO promove a densificação do material, sem no entanto inibir o crescimento normal de grãos. Já a composição CR6+5M3L3Y atingiu alta densidade, mas com menor crescimento de grãos, enquanto que os aditivos empregados nas demais composições, prejudicaram na densificação do material e inibiram o crescimento de grãos. Cabe ressaltar que estudos posteriores ^{14/}, utilizando-se alumina de outra origem (AKP-3000 da Sumitomo Chemical Co.), mostraram que a composição contendo 500 ppm de MgO e 300 ppm de La₂O₃, apresentou comportamento semelhante ao da alumina dopada apenas com MgO, o que demonstra que esta composição deve ser melhor estudada (note-se que as amostras da composição CR6+5M3L já apresentaram resultados atípicos, quanto à densificação).

Tabela III - Coeficientes de correlação, aplicando-se os modelos de crescimento de grãos aos dados experimentais

Composição	Lei Cúbica	Controle por Arraste de Poros		
		n=3, m=4/3	n=2, m=1	n=2, m=2/3
CR6	0,996	0,985	0,994	0,984
CR6+5M	0,997	0,893	0,770	0,034
CR6+3L	0,991	0,999	0,996	0,989
CR6+5M3L	0,980	0,999	0,994	0,984
CR6+5M3Y	0,957	0,994	0,988	0,982
CR6+5M3L3Y	0,981	0,157	0,204	0,579

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram uma avaliação dos mecanismos envolvidos na sinterização, e contribuíram para com a obtenção de corpos de alumina translúcida ^{14/}. A próxima etapa será a análise por microscopia de transmissão, das microestruturas obtidas.

CONCLUSÃO

Avaliou-se para as composições e condições de processamento estudadas, o mecanismo de difusão controlador da densificação, obtendo-se que para a alumina pura e dopada com 500 ppm de MgO, este controle se dá por difusão pela rede, enquanto que para as demais, a difusão pelos contornos de grãos é o mecanismo determinante. A composição contendo apenas MgO e a composição dopada com os três aditivos apresentaram maiores valores de densidade aparente em relação à alumina pura, e apresentaram um crescimento de grãos controlado pelo deslocamento dos contornos. As demais composições inibiram a densificação, tendo o crescimento de grãos controlado pelo arraste de poros. Com base nas considerações válidas aos modelos de crescimento de grãos apresentados, pode-se afirmar que os resultados obtidos para a alumina pura indicam que os contornos de grãos e poros apresentaram termos de mobilidades bem próximas.

A metodologia utilizada neste trabalho, mostrou-se bastante simples e útil à uma avaliação, ainda que inicial, dos mecanismos envolvidos na sinterização.

REFERÊNCIAS

- 1 - COBLE, R.L., "Sintering of Crystalline Solids - II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts" J. Am. Ceram. Soc., 45(3), 123-27, 1962
- 2 - BROOK, R.J., in "Treatise on Materials Science and Technology 9", ed. Wang, F.F.Y., Academic Press, New York, 1976, pp.331-64
- 3 - JUNHOG, Z.; HARMER, M.P., "Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO" J. Am. Ceram. Soc., 70(12), 860-66, 1987
- 4 - GENOVA, L.A., "Efeito de Aditivos nas Características Microestruturais e Ópticas da Alumina", São Paulo, 1993, (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)

AGRADECIMENTOS

À FINEP, por financiar parte do trabalho, à técnica ceramista Rosa M. R. Pasotti e à bolsista de iniciação científica Valdirene de Oliveira, pela valorosa colaboração na parte experimental.

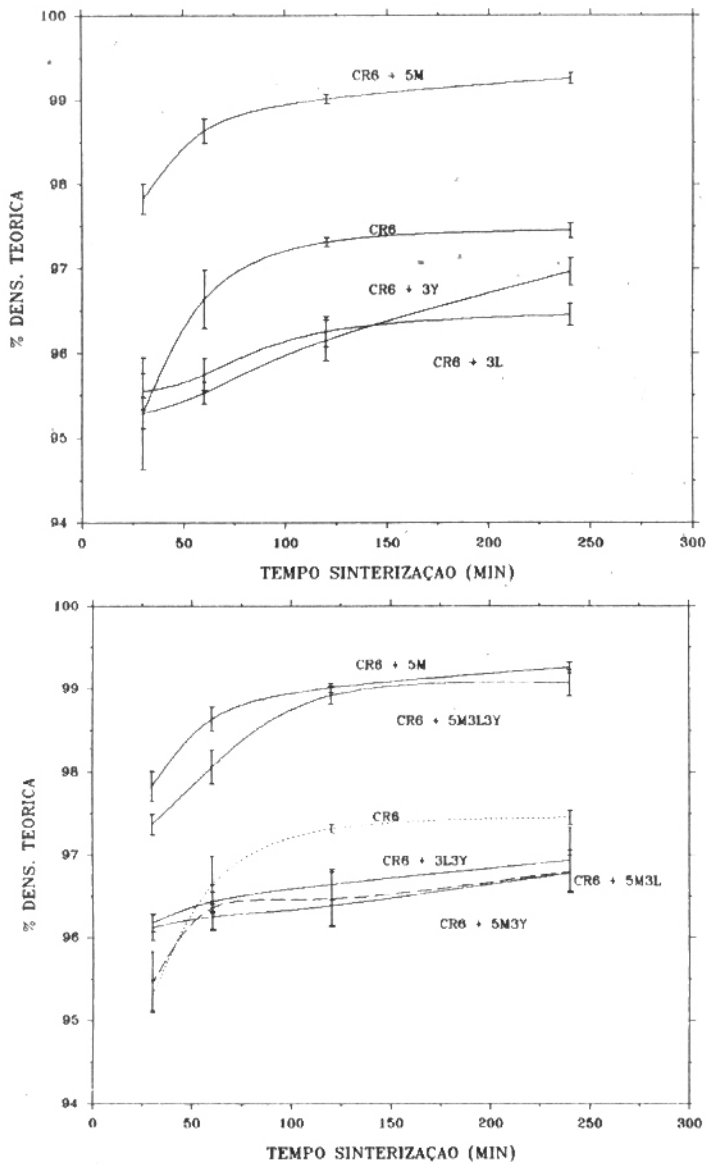


Figura 1 - Curvas de densificação para as diversas composições estudadas.

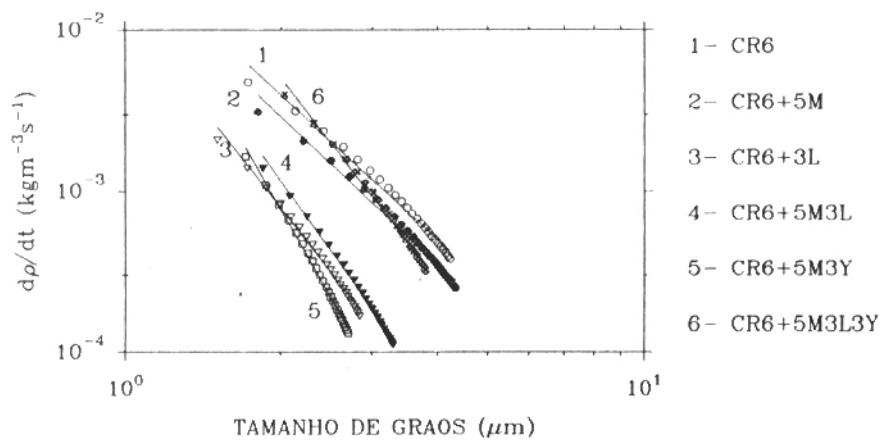


Figura 2 - Curvas, cujas inclinações permitem avaliar o mecanismo de difusão controlador da densificação.

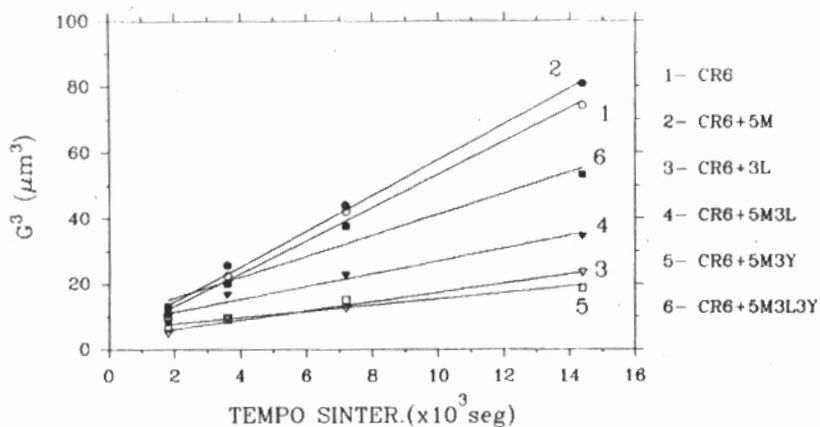


Figura 3 - Curvas obtidas, aplicando-se a lei cúbica de crescimento de grãos, - aos dados experimentais.

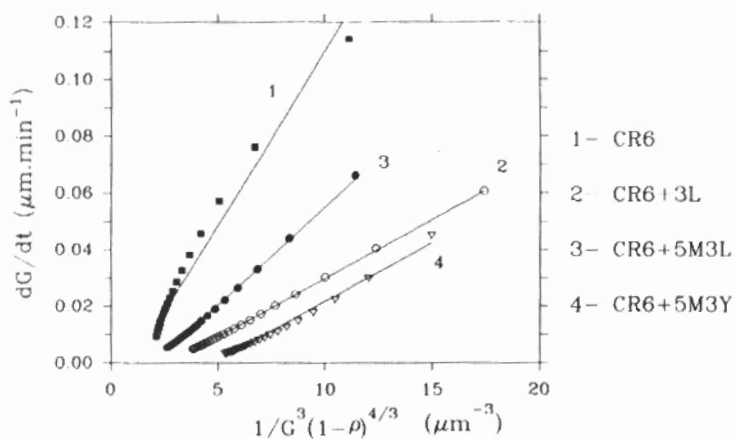


Figura 4 - Curvas experimentais, a partir do modelo de crescimento de grãos controlado por arraste de poros, através de difusão pela superfície (n=3 e m=4/3)

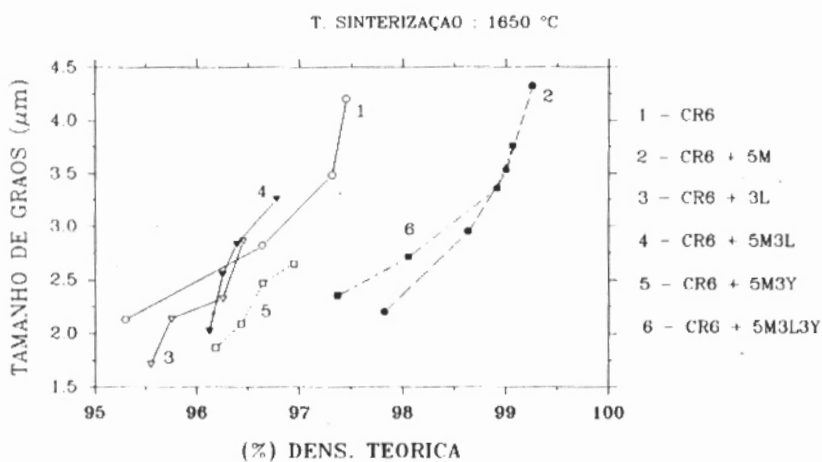


Figura 5 - Curvas Tamanho de Grãos x (%) Densidade Teórica, que demonstram os diferentes comportamentos durante a sinterização, das composições estudadas.