



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFEITO DE ADITIVOS NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DA ALUMINA

LUIS ANTONIO GENOVA

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

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
1993**

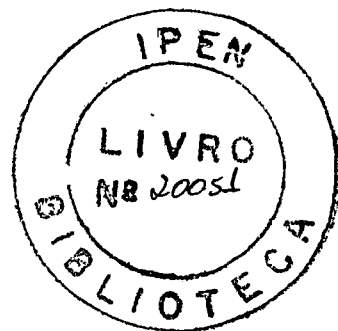
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO DE ADITIVOS NAS CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DA ALUMINA

LUIS ANTONIO GENOVA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na área de Tecnologia
Nuclear

Orientador : Dr. José Carlos Bressiani



SÃO PAULO
1993

À minha mãe,

pelo carinho, incentivo e confiança,

e a meu pai que, além de tudo isso,

me ensinou a sonhar;

À Amélia, pelo companheirismo e dedicação,

e à Ana Carolina, razão maior.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação e apoio demonstrado durante a execução deste trabalho;

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de desenvolver este estudo;

A todos os componentes da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, pelo espírito de colaboração que sempre demonstraram;

Aos colegas da Metalurgia, que contribuíram durante as várias etapas deste trabalho, e em particular aos técnicos em microscopia Celso Vieira de Moraes e Nildemar A. M. Ferreira, pela paciência, sempre abusada, e pela compreensão;

Aos técnicos e pesquisadores dos grupos de análises químicas e físicas do M.E., pelo apoio que sempre prestaram;

Ao Pedro Humberto da Silva pelo excelente trabalho fotográfico, apesar de todas as condições adversas;

à Escola Politécnica e Instituto de Física da USP, e à COPESP, por possibilitarem a utilização de seus equipamentos;

Ao CNPq e FINEP que financiaram parte deste trabalho;

A todos os amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para com a realização deste estudo;

E finalmente, um agradecimento especial à Dra. Ana Helena A. Bressiani, à bolsista de iniciação científica Valdirene de Oliveira, e à técnica ceramista Rosa Maria R. Pasotti, que contribuíram sobremaneira para a concretização do trabalho.

EFEITO DE ADITIVOS NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DA ALUMINA

LUIS ANTONIO GENOVA

RESUMO

Alumina translúcida tem larga aplicação como encapsulante de lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão, que apresentam um baixo consumo de energia elétrica. Esta translucidez é atingida com a eliminação de poros e ausência de segundas fases que atuariam como espalhadores de luz. Portanto, a pureza da matéria prima e condições adequadas de processamento são determinantes para a obtenção de corpos translúcidos.

Neste trabalho, partiu-se de aluminas comerciais de elevada pureza, e estudou-se o efeito da adição de pequenos teores de MgO , La_2O_3 e Y_2O_3 em suas características microestruturais e ópticas. As diversas composições preparadas foram sinterizadas ao ar a $1650\text{ }^{\circ}C$, por tempos de 30 a 240 minutos, sendo analisadas quanto à densificação e ao crescimento de grãos, correlacionando-se os resultados obtidos com modelos teóricos que são propostos na literatura. Composições foram sinterizadas a $1815\text{ }^{\circ}C$, sob alto vácuo, com os corpos obtidos analisados quanto à transmitância em linha.

Constatou-se o grande efeito dos aditivos no desenvolvimento microestrutural da alumina, podendo-se aproximar os diversos comportamentos apresentados aos modelos propostos, com a determinação dos prováveis mecanismos dominantes no processo de sinterização.

Quanto ao efeito dos aditivos na translucidez da alumina, observou-se que a adição de MgO e La_2O_3 possibilita a obtenção de corpos com elevada transmitância, sendo

que esta no entanto, sofre forte influência das condições de processamento e do acabamento superficial dos corpos de prova, de modo que os resultados obtidos não possibilitaram uma análise quantitativa quanto ao efeito dos aditivos.

Por último, estudou-se algumas variáveis do processo de obtenção da alumina a partir da cristalização do alúmen de amônio, obtendo-se pós de alumina muito finos e de elevada pureza. Com a adição de MgO e La_2O_3 , este pó se mostrou adequado à confecção de corpos translúcidos, com transmitância comparável à obtida com as aluminas comerciais, indicadas para este fim.

THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE MICROSTRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF ALUMINA

LUIS ANTONIO GENOVA

ABSTRACT

The translucent alumina has a large application as envelope of high pressure sodium lamps, which present a low electricity consumption. This translucency is achieved by the elimination of pores and by the absence of second phases which would act as light scatterers. Therefore, raw material purity and adequate processing conditions are of paramount importance for the obtention of translucent bodies.

In this work, the starting material was a commercial high purity alumina. The effect of the addition of low amounts of MgO, La₂O₃ and Y₂O₃ in the microstructural and optical characteristics of the alumina, was studied. The material after preparation was sintered in air at 1650 °C for 30 to 240 minutes. These sintered were analysed regarding the densification and grain growth. The results were correlated with the theoretical models proposed in the open literature. Besides, some compositions were sintered at 1815 °C, under high vacuum, and the in-line transmittance was measured.

It was found out that the presence of the additives has a great effect in the alumina microstructural development. The probable dominant sintering mechanisms were determined, and the observed behaviour approached to those proposed in the literature models.

As for the effect of the additives on the translucency, it was observed that MgO and La₂O₃ additions facilitated the obtention of samples with a high transmittancy. However,

the processing conditions and the surface finishing have a strong effect on the transmittancy. These facts have impaired a quantification of the influence of the additives.

Last, but not least, some processing variables for the obtention of alumina from ammonium alum were studied. Very fine alumina powders with a high purity were obtained. Further additions of MgO and La₂O₃ to this alumina powders allowed the achievement of translucent bodies comparable to those obtained from commercial aluminas indicated for this purpose.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - SINTERIZAÇÃO	4
2.1.1 - ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO	6
2.1.2 - FORÇA MOTRIZ PARA A SINTERIZAÇÃO	9
2.1.3 - MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA	14
2.1.4 - CRESCIMENTO DE GRÃOS	18
2.1.5 - EFEITO DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO	24
2.1.6 - EFEITO DO MgO, UM CASO SINGULAR	25
2.1.7 - DIAGRAMAS DE SINTERIZAÇÃO	29
2.2 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DA ALUMINA	35
2.2.1 - MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA	42
2.2.2 - PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO QUE AFETAM A TRANSLUCIDEZ	43
2.3- SÍNTESE DE ALUMINA DE ELEVADA PUREZA	47

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1 - MATERIAIS E CARACTERIZAÇÕES	49
3.2 - PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	50
3.3 - CONFORMAÇÃO DE CORPOS DE PROVA	52
3.4 - SINTERIZAÇÃO	52
3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	53
3.6 - SÍNTESE DO ALÚMEN DE AMÔNIO	54
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 - CRISTALIZAÇÃO DO ALÚMEN	56
4.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS ALUMINAS E ADITIVOS	63
4.3 - EFEITO DOS ADITIVOS NA DENSIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS	66
4.4 - EFEITO DE ADITIVOS NA TRANSLUCIDEZ DA ALUMINA	87
5 - CONCLUSÕES	95
BIBLIOGRAFIA	97

1 - INTRODUÇÃO

Cerâmicas policristalinas translúcidas apresentam uma ampla gama de aplicações tecnológicas. Desde os trabalhos de *Coble*^{/1,2,3/}, que em 1961 desenvolveu o processo LUCALOX[®], através do qual demonstrou a possibilidade de se obter corpos de alumina policristalina isentos de poros e translúcidos, abriram-se novas oportunidades de aplicação para cerâmicas, a partir de suas propriedades ópticas. Além da alumina, utilizada como bulbo de lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão, vários outros materiais foram obtidos apresentando translucidez, e com aplicações específicas. Mullita, zircônia, espínélio, nitreto de alumínio, β -sialon e PLZT são exemplos de cerâmicas policristalinas translúcidas com aplicação tais como transmissor de infra-vermelho, janelas para laser, filtros de luz, substratos para telecomunicações, componentes eletroópticos, etc.^{/4-10/}. Para a obtenção de corpos translúcidos é necessário um rígido controle da pureza e composição das matérias-primas, para que o corpo apresente uma única fase; além disso são fundamentais as condições de sinterização do material, incluindo tempo, temperatura e atmosfera, já que a translucidez está diretamente relacionada a parâmetros microestruturais como porosidade, tamanho de grãos, etc.. Lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão (lâmpadas HPS - high pressure sodium lamp), comercializadas desde 1966, apresentam como atrativos, seu baixo consumo de energia, alta luminosidade e elevada vida útil. Sua alta taxa de conversão de energia em luminosidade (130 lúmens/watt), representa uma eficiência seis vezes maior que as lâmpadas incandescentes, e duas vezes maior que as fluorescentes e de mercúrio. Além disso sua vida útil chega a atingir 25.000 horas, várias vezes maior que a vida útil dos outros tipos de lâmpadas^{/11/}. No entanto, lâmpadas HPS apresentam um baixo rendimento de cor, ou seja, objetos por elas iluminados têm sua cor distorcida, o que inviabiliza sua aplicação em locais como salas de aula, escritórios, ou residências, mas não em estádios, rodovias, vias públicas, aeroportos, etc., onde vêm sendo largamente empregadas.

Para sua aplicação como bulbo de lâmpadas HPS, a alumina deve apresentar, além de transmitância adequada, resistência ao ataque de sódio e mercúrio sob alta temperatura e pressão, resistência ao ciclo térmico (mais que 2.000 ciclos da temperatura ambiente a 800 °C nas extremidades do tubo, com taxa de aquecimento e resfriamento maiores que 200 °C /minuto), resistência à tensão mecânica produzida por gradiente térmico de até 250 °C/cm, uma vez que enquanto a região do meio do tubo atinge até 1350 °C, suas extremidades chega no máximo a 800 °C, e por fim resistência mecânica para suportar tensões de até 10 MPa, provocadas pelos diferentes coeficientes de dilatação térmica das partes componentes da lâmpada^{/12/}. Estas características demonstram de modo bastante claro, a necessidade de um rígido controle dos parâmetros microestruturais da alumina.

O grande avanço tecnológico alcançado com a viabilização das lâmpadas HPS não se resume à obtenção do bulbo policristalino translúcido. Na realidade o desenvolvimento deste produto, envolveu (e envolve) a resolução de um amplo conjunto de problemas tecnológicos relacionados à ciência e engenharia de materiais, que o fazem extremamente interessante. Além do bulbo, se fez necessário o desenvolvimento de uma liga metálica, para ser utilizada nos terminais da lâmpada, que deve ser estável a alta temperatura, em ambiente agressivo de sódio e mercúrio, e capaz de resistir a passagem de correntes maiores que 7 amperes, com pulsos de tensão acima de 5.000 volts. Após a utilização de várias ligas, a que se tornou mais comum é a liga Nb-1% Zr.

Outro desafio a ser transposto foi o desenvolvimento de um material para ligar a cerâmica ao metal. Este material deve se ligar ao metal e à cerâmica em temperatura compatível aos dois, mantendo-se estável na temperatura de uso da lâmpada (800 °C na região); precisa ter coeficiente de dilatação térmica intermediário entre a liga metálica e a alumina, e resistir às tensões provocadas pelas diferenças de dilatação dos materiais; deve resistir ao ataque de sódio e mercúrio a alta temperatura, e finalmente deve vedar completa-

mente o recipiente sob pressão. Constatou-se com estas imposições, o grau de dificuldades para se desenvolver dito material. No entanto, vários artigos e patentes^{/13-18/} sugerem materiais que vão desde fritas de óxidos cerâmicos como $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, até camadas metálicas alternadas com fritas cerâmicas.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais, assim como melhorias de parâmetros de projeto, possibilitaram um enorme salto qualitativo no desempenho das lâmpadas HPS, que pode ser avaliado pelo aumento de sua vida útil que passou de 6.000 horas a 25.000 horas no período dos últimos 20 anos. Vários laboratórios continuam investindo no desenvolvimento desta lâmpada com o objetivo principal de aumentar seu rendimento de cor, e assim ampliar suas possibilidades de aplicação.

Este trabalho tem por objetivo o estudo de algumas variáveis para a obtenção de corpos de alumina translúcida. Para tanto foram estudadas condições de processamento e sinterização para aluminas comerciais de alta pureza, com a adição de pequenas quantidades de óxidos de magnésio, lantânio e ítrio. Constatou-se o enorme efeito destes aditivos na microestrutura e propriedades ópticas da alumina, obtendo-se com algumas composições, parâmetros microestruturais (distribuição de tamanho e tamanho médio de grãos, porosidade, etc.) e transmitância similares ao reportado na literatura. Além disso, estudou-se algumas variáveis do processo de síntese de alumina através da cristalização e calcinação do alúmen de amônio, obtendo-se pós extremamente puros, a partir dos quais pode-se também confeccionar corpos com elevada transmitância.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização, de extrema importância para a metalurgia do pó e cerâmica, por ser etapa fundamental na obtenção de corpos rígidos, vem a muito sendo estudado com o objetivo de se conhecer os mecanismos envolvidos, de modo a se poder prever as características e propriedades do compactado após tratamento térmico.

Sinterização é pois, o processo em que, por tratamento térmico, um compactado de pós, cristalinos ou não, sofre transformações físicas e químicas no sentido de diminuir a energia total do sistema, obtendo-se um corpo rígido e com maior resistência mecânica. Além disso, diversas características e propriedades podem ser controladas nesta etapa. Três diferentes processos de sinterização são descritos na literatura^{/19/}:

- vitrificação, onde pela composição e temperatura de processo, é originada suficiente quantidade de um líquido viscoso, que preenche completamente os poros do compactado;

- sinterização com presença de fase líquida, na qual ocorre a formação de fase líquida durante o processo, que facilita o rearranjo de grãos, sem no entanto preencher os poros;

- sinterização no estado sólido, em que durante todo o processo não há formação de fase líquida.

O processo de sinterização é fortemente influenciado por diversas variáveis, dentre as quais pode-se citar:

- temperatura e tempo de sinterização;
- tamanho e distribuição de partículas (e poros) no compactado;
- homogeneidade da microestrutura a verde do compactado;
- composição do compactado, incluindo-se aditivos e atmosfera;
- pressão de processamento no caso de prensagem a quente ou sob atmosfera controlada.

O efeito de algumas destas variáveis serão discutidos posteriormente.

Para a discussão a seguir, será considerada a sinterização no estado sólido, de um compactado de um único componente puro, sem a aplicação de tensão externa, que é a condição na qual muitas das variáveis do processo são eliminadas, e em que grande parte dos trabalhos encontrados na literatura se baseiam para o desenvolvimento de modelos e determinação dos mecanismos atuantes nas diversas etapas da sinterização.

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, que se dá pela diminuição da área de superfícies e interfaces do compactado. 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 a transformação de muitos grãos pequenos (originários das partículas do compactado) em um menor número de grãos maiores (figura 2.1). Desta forma, as mudanças microestruturais durante a sinterização são devidas ao efeito combinado da densificação e crescimento de grãos, podendo-se em condições adequadas, obter corpos densos sem

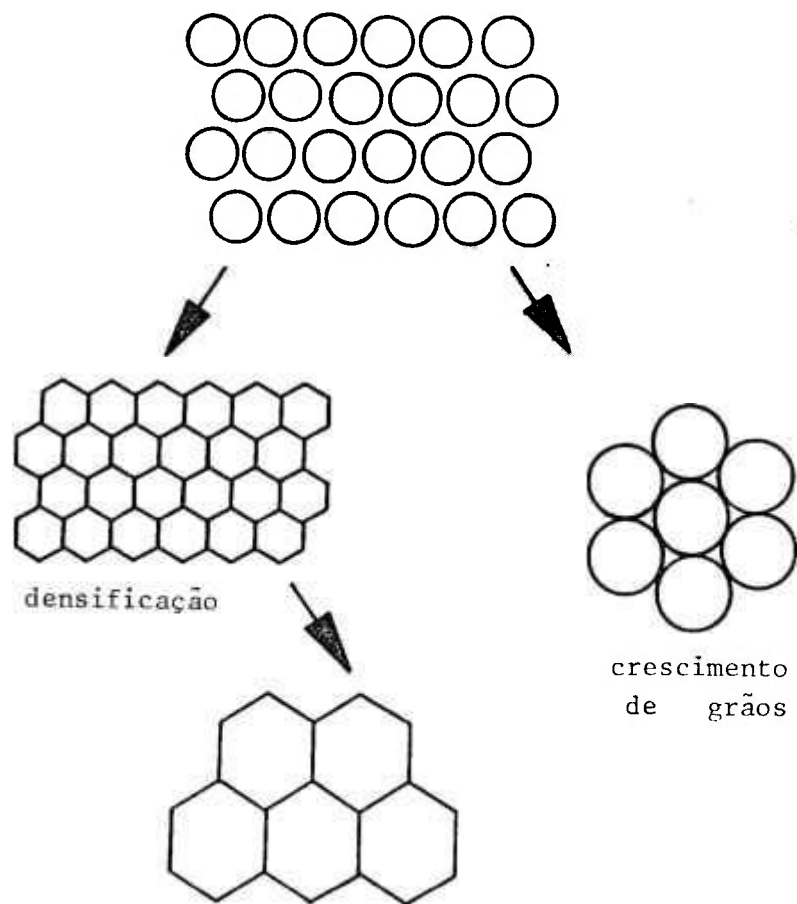


Figura 2.1 - Fenômenos responsáveis por mudanças microestruturais durante a sinterização: densificação e crescimento de grãos^{/19/}.

que ocorra crescimento de grãos^{/20/}, ou por outro lado, promover crescimento de grãos sem que ocorra densificação.

2.1.1 - ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO

Convencionou-se dividir o processo de sinterização em três estágios^{/21/}, relacionados com modificações na estrutura geométrica e microestrutura das fases sólida e gasosa do compactado (poros e partículas ou grãos). Estes estágios são definidos de modo a se poder introduzir hipóteses simplificadoras no complexo processo de sinterização, facilitando-se o desenvolvimento de modelos e equações que auxiliem na interpretação dos fenômenos envolvidos. No entanto não há na realidade, fronteiras claras entre estes estágios, podendo ocorrer simultaneamente características descritas para cada etapa.

- *estágio inicial de sinterização*: neste primeiro estágio, ocorre com a temperatura, aumento na área de contacto entre as partículas do compactado (formação e crescimento de pescoço). Este crescimento se dá por difusão de matéria, ocasionada por tensões e gradiente de concentração de vacâncias, como será visto posteriormente.

O fluxo total de matéria para a região do pescoço, que determina sua taxa de crescimento, é a somatória da contribuição dos vários mecanismos de transporte de matéria que podem atuar no processo (figura 2.2). Neste estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta). A densificação é desprezível neste estágio, ocorrendo uma pequena aproximação dos centros das partículas, que promove uma retração linear de no máximo 5%. O estágio termina quando a área de contacto entre as partículas cresce o suficiente para possibilitar termodinamicamente (pela diminuição da curvatura do pescoço) a mobilidade de interfaces^{/22/} ou quando o crescimento de pescoços começa a interferir um no outro^{/19/}.

- *estágio intermediário de sinterização*: é caracterizado pela elevada densificação do compactado (até 90% da densidade teórica), com o surgimento dos contornos de grãos, começando assim as partículas a perderem a identidade. Neste estágio é possível o crescimento de grãos, e a estrutura interconectada de poros começa a retrair (o que causa a densificação) se aproximando a forma de canais cilíndricos localizados nas junções entre três grãos (figura 2.3).

Coble^{/22/} apresenta equações para expressar a mudança da densidade no estágio intermediário de sinterização, considerando que esta se dá pelo fluxo de átomos dos contornos de grãos para os poros adjacentes, através de difusão pelo contorno e difusão pela rede.

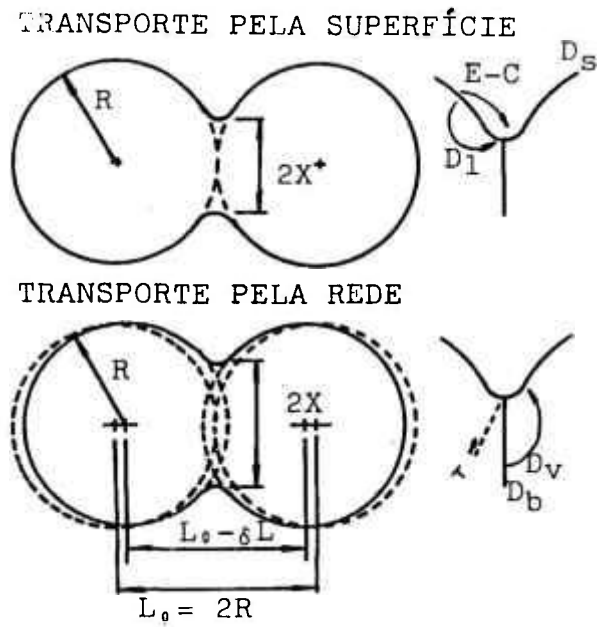


Figura 2.2 - Mecanismos de transporte de matéria possíveis de contribuir com o processo de crescimento de pescoço^{/20/}.

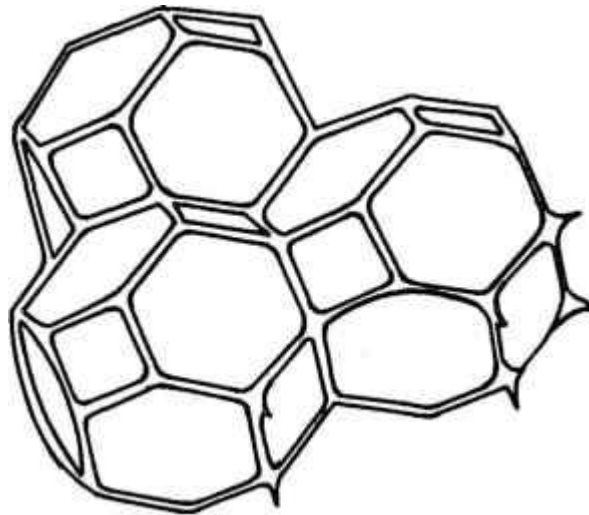


Figura 2.3 - Estrutura de poros na forma de canais cilíndricos, localizados nas junções entre três grãos, típica do estágio intermediário de sinterização^{/19/}.

- *estágio final de sinterização*: tem início quando, devido a densificação, os poros se tornam isolados, perdendo a estrutura anterior de canais interconectados. Estes poros fechados, posicionados nas junções entre quatro grãos, serão totalmente eliminados neste estágio, atingindo-se a completa densificação, ou com o crescimento anormal de grãos, poderão ser envolvidos e aprisionados no interior dos mesmos, impossibilitando sua eliminação. Este é o estágio em que o maior número de estudos se realiza, pois é de grande interesse tecnológico a obtenção de corpos isentos de poros. Por outro lado, é no estágio final que melhor os modelos propostos se aproximam das condições reais, tendo-se além disso, maior facilidade na preparação e análise quantitativa das amostras^{/19/}.

Na figura 2.4 é apresentado de forma ilustrativa o desenvolvimento da ligação entre as partículas, com as mudanças na geometria dos poros e grãos, relacionadas aos estágios de sinterização. Ashby^{/23/} define ainda o estágio zero ou de adesão, argumentando que quando duas partículas são postas em contacto, forças interatômicas agem sobre as mesmas no sentido de uní-las, ocorrendo a formação instantânea de pescoço na região de contacto. Esta adesão entre as partículas pode ser consequência da tensão superficial ou de forças do tipo Van Der Waals.

2.1.2 - FORÇA MOTRIZ PARA A SINTERIZAÇÃO

O sistema composto por um compactado de partículas possui um excesso de energia livre, que com a sinterização tende a diminuir. A variação da energia livre do sistema é dada por:

$$\delta G_{\text{sist.}} = \delta \int \gamma_{sv} dA_{sv} + \delta \int \gamma_{ss} dA_{ss} \quad (1)$$

onde A_{sv} e A_{ss} são as áreas de interface sólido-vapor e sólido-sólido, respectivamente, e γ_{sv} e γ_{ss} as correspondentes energias de superfície. Pela equação 1 constata-se que a variação da energia livre total do sistema se dá pela contribuição de dois termos: o primeiro, negativo

devido a redução da interface sólido-vapor, e o segundo relacionado à variação da energia com o aumento da interface sólido-sólido.

O excesso de energia livre do sistema, que constitui a força motriz para a sinterização, pode ser reduzido através dos seguintes mecanismos:

- diminuição da área de superfície como resultado da eliminação da rugosidade superficial das partículas, ou do início e/ou crescimento de pescoço, ou ainda como resultado do crescimento de grãos;

- redução do volume de poros por transporte de matéria dos contornos de grãos para a superfície dos mesmos;

- supressão de vacâncias e/ou discordâncias.

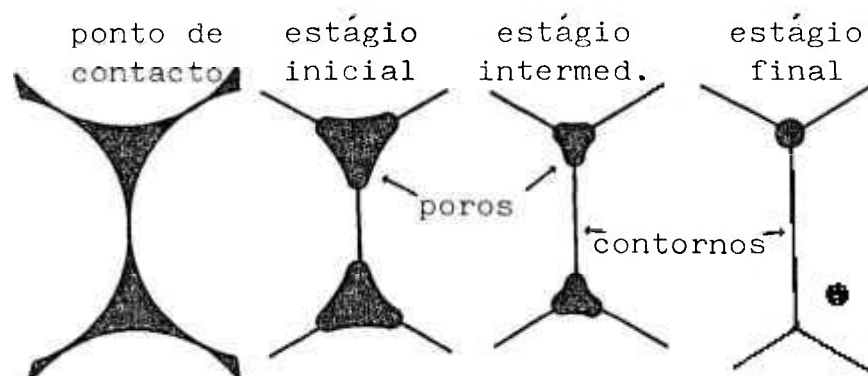


Figura 2.4 - Mudanças microestruturais (contacto entre partículas e geometria de poros) relacionadas aos estágios de sinterização^{/20/}.

Estes mecanismos tendem a levar o compactado a uma configuração mais estável termodinamicamente, que idealmente seria a do monocristal isento de poros.

Os mecanismos acima citados se manifestam, com a conseqüente diminuição da energia livre total do sistema, devido a tensões que atuam no sistema de forma desbalanceada. Desde Laplace se conhece que interfaces curvas entre fases diferentes estão sujeitas a tensão localizada^{/24/}. Utilizando-se o modelo de partículas esféricas em contacto (figura 2.5), pode-se demonstrar que sob a superfície externa de contacto entre as partículas, atua uma tensão σ que é dada por:

$$\sigma = \gamma \left| \frac{1}{\rho} - \frac{1}{X} \right| \quad (2)$$

onde γ é a tensão superficial, e ρ e X os raios de curvatura da interfaces, como mostrado na figura.

Se $X/R < 1$ (sendo R o raio da partícula) e $\rho < X$:

$$\sigma = \frac{\gamma}{\rho} \quad (3)$$

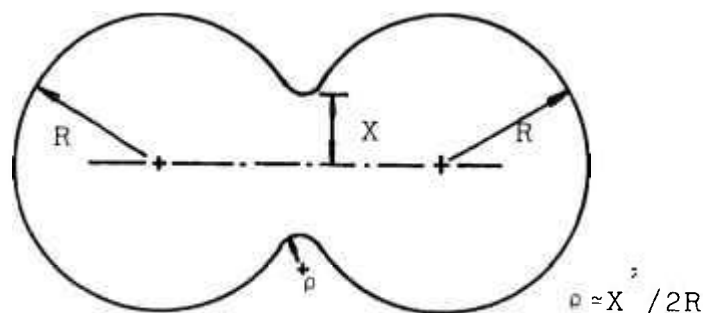


Figura 2.5 - Modelo das duas partículas esféricas, de raio R , sendo X o raio do pescoço, e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço^{/21/}.

A atuação desta tensão na região de pescoço, que é de tração, provoca o surgimento de tensão de compressão na área de contacto entre as partículas (figura 2.6), de modo que se tenha diferentes campos de tensão atuando nas diferentes regiões do aglomerado (pescoço, contornos e interior dos grãos). Estes diferentes campos de tensão, provocam uma diferença de concentração de vacâncias entre estas regiões, que determinam o sentido do fluxo de matéria, que vai da região de menor concentração de vacâncias (sob compressão) para a região de maior concentração (sob tração). A partir de análise das equações para a concentração de vacâncias ^{/25/}, constata-se que a região de pescoço é a mais rica em vacâncias, e a de contacto entre partículas, a de menor concentração. Portanto, o fluxo de matéria se dá principalmente da região de contacto entre partículas, para a região de pescoço, ao passo que o fluxo a partir do interior das partículas tem contribuição insignificante para o processo ^{/23/}.

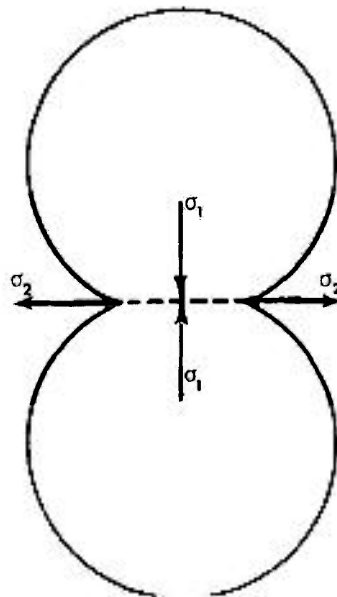


Figura 2.6 - Representação das tensões atuando na região do pescoço ^{/25/}.

Nas equações 4 e 5 são apresentadas as diferenças de concentração de vacâncias entre as regiões de contacto de partículas e pescoço ($\Delta[V]_{cp}$) e entre o centro da partícula e pescoço ($\Delta[V]_{op}$):

$$\Delta [V]_{cp} \approx \frac{2 [V_0] \sigma \Omega}{k T} \quad (4)$$

$$\Delta [V]_{op} \approx \frac{[V_0] \sigma \Omega}{k T} \quad (5)$$

onde $[V_0]$ é a concentração de vacâncias no centro da partícula, σ é a tensão agindo na região de pescoço, como definida anteriormente, Ω é o volume de uma vacância, k a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta. Observa-se que a diferença de concentração de vacâncias entre a região de contacto entre partículas e a região de pescoço é o dobro da diferença entre esta e o interior da partícula.

Este fluxo principal de materia (do contacto entre partículas para a região de pescoço) é de extrema importância pois promove uma aproximação entre os centros das partículas, ocasionando densificação.

Além das diferenças de curvaturas citadas acima, existe uma diferença de curvatura entre a superfície da partícula e a superfície do pescoço, que analogamente origina o surgimento de tensão, com a consequente diferença de concentração de vacâncias, que possibilitam o fluxo de materia para a região do pescoço. Este fluxo, apesar de contribuir para o crescimento de pescoço e forma dos poros, não promove a aproximação dos centros das partículas (densificação). Estas tensões originadas pela diferença de curvatura das superfícies, além de ocasionar a diferença de concentração de vacâncias, interfere na

pressão de vapor sobre estas superfícies, o que poderá propiciar um fluxo de matéria por fase gasosa, no sentido de contribuir para o crescimento do pescoço, apesar de também não auxiliar na densificação.

Tem-se que todos estes fluxos de matéria, devidos à diferença de curvatura de superfícies, tendem a diminuir com o transcorrer do processo, pois com o crescimento de pescoço, e etapas seguintes da sinterização, há uma redução na diferença de curvaturas, com a consequente diminuição do potencial termodinâmico.

Em resumo, um compactado de partículas tem associado a ele, um excesso de energia livre, devido à energia de superfície e a alta concentração de defeitos no reticulado (vacâncias). Com a ativação térmica do sistema, este excesso de energia livre pode ser reduzido através da diminuição de superfícies (eliminação da rugosidade das partículas, crescimento de pescoço entre partículas, crescimento de grãos, etc.), redução do volume de poros, supressão de vacância, ou seja, pela sinterização do compactado. O potencial termodinâmico para que o processo ocorra é a diferença de curvatura de superfícies, que promove uma distribuição de tensões pelo sistema, resultando em gradientes de concentração de vacâncias e diferenças de pressão de vapor ao longo das superfícies, que possibilitam transporte matéria por difusão por fase sólida e difusão por fase gasosa respectivamente. Tem-se que a difusão pode-se dar por mais de um caminho entre a fonte e o absorvedor de matéria, e que para cada caminho, o potencial termodinâmico é diferente.

2.1.3 - MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA

Mecanismos de transporte de matéria são aqueles pelos quais ocorre fluxo de matéria em resposta à força motriz de sinterização, ou seja, a redução da energia livre do

sistema. São identificados pelo caminho de difusão envolvido, a fonte e o absorvedor da matéria. Estes mecanismos são apresentados na tabela 2.1, e esquematizados na figura 2.7. *Ashby* /23/ foi o primeiro a considerar estes seis mecanismos como possíveis de atuar simultaneamente no crescimento de pescoço. Pode-se dividir os mecanismos em duas classes: mecanismos de transporte por superfície (mecanismos 1, 2 e 3) e mecanismos de transporte pela rede (4,5 e 6), sendo que apesar de todos contribuírem com o crescimento de pescoço, apenas os últimos promovem a densificação.

Desde que o transporte de matéria, durante a sinterização, pode-se dar por vários mecanismos, sendo o processo uma somatória da contribuição dos mesmos, é importante a compreensão quanto a maneira como estas contribuições se dão nos estágios de sinterização, para os mais diversos materiais.

Tabela 2.1 - Mecanismos de transporte de matéria que atuam na sinterização.

MECANISMO	CAMINHO DE TRANSPORTE	FONTE	ABSORVEDOR
1	Difusão pela superfície (D_s)	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede (D_i)	Superfície	Pescoço
3	Difusão por vapor (D_v)	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contornos (D_b)	Contornos de grãos	Pescoço
5	Difusão pela rede (D_i)	Contornos de grãos	Pescoço
6	Difusão pela rede (D_i)	Discordâncias	Pescoço

Kuczynski ^{/26/}, em 1949 foi o primeiro pesquisador a utilizar a análise cinética para procurar identificar os mecanismos atuantes no processo de sinterização. Assumindo quatro possíveis mecanismos de transporte de matéria (fluxo plástico ou viscoso, evaporação-condensação, difusão volumétrica (sem diferenciar se pelo contorno ou pela

rede), e difusão pela superfície), desenvolveu, partindo de modelo geométrico simplificado, equação para crescimento de pescoço:

$$\rho^m = A t \quad (6)$$

onde ρ é o raio do pescoço e A uma constante que inclui energia de superfície, volume atômico, temperatura absoluta, constante de Boltzman e coeficiente de difusão adequado. Suas análises levaram a valores de m como sendo 2 para o caso de fluxo viscoso ou plástico, 3 para evaporação-condensação, 5 no caso de difusão volumétrica, e 7 no caso do mecanismo de transporte ser difusão pela superfície. Posteriormente, outros autores apresentaram modelos e análises mais refinados que o de Kuczynski ^[27-29], sendo no entanto os trabalhos deste autor, constantemente citados como de fundamental importância para o desenvolvimento dos estudos de cinética de sinterização.

Os estágios intermediário e final de sinterização, principalmente o último, foram e ainda são alvo de um grande número de investigações, pois na grande maioria dos casos tem-se por objetivo a obtenção de corpos com alta densidade. Coble ^[22] foi o primeiro a apresentar um estudo cinético para estes estágios da sinterização. Partindo do pressuposto de que os grãos podem ser considerados como tetradecaedros regulares de tamanho uniforme, formados por octaedros com os seis vértices truncados (figura 2.8), com os poros cilíndricos situados ao longo da junção de três arestas, calculou que a taxa de redução da porosidade (ou aumento da densidade), considerando os contornos de grãos como absorvedores de vacâncias é:

- para difusão pela rede

$$\frac{dP}{dt} = \frac{A D_l \gamma \Omega}{G^3 k T} \quad (7)$$

- para difusão pelo contorno de grão

$$\frac{dP}{dt} = \frac{B D_b \gamma \Omega}{G^4 k T} \quad (8)$$

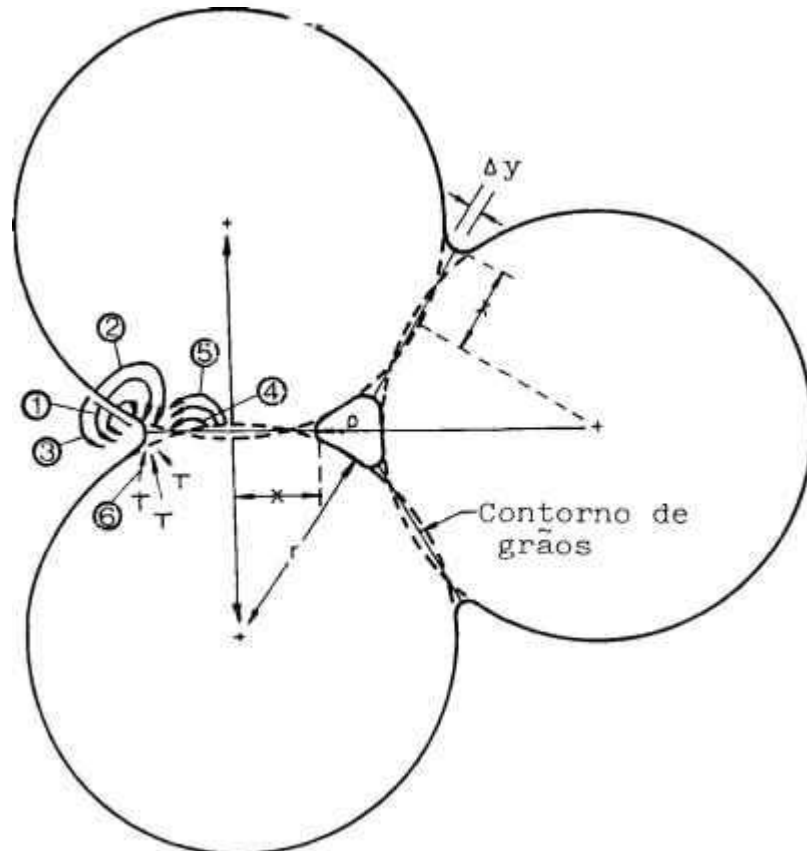


Figura 2.7 - Caminhos alternativos para o transporte de matéria nos estágios iniciais da sinterização^{/23/}.

com A e B constantes dependentes da geometria do sistema, G o tamanho de grãos, proporcional ao comprimento das arestas do políedro, D_l e D_b os coeficientes de difusão pela rede e pelos contornos de grãos, respectivamente, γ a energia de superfície, e Ω o volume de uma vacância. Para o estágio final de sinterização, Coble, considerando poros isolados esféricos e posicionados nas junções de vértices de quatro grãos, obteve relações de densificação idênticas às equações 7 e 8, a menos das constantes, que são derivadas

de geometrias distintas (poros esféricos). Estas relações são usualmente descritas sob a forma da equação 9, equivalente às duas equações anteriores:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C \gamma_s D}{g^n} \quad (9)$$

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

2.1.4 - CRESCIMENTO DE GRÃOS

Além da redução da energia livre do sistema através da densificação do material (redução da interface sólido-vapor com aumento da interface sólido-sólido, de menor energia), outro fenômeno ocorre durante a sinterização, contribuindo para a redução da energia total do sistema: trata-se do crescimento de grãos.

Este fenômeno pode ser entendido se considerarmos os contornos de grãos se movimentando de maneira a reduzir a energia de superfície associada aos mesmos, promovendo uma redução do número médio de grãos, com o crescimento de alguns às custas do desaparecimento de outros. Grãos com faces côncavas tendem a crescer, enquanto aqueles de faces convexas desaparecerão.

Burke e Turnbull^{/30/}, assumindo que os contornos se movem a partir de seus centros de curvatura, a uma taxa proporcional a esta (e portanto, inversamente proporcional

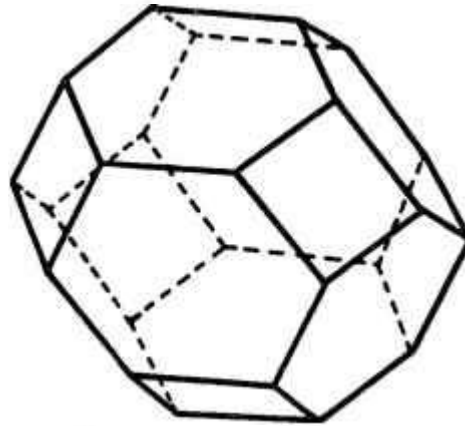


Figura 2.8 - Tetracaidecaedro, proposto por Coble como o formato adequado do grão para o modelamento do processo de sinterização^[22].

ao diâmetro médio de grãos (G)), propuseram que a taxa de crescimento de grãos com o tempo t , é dada por:

$$dG/dt = k't \quad (10)$$

sendo k' uma constante dependente da temperatura. Integrando-se a equação 10, temos a chamada *lei parabólica do crescimento de grãos*:

$$G^2 - G_0^2 = kt \quad (11)$$

onde G_0 é o diâmetro médio de grãos no tempo $t=0$.

Experimentalmente é mostrado que a taxa de crescimento de grãos é menor que o previsto pela equação 11^[31,32], já que vários fatores, como a presença de poros, inclusões e impurezas insolúveis inibem o movimento dos contornos, fazendo com que a equação que melhor descreve a cinética de crescimento de grãos seja:

$$G^3 - G_0^3 = kt \quad (12)$$

ou assumindo que $G_0 \ll G$:

$$G^3 \approx kt \quad (13)$$

A interação entre impurezas e contornos se dá pela relação entre a difusividade da impureza e a velocidade do contorno. Cahn ^{/32/} demonstrou que para altas velocidades de contornos de grãos, as impurezas que se difundem mais rapidamente oferecem maior obstáculo ao movimento, enquanto que para baixas velocidades de contornos, átomos de baixa difusividade são os que mais interferem. Isto se dá porque no primeiro caso, apenas os átomos de rápida difusividade conseguem se manter junto aos contornos e oferecer resistência ao deslocamento, enquanto que no segundo caso, estas impurezas de alta difusividade se distribuem rapidamente, ficando as impurezas de baixa difusividade obstruindo a mobilidade dos contornos.

Partículas de segunda fase ou outras inclusões podem inibir o crescimento de grãos, pois quando o contorno de grão, em movimento, encontra uma partícula, tem sua área de superfície, e portanto sua energia de superfície, reduzida por uma quantidade igual à área de secção transversal da partícula (figura 2.9); para transpor a mesma e continuar seu movimento, o contorno deve ter sua área aumentada, com o conseqüente aumento da energia superficial. Desta forma, a partícula de raio r exerce uma força F_i contrária ao deslocamento do contorno, que é dada por:

$$F_i \text{ max.} = \pi r \gamma b \quad (14)$$

A velocidade de deslocamento da inclusão é definida como o produto entre a sua mobilidade (M_i) e a força que esta exerce no sentido contrário ao movimento do contorno de grãos: $V_i = F_i M_i$. A inclusão é arrastada pelo contorno se sua velocidade é igual à velocidade do mesmo, não oferecendo portanto resistência ao crescimento de grãos, já que desta forma não ocorre aumento da energia de contorno. No caso em que a mobilidade da inclusão é muito menor que a mobilidade do contorno, a velocidade do mesmo é controlada por M_i e pelo número de inclusões por contorno de grãos (n):

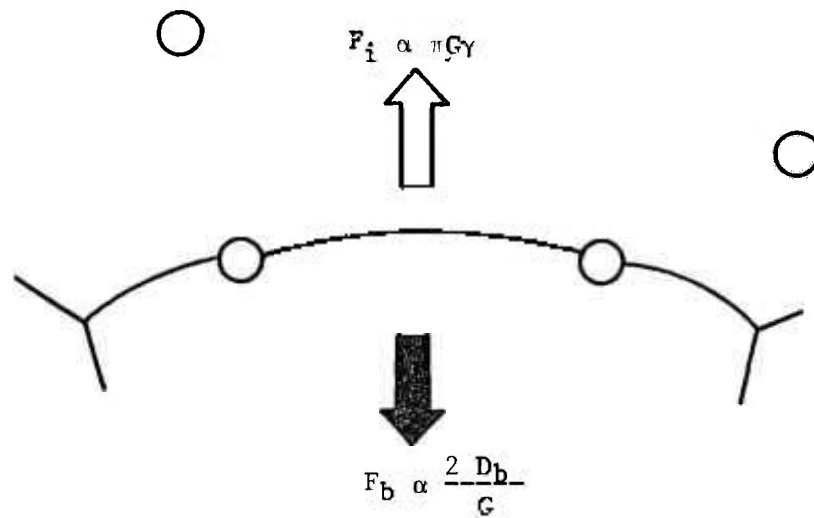


Figura 2.9 - Inclusões são obstáculos ao deslocamento dos contornos^{/19/}.

$$V_b = \frac{M_i F_b}{n} \quad (15)$$

Tem-se portanto que inclusões podem atuar de diferentes formas^{/31/}: se mover junto com os contornos oferecendo pequena ou nenhuma resistência (se $V_i \approx V_b$), se mover junto com os contornos com sua mobilidade controlando a velocidade de deslocamento ($M_i < M_b$), ou ainda permanecer imóvel, fazendo com que o contorno a supere ou tenha seu deslocamento bloqueado, o que depende de fatores como F_b , M_b , n , etc..

Poros poderiam, a princípio, ter sua influência no movimento dos contornos, analisada como se fossem inclusões ou partículas de segunda fase. No entanto sua relação com os contornos é mais complexa, já que ao contrário destas inclusões, os poros se movimentam por difusão. Este movimento se dá pela transferência de átomos da região da frente de deslocamento para a região oposta, como pode ser visto pela figura 2.10. Esta transferência ocorre por um dos mecanismos de difusão em que a superfície é a fonte de átomos, relacionados na tabela 2.1 (difusão pela superfície, pela rede, ou por

evaporação/condensação). O efeito dos poros no movimento dos contornos é ditado pela relação entre a sua mobilidade, M_p , e a mobilidade dos contornos, M_b , e pela geometria do sistema. Os poros podem permanecer junto aos contornos em movimento se a velocidade dos poros, V_p , for igual à velocidade dos contornos, V_b :

$$V_p = F_p M_p = V_b = (F_b - N F_p) M_b \quad (16)$$

onde N é a densidade de poros no contorno, F_p , a força máxima exercida nos contornos pelos poros, e F_b a força devido à curvatura dos contornos. Rearranjando-se a equação, tem-se:

$$V_b = F_b \frac{M_p M_b}{N M_b + M_p} \quad (17)$$

Se $N M_b \ll M_p$, então:

$$V_b = F_b M_b \quad (18)$$

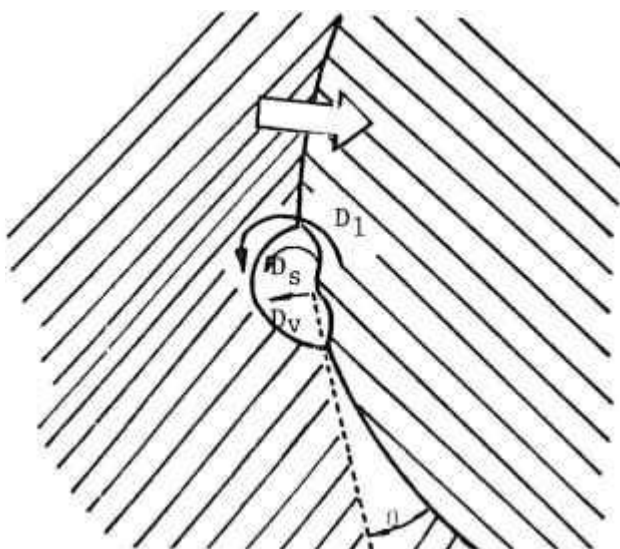


Figura 2.10 - Poros se movimentam por difusão de átomos e afetam a mobilidade dos contornos^{19/}.

e os parâmetros de contorno controlam o movimento. Se ao contrário, $NM_b \gg M_p$, os poros controlarão o deslocamento dos contornos, sendo a equação para este caso:

$$V_b = F_b(M_p/N) \quad (19)$$

Substituindo-se os termos desta equação, e considerando-se algumas simplificações, chega-se à expressão para o crescimento normal de grãos controlado por arraste de poros, no estágio final de sinterização^{/33-35/}:

$$dG/dt = CD / G^n (1-\rho)^m \quad (20)$$

sendo $n=3$ e $m=4/3$ para o caso do arraste de poros ser controlado por difusão pela superfície ($D = D_s$), $n=2$ e $m=1$ se controlado por difusão pela rede ($D = D_l$), e $n=1$ e $m= 2/3$, no caso do controle se dar por evaporação/condensação ($D = D_{e/c}$)

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 por sua vez levem a propriedades e características adequadas à aplicação das peças sinterizadas. Os modelos e teorias propostos devem ser entendidos como aproximações simplificadas e ideais, que vêm a cada dia, nos últimos trinta anos, sendo refinadas através de avanços, sejam na área de obtenção de matérias primas mais puras e homogêneas, no processamento, nas técnicas de análise, na simulação de modelos mais complexos, etc., contribuindo desta forma, para com o razoável desenvolvimento científico e tecnológico experimentado pela área de materiais cerâmico nos últimos anos. No entanto está claro que a complexidade e inter-relação dos processos envolvidos na sinterização não permitem que os mesmos sejam completamente descritos a partir destes modelos.

2.1.5 - EFEITO DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO

O efeito de aditivos em cerâmicas é, desde os estudos de Coble ^{/2,22/} e outros ^{/36-37/}, há mais de trinta anos, objeto de intensos estudos. Particularmente para a alumina existem estudos sobre o efeito dos mais variados aditivos, sejam impurezas do material ou dopantes (elemento estranho intencionalmente incorporado ao material) ^{/38-40/}, com destaque para o MgO, reconhecidamente o seu mais eficiente inibidor de crescimento anormal de grãos.

Segundo Harmer e Brook ^{/41/}, com base nos resultados de vários autores, existem diversas maneiras pelas quais os aditivos podem influenciar a sinterização de um material. Em solução sólida podem:

- alterar os coeficientes de difusão, pela modificação na concentração de defeitos;
- inibir movimentação de contornos através da absorção preferencial do soluto na região dos mesmos, dificultando assim o seu deslocamento;
- alterar a relação entre energia de superfície e energia de contornos, influenciando a força motriz para densificação e morfologia de poros;
- auxiliar na sinterização por facilitar a emissão e absorção de defeitos pontuais nos contornos, onde as reações de interface são importantes.

Se presente em quantidade acima de seu limite de solubilidade, ou seja, como segunda fase precipitada nos contornos, o aditivo pode:

- inibir a migração de contornos através de ancoramento;

- propiciar caminhos de alta difusividade.

A identificação precisa de um destes mecanismos, através do qual determinado aditivo atua, é tarefa bastante difícil, pois este pode operar através de uma combinação dos mesmos, dependendo de parâmetros como tamanho de grãos, temperatura, teor de outras impurezas, etc.. Isto possibilita que resultados de vários trabalhos apresentados na literatura sejam conflitantes, pois as condições em que os experimentos são realizados também diferem.

2.1.6 - EFEITO DO MgO, UM CASO SINGULAR

O efeito de adição de pequenas quantidades de MgO à alumina é, sem dúvida, o tema mais discutido dentre os estudos de aditivos em cerâmica. Sabe-se que o MgO é um eficiente inibidor do crescimento anormal de grãos da alumina, podendo-se com a sua adição, obter peças de alumina praticamente isenta de poros. Coble^{12/} observou que a adição de MgO muda drasticamente a microestrutura da alumina sinterizada. Enquanto a alumina não dopada desenvolve crescimento anormal de grãos, com muitos poros aprisionados no interior destes, a mesma alumina, com a adição de MgO, apresenta microestrutura bastante uniforme e densa, com os poros remanescentes mantidos junto aos contornos de grãos. Estudando a cinética de sinterização, concluiu que a adição de 0,25% em peso de MgO aumenta a taxa de densificação, mas não afeta a taxa de crescimento normal de grãos. Com isso, Coble sugeriu quatro possibilidades de como o MgO pode inibir o crescimento anormal de grãos:

- estando acima de seu limite de solubilidade, pode formar precipitados de espinélio ($MgAl_2O_4$) nos contornos, que são obstáculos ao deslocamento dos mesmos (ancoragem por segunda fase);

- em solução sólida, pode ser absorvido preferencialmente nas regiões de contornos, inibindo o crescimento anormal de grãos através da diminuição da mobilidade de contornos de grãos (ancoragem por solução sólida);

- pode alterar a geometria dos poros, alterando assim o efeito inibidor de crescimento que estes provocam. Isto pode se dar por meio da mudança na relação entre energia de superfície e energia de contornos;

- por último, como solução sólida, aumenta a taxa de densificação com relação à taxa de crescimento de grãos, não permitindo que haja tempo para nucleação de grãos anormais.

Apontando problemas com as demais possibilidades, Coble optou pela última, como sendo a que melhor descrevia a atuação do MgO como inibidor do crescimento anormal de grãos na alumina. Posteriormente Coble e Burke^{/42/} reafirmaram esta posição, salientando no entanto, que a segunda possibilidade não poderia ser completamente descartada, e que em determinadas condições, as duas formas de atuação do MgO poderiam se complementar.

A partir destas proposições, dezenas de estudos foram publicados com o intuito de explicar os mecanismos pelos quais ocorrem estes fenômenos, proporcionando várias interpretações e resultados contraditórios, dentre os quais citaremos alguns dos mais importantes.

Jorgensen e Westbrook^{/43/}, através de medidas de microdureza em alumina, constataram que amostras dopadas com MgO apresentavam picos de microdureza nas regiões de contornos de grãos (figura 2.11), com comportamento similar à amostras

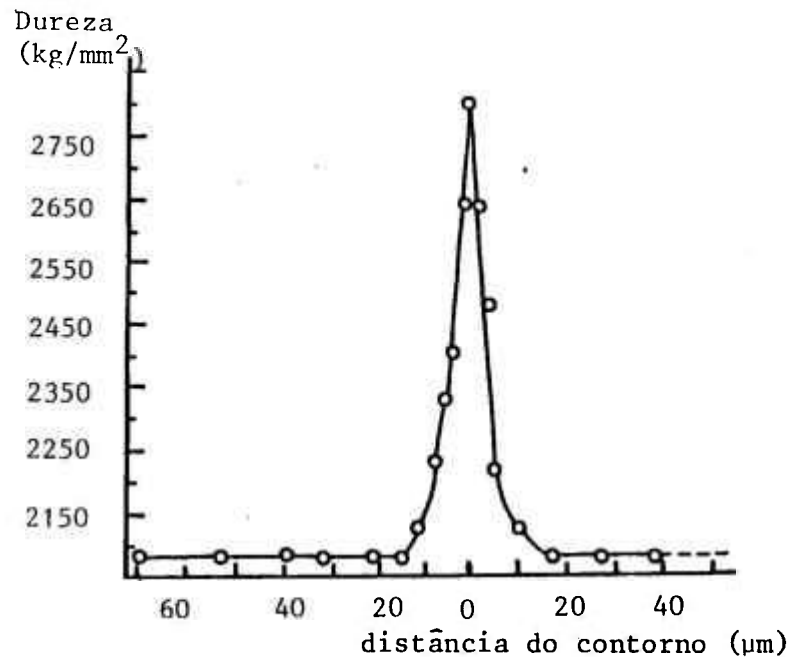


Figura 2.11 - Variação da microdureza na região de contorno de grãos de uma alumina dopada com MgO^{/43/}.

dopadas com óxido de níquel, que sabia-se, segregava fortemente nos contornos. Concluíram assim, de maneira indireta, pela ocorrência de segregação de MgO na alumina.

Roy e Coble^{/44/} determinaram, através de medidas de parâmetro de rede, a solubilidade do MgO na alumina, em função da composição e atmosfera. Obtiveram por exemplo, limite de solubilidade de 250 ppm a 1630°C e 1350 ppm a 1850°C, em vácuo, bastante abaixo, portanto, que as concentrações que vinham sendo utilizadas.

Mocellin e Kingery^{/45/} estudaram o efeito de segunda fase (poros e espinélio) e atmosfera no desenvolvimento microestrutural e cinética de crescimento de grãos, concluindo que somente através de medidas cinéticas, é impossível definir o mecanismo pelo qual o MgO se manifesta.

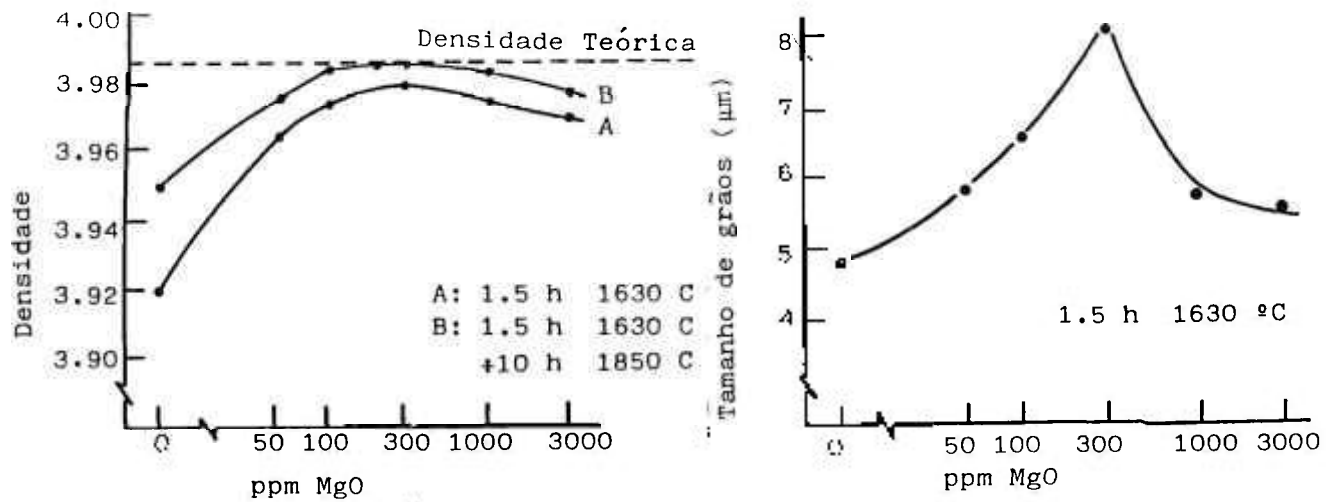


Figura 2.12 - Densidade final (a) e tamanho médio de grão (b) para uma série de aluminas sinterizadas, em função da concentração de MgO^{/56/}.

Peelen ^{/46/} estudou a evolução microestrutural da alumina em função da concentração de MgO (de zero a 3000 ppm). Os resultados, apresentados na figura 2.12, demonstram que tanto a densidade como o tamanho médio de grãos, atingem um máximo com a adição de 300 ppm de MgO, próximo ao limite de solubilidade do mesmo na alumina, para a temperatura em questão. Observa-se que mesmo em pequenas quantidades (50 ppm), abaixo de seu limite de solubilidade, portanto, o MgO já influencia enormemente a evolução microestrutural da alumina, o que compromete as proposições de que efeito se deva à sua segregação nos contornos. Segundo sua interpretação o MgO atua diretamente no aumento da taxa de densificação (ou o que é equivalente, da taxa de remoção de poros), através do aumento na concentração de defeitos (com conseqüente aumento nos coeficientes de difusão), de modo que, ainda abaixo do limite de solubilidade, o aumento da concentração de MgO aumenta a taxa de densificação, proporcionando poros menores e mais móveis, que permitem o crescimento normal de grãos. Bennison e Harmer ^{/47/} apresentam em recente publicação, um extenso histórico sobre as diversas teorias propostas ao longo destes trinta anos, e através de análise das mesmas, concluem que a adição de MgO à alumina afeta, em alguma extensão, todos os parâmetros que influenciam sua

sinterização, quais sejam: coeficiente de difusão pela rede (D_l), difusividade pelos contornos ($\delta_b D_b$), difusividade pela superfície ($\delta_s D_s$), mobilidade dos contornos (M_b), e relação entre energia de superfície e energia de contornos (γ_s/γ_b). Geralmente estes parâmetros são afetados de forma favorável a que se tenha o MgO como um efetivo controlador da evolução microestrutural da alumina. Além disso, concluem que a alumina reage à presença de MgO de diferentes maneiras, dependendo do nível e tipos de impurezas presentes, mas que apesar destas, o mais importante efeito do MgO é a redução da mobilidade de contornos, através do mecanismo de ancoragem por soluto, que é responsável por manter os poros junto aos contornos, possibilitando sua completa eliminação.

Apesar do grande número de trabalhos desenvolvidos sobre este assunto, o efeito do MgO na evolução microestrutural da alumina ainda não é completamente entendido, restando ainda várias dúvidas e opiniões diferenciadas quanto aos mecanismos envolvidos.

2.1.7 - DIAGRAMAS DE SINTERIZAÇÃO

Uma interessante maneira de se analisar o processo de sinterização, seja para se prever o desenvolvimento microestrutural, determinar os mecanismos de transportes atuantes, ou para uma avaliação dos modelos propostos, pela comparação entre dados teóricos e experimentais, é através da utilização dos chamados diagramas (ou mapas) de sinterização. Com o elevado grau de complexidade envolvido no processo de sinterização, que leva à inexistência de um método de análise com satisfatória precisão, estes diagramas, construídos a partir de modelos e simulações, vêm se tornando cada vez mais, importantes ferramentas para os estudos de sinterização^{/48/}. A seguir serão descritos sucintamente, alguns dos diagramas propostos.

Ashby ^{/23/} foi o primeiro autor a propor um diagrama de sinterização, através do qual, sob dada temperatura, tamanho de grãos e tamanho de pescoço, pode-se determinar o mecanismo dominante, e a taxa de sinterização devida a todos os mecanismos atuantes. Os resultados, plotados em gráfico de temperatura X densidade, define áreas relacionadas, cada qual, a um mecanismo predominante. Este diagrama, fundamental para o desenvolvimento de modelos posteriores, só é aplicável sob a condição em que não ocorra crescimento de grãos, sendo portanto, de difícil aplicação para o estudo do desenvolvimento microestrutural.

A redução da superfície específica com o aumento da densidade foi identificada por Burke e co-autores ^{/49/} como uma importante ferramenta de avaliação do processo de sinterização. Desta forma propuseram a construção de diagramas Superfície Específica X Densidade (figura 2.13), onde pode-se relacionar a trajetória da curva, com a densificação e o crescimento de grãos. Na figura, observa-se as duas trajetórias extremas, ou seja, a redução da superfície específica promovendo apenas o crescimento de grãos, sem densificação (trajetória C), e o oposto, quando esta redução se dá devido apenas à densificação (trajetória D). Na prática, a trajetória observada é intermediária a estes extremos, podendo-se avaliar se o efeito de uma variação no processo favorece a densificação

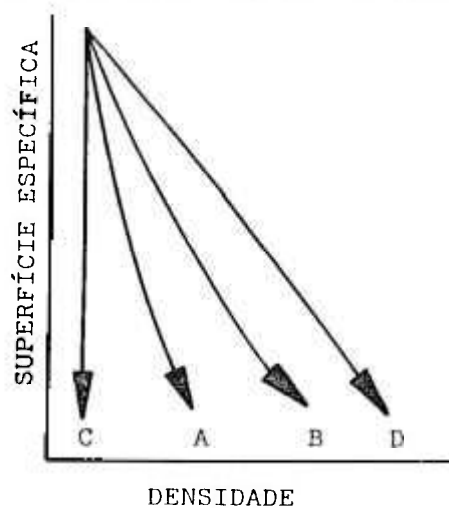


Figura 2.13 - Diagrama Superfície Específica x Densidade, indicando as trajetórias em que ocorre apenas crescimento de grãos (C), apenas densificação (D), ou ambas (A e B) ^{/19/}.

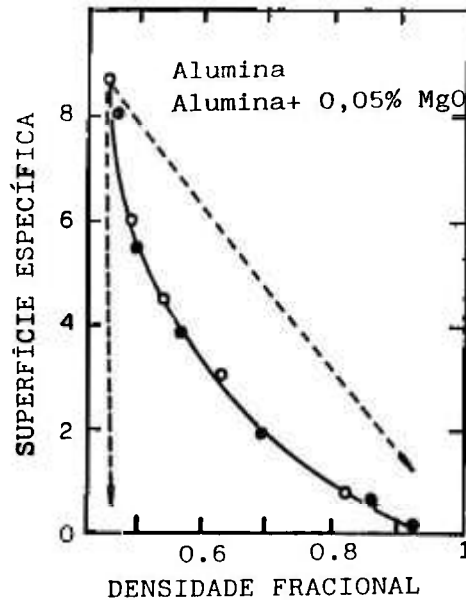


Figura 2.14 - Diagrama Superfície Específica X Densidade de uma alumina pura e dopada com MgO, onde observa-se que o aditivo não afeta a trajetória^{/19/}.

ou o crescimento de grãos. Vários estudos utilizando este tipo de diagrama podem ser encontrados na literatura, sendo interessante citar o trabalho de Shaw e Brook^{/50/}, onde avaliaram o efeito da adição de MgO na alumina, em quantidades abaixo de seu limite de solubilidade, e observaram que o mesmo não altera a trajetória neste diagrama (figura 2.14), não alterando, portanto a relação entre crescimento de grãos e densificação

Brook^{/51/}, partindo de um modelo idealizado onde os poros são esféricos e regularmente distribuídos na microestrutura, propôs um diagrama onde são plotados tamanho de grãos X tamanho de poros (figura 2.15), no qual pode-se delimitar a região do diagrama em que os poros se separam dos contornos, impedindo assim a completa densificação. Desta forma, pode-se avaliar, também pelas trajetórias obtidas, o efeito benéfico ou não de uma variação no processamento. Posteriormente este tipo de diagrama foi revisto^{/52,53/}, considerando-se desta feita, mudanças que ocorrem na geometria dos poros e grãos durante a sinterização.

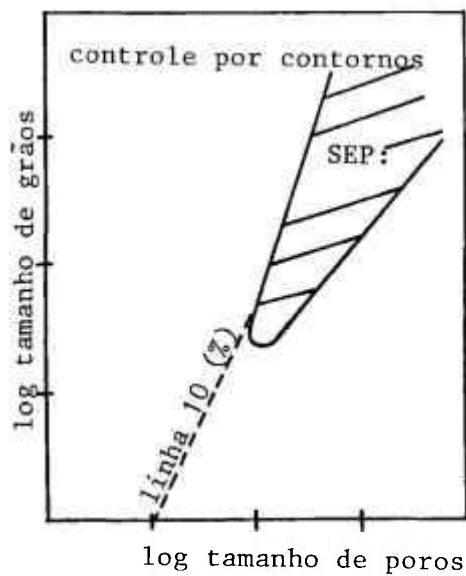


Figura 2.15 - Diagrama Tamanho de Grãos x Tamanho de Poros, indicando a região de separação entre poros e contornos de grãos^{/55/}.

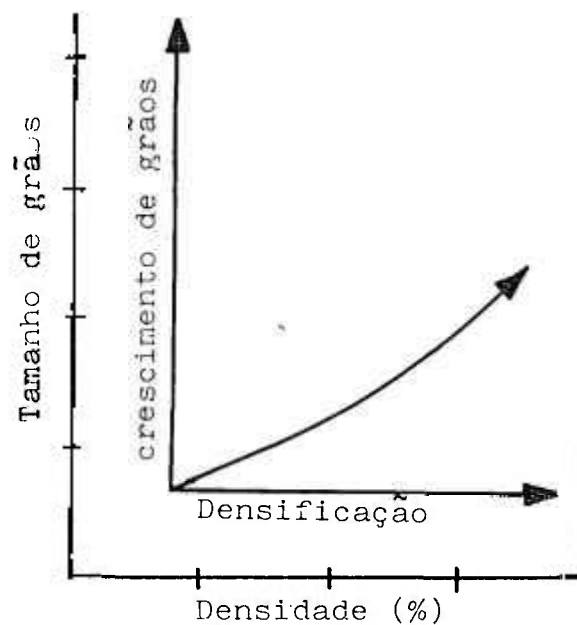


Figura 2.16 - Diagrama de sinterização Tamanho de grãos X Densidade^{/55/}.

Outro tipo de diagrama proposto^{/54/}, no qual são plotados tamanho de grãos X densidade (figura 2.16), é bastante útil para se analisar o efeito de aditivos no desenvolvimento microestrutural, com a vantagem de se obter facilmente os dados a serem plotados.

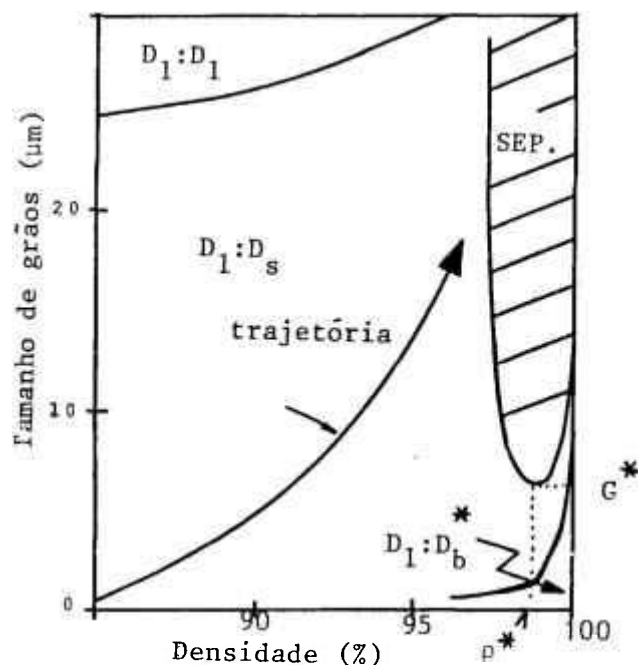


Figura 2.17 - Mapa de desenvolvimento microestrutural hipotético onde são indicadas regiões de predominância dos mecanismos de transporte, e a região de separação entre poros e contornos^{/55/}.

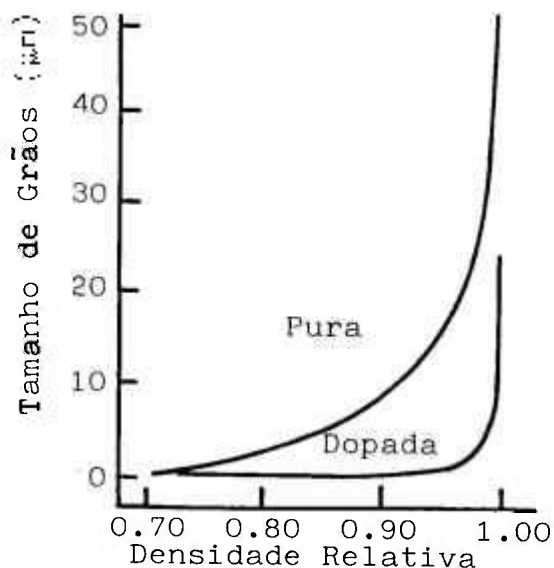


Figura 2.18 - Mapas de desenvolvimento microestrutural para amostra de alumina pura e dopada com 200 ppm de MgO ^{/55/}.

A partir deste modelo de diagrama, e incluindo o conceito da região de separação entre poros e contornos, proposto por Brook no modelo de diagrama citado anteriormente, Harmer^{/55/} desenvolveu um modelo, por ele chamado de mapa de desen-

volvimento microestrutural, no qual são plotados tamanho de grãos X densidade, com a região de separação delimitada. Este mapa é ainda dividido em regiões, nas quais são definidos simultaneamente, sob a forma coeficientes de difusão, os mecanismos predominantes responsáveis pela densificação e crescimento de grãos. Estes mecanismos, como pode ser visto no diagrama hipotético, apresentado na figura 2.17, são indicados como pares de coeficientes de difusão, com o primeiro relacionado à densificação, e o segundo ao crescimento de grãos. Este diagrama mostra ainda um ponto crítico na extremidade inferior da região de separação, formado por um tamanho de grãos crítico (G^*) e uma densidade crítica (r^*), sendo que para se atingir alta densificação, a trajetória do desenvolvimento microestrutural deve passar abaixo deste ponto.

Neste trabalho Harmer apresenta diversas simulações para o efeito de aditivos na variação dos coeficientes de difusão da alumina, comparando por fim dados calculados e experimentais, para a adição de 200 ppm de MgO (figura 2.18). Conclui com isso, que há

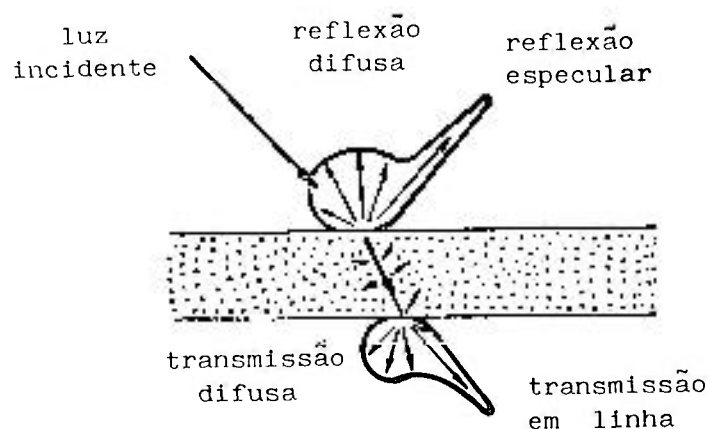


Figura 2.19 - Reflexão e transmitância do feixe, ao incidir sobre material policristalino poroso^{/30/}.

boa concordância entre os dados para o caso em que o MgO atua simultaneamente aumentando em três vezes o coeficiente de difusão pela rede (D_i), e diminuindo em cinco vezes a mobilidade dos contornos (M_b).

2.2 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DA ALUMINA

Ao incidir sobre um corpo cerâmico policristalino, o feixe de luz tem sua intensidade atenuada, e portanto sua transmitância diminuída por vários fatores: é parcialmente refletido (reflexão difusa e especular) na superfície incidente, tem uma fração absorvida pelo material (propriedade intrínseca do mesmo), e inhomogeneidades internas do material como poros, segundas fases e contornos de grãos, diminuem esta intensidade pelo espalhamento de luz que provocam (devido à diferença de índices de refração). Por último deve ser considerado o efeito da birrefringência, característica de materiais que apresentam anisotropia óptica, como a alumina. A transmissão do feixe, como pode ser observado pela figura 2.19, é composta por duas partes: a transmissão em linha, ou seja a fração da intensidade original que emerge do corpo, na mesma direção do feixe incidente, e a transmissão difusa, resultante da fração transmitida que sofreu espalhamento. Para a aplicação em bulbo de lâmpada, é importante a transmissão total do material, sendo no entanto que a transmissão em linha é a mais adequada para estudo dos efeitos microestruturais na transmitância, por ser mais sensível a estes.

Os fatores que influenciam a transmitância da alumina policristalina são então a reflexão na superfície, a absorção do material, a birrefringência, e as inhomogeneidades interna (poros, contornos de grãos e segundas fases). A reflexão na superfície é inevitável, e relacionada com o índice de refração do material, conforme a equação 21:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (21)$$

onde n é o índice de refração do material, e 1 o índice de refração do ar. Desde que ocorre reflexão na superfície de incidência e emergência do feixe, a reflexão total é dada por:

$$R_t = \frac{2R}{1+R} \quad (22)$$

Como na região do visível o índice de refração da alumina é 1,77, a perda total de luz por reflexão é 14% para um feixe incidindo normalmente a uma superfície perfeitamente polida^{/56/}.

Peelen^{/56/}, com base em outros autores e em resultados por ele obtidos, conclui que o efeito da birrefringência na transmitância da alumina é desprezível, exceto para tamanhos de grão tão pequenos quanto $0,1 \mu\text{m}$. Segundo seus cálculos, para uma amostra com espessura de $0,5 \text{ mm}$, e tamanho médio de grão de $25 \mu\text{m}$ (25 grãos, portanto), a fração de luz que desvia de seu caminho original é de 10^{-4} , enquanto que para a amostra com tamanho médio de grão de $1 \mu\text{m}$ (500 grãos), a fração desviada será de $2,5 \times 10^{-3}$.

Quanto aos contornos de grãos, são apontados em vários trabalhos como tendo grande efeito no espalhamento de luz, de modo a existir uma relação direta entre tamanho de grãos e transmitância, ou seja, quanto maior o tamanho médio de grãos (e portanto menor o número de contornos), maior a transmitância do material^{/57/}.

Aluminas policristalinas obtidas por prensagem a quente contrariam esta afirmação, pois apesar de possuírem tamanho médio de grãos tão pequenos quanto $1 \mu\text{m}$, apresentam elevada translucidez, principalmente na região do infravermelho^{/58/}. Cabe ressaltar que com a prensagem isostática a quente obtêm-se corpos de alumina com alta transmitância sem a necessidade de aditivos, ao passo que com a sinterização normal, isto

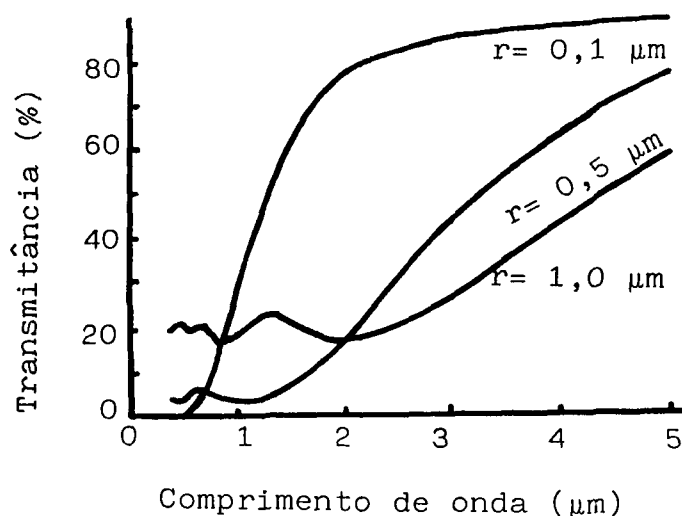


Figura 2.20 - Curva de transmitância calculada em função do comprimento de ondas, para p com raio fixo r , porosidade $V_p = 2 \times 10^{-3}$ e amostra com espessura de $0,5 \text{ mm}^{/56/}$.

só se dá com o auxílio de aditivos de sinterização (como o MgO , por exemplo): No tópico seguinte serão discutidos alguns destes aditivos. Argumenta-se com isso, que o espalhamento devido aos contornos em si é desprezível, sendo a diminuição de transmitância observada em alguns trabalhos e atribuída à estrutura atômica desordenada da região dos contornos, ocasionada por impurezas e aditivos que precipitam ou segregam nos mesmos, devendo portanto ser imputada ao espalhamento por segunda fase.

Os poros são entre as inhomogeneidades microestruturais, os que mais contribuem para a atenuação da luz transmitida, pois pela diferença de índices de refração, atuam como eficientes centros espalhadores. Os parâmetros envolvidos são porosidade, tamanho médio e distribuição de tamanho de poros. Peelen^{/56/} apresenta relevantes cálculos para a transmitância em linha, com base na teoria de espalhamento de Mie^{/59/}, a partir dos quais analisa o efeito de cada um destes parâmetros, comparando os resultados com medidas experimentais de transmitância para amostras de diferentes microestruturas.

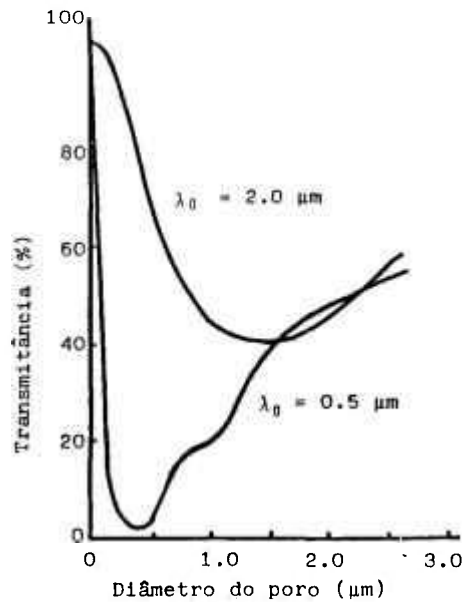


Figura 2.21 - Curvas de transmitância calculada para a alumina, em função do tamanho o de poros, para dois comprimentos de ondas. Porosidade $V_p = 10^{-3}$, e espessura da amostra de 0,5 mm^{156/}

Assumindo como uma primeira hipótese, serem os poros esféricos de mesmo raio r e homoganeamente distribuídos, para uma amostra de espessura de 0,5 mm e porosidade $V_p = 0,002$, calculou a variação da transmitância com o comprimento de ondas para vários tamanhos de poros. Os resultados, plotados na figura 2.20, indicam a forte influência do tamanho de poros na transmitância, destacando-se que para baixos comprimentos de onda (região do visível), poros maiores favorecem a transmissão de luz, enquanto que para comprimentos de onda maiores, o inverso é verdadeiro.

Ainda assumindo o modelo de poros de raios fixos e homoganeamente distribuídos, o autor calculou para amostra com 0,5 mm de espessura e porosidade $V_p = 0,001$, a variação da transmissão em função do diâmetro de poros, para dois comprimentos de onda: 500 nm e 2000 nm. Os dados encontrados são apresentados na figura 2.21, e novamente demonstram a influência do tamanho de poros na transmissão. As curvas apresentam um mínimo na região onde $2r/l = 0,73$, quando há uma forte interação entre o feixe e o poro.

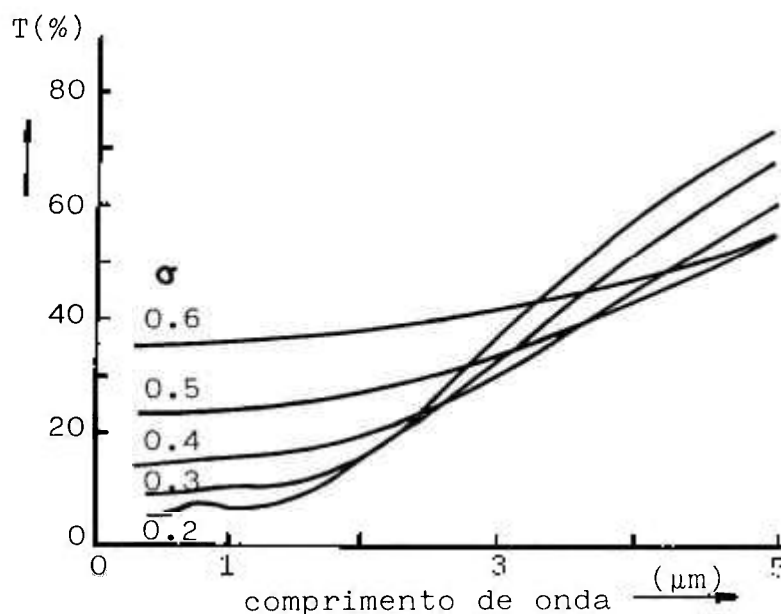


Figura 2.22 - Transmitância calculada para amostra com distribuição gaussiana de tamanho de poros, em relação ao comprimento de ondas, sendo σ a variância da distribuição, com raio modal $r_m = 0,5 \mu\text{m}$, porosidade $V_p = 2 \times 10^{-3}$ e espessura da amostra de $0,5 \text{mm}$ [58].

As oscilações apresentadas na figura 2.20 não são observadas experimentalmente, de modo que este modelo de poros de tamanho fixo não é realístico. Desta forma, Peelen considerou a possibilidade de ao invés de raios fixos, os poros apresentarem tamanhos variáveis. Analisando os tamanhos de poros de superfícies polidas de várias amostras de alumina, por métodos diferentes (planímetro e analisador automático de imagens), e convertendo para o espaço tridimensional, constatou que a distribuição logarítmica gaussiana pode ser empregada com razoável precisão para descrever a variação de tamanho dos poros. Assumindo esta distribuição, calculou-se, seguindo as mesmas teorias de espalhamento citadas anteriormente, a influência da sua variância na transmissão, com relação ao comprimento de ondas. Os resultados apresentados na figura 2.22 demonstram que quanto mais larga a distribuição de poros, para um mesmo raio modal e fração volumétrica de poros, menor a variação da transmitância com relação ao comprimento de ondas.

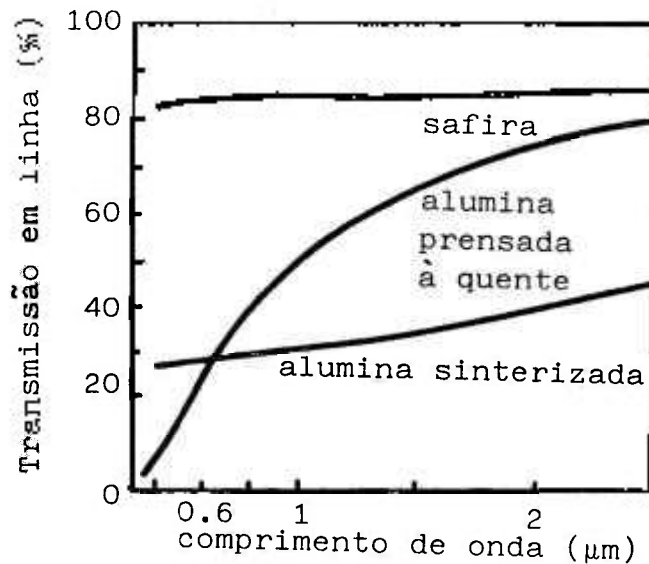


Figura 2.23 - Curvas de transmitância em linha para as amostras sinterizada normalmente e prensada a quente (porosidade $V_p = 5 \times 10^{-4}$ e espessura da amostra = 0,5 mm) . Mostra-se ainda a curva de transmitância da safira^{/56/}.

Se compararmos estas curvas calculadas com as obtidas experimentalmente, mostradas na figura 2.23, conclui-se que a afirmação quanto à distribuição gaussiana de tamanho de poros é coerente. Pela figura observa-se que a alumina sinterizada normalmente sofre pequena influência do comprimento de onda quanto à transmitância, ao contrário da amostra prensada a quente. Tem-se também que o aumento na transmitância é contínuo,

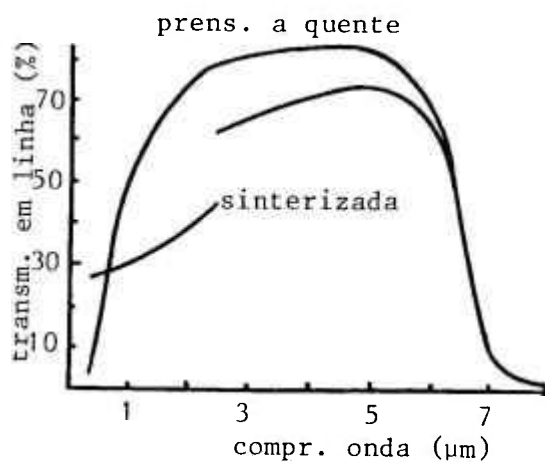


Figura 2.24 - Curvas completas de transmitância em linha para amostra sinterizada normalmente (S), e prensada a quente (HP)^{/56/}.

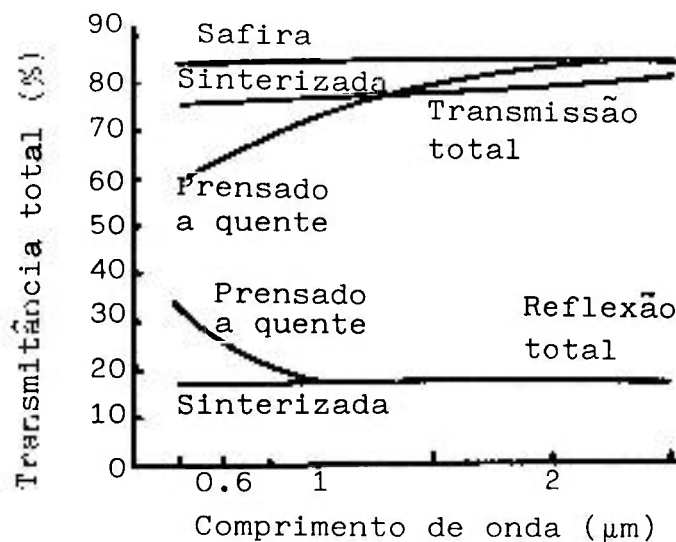


Figura 2.25 - Transmitância e reflexão total para as amostras citadas na figura anterior^{/56/}.

sem flutuações, o que indica que a variância da distribuição é maior que 0,3 para os dois casos, sendo maior ainda para a amostra sinterizada normalmente.

Na figura 2.24 são apresentadas curvas de transmissão em linha completa para as mesmas amostras da figura anterior, sendo a descontinuidade a $2,5 \mu\text{m}$, devida a mudança de espectrofotômetro. A transmitância total para estas amostras é apresentada na figura 2.25, juntamente com a reflexão total. Pelos dados apresentados nas figuras anteriores, deduz-se que para a confecção de bulbos para lâmpadas HPS, a sinterização normal é mais adequada, já que propicia microestrutura com distribuição de tamanho de poros que favorece uma maior transmitância na região do visível (que interessa no caso da lâmpada). Por outro lado, alumina translúcida obtida por prensagem a quente apresenta potencial aplicação como janelas de infra-vermelho.

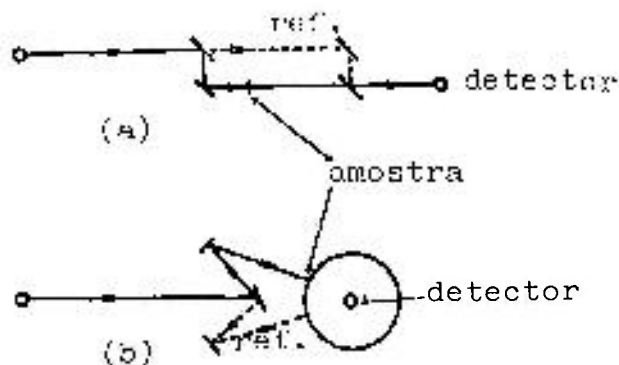


Figura 2.26 - Posicionamento da amostra em um espectrofotômetro para medida da transmitância em linha (a) e transmitância total (b)^{/56/}.

2.2.1 - MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA

Como citado anteriormente, um corpo translúcido pode ser caracterizado através de dois tipos de medidas de transmitância: em linha e total. Normalmente são apresentadas na literatura, curvas de transmitância x comprimento de onda, para corpos de prova na forma de pastilhas com espessura de 0,5 mm, polidas em ambas as faces, sendo o aparato para estas medições, apresentados na figura 2.26, composto de um espectrofotômetro gerador do feixe de luz com comprimento de onda continuamente variado, que atravessa a amostra, é detectado e comparado a um feixe de referência. Para a medida de transmitância em linha, o aparato é relativamente simples, mas para a medida da transmissão total, é necessário utilizar-se de uma esfera integradora, que possibilita a detecção de todo o feixe que atravessa a amostra.

2.2.2 - PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO QUE AFETAM A TRANSLUCIDEZ

Para a obtenção de corpos de alumina translúcida são fundamentais as características físico-químicas da matéria-prima de partida. Condição necessária é a elevada pureza química para que não ocorra segunda fase nos contornos, que como já dito, prejudicariam enormemente a transmissão da luz. Desta forma, aluminas obtidas pelo processo Bayer, amplamente empregado para obtenção de alumina a partir do bauxito^{/60/}, dificilmente poderiam ser utilizadas para obtenção de corpos translúcidos, uma vez que, para este propósito, os níveis de impurezas destas aluminas são considerados elevados. Aluminas para este fim são obtidas por métodos mais sofisticados, que possibilitam alcançar os níveis de pureza adequados, os quais serão discutidos no tópico seguinte.

Além da pureza adequada, a matéria-prima deve apresentar características físicas que proporcionem alta sinterabilidade, o que pode ser avaliado por sua distribuição de tamanho e tamanho médio de partículas, superfície específica e estado de aglomeração. Aluminas indicadas para a obtenção de corpos translúcidos apresentam baixo estado de aglomeração, com mais que 80% de partículas menores que $1 \mu\text{m}$, tamanho médio em torno de $0,5 \mu\text{m}$, e superfície específica entre 4 e $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Devido a isto, a etapa de calcinação da alumina, ou seja, o tratamento térmico que transforma o hidróxido em alumina alfa (passando pelas fases de transição)^{/61/}, é de extrema importância, já que determina em grande parte estas características^{/62/}.

Como citado anteriormente, a transmitância da alumina está inteiramente vinculada à sua microestrutura, e portanto à presença de aditivos. O MgO, por ser o mais eficiente aditivo de sinterização da alumina, é também o mais importante aditivo para obtenção da sua translucidez, sendo indispensável quando a sinterização se dá sem

aplicação de pressão. Peelen^{/56/} variou o nível de adição de MgO à alumina (de 50 a 3000 ppm), medindo a transmitância em linha. Pelos resultados, apresentados na tabela 2.II, observa-se que abaixo de seu limite de solubilidade (≈ 300 ppm), o MgO promove elevada translucidez na alumina, e acima deste valor há um decréscimo na transmitância, devido à formação de segunda fase nos contornos. Vários autores no entanto, indicam que a adição simultânea ao MgO de outros aditivos, contribuem para a obtenção de produtos com melhores propriedades ópticas^{/57-63/}. Os aditivos mais citados são os óxidos de lantânio, de ítrio e de cálcio. Este último, segundo De With^{/64/} promove um aumento na transmitância da alumina (não observado por Peelen^{/55/}), mas em contra-partida, diminui drasticamente a resistência do material ao ataque de sódio, de modo que sua presença compromete o desempenho de corpos translúcidos, se utilizados como bulbos de lâmpadas HPS^{/65/}.

Tabela 2.II- Medidas de transmitância em linha com a variação do MgO^{/56/}.

ppm MgO	transmissão em linha (%) a 600 nm
100	29
200	25
300	18
1000	12
3000	4

Óxidos de lantânio e ítrio são constantemente apresentados como aditivos que, combinados, individualmente ou ambos, com o MgO, promovem melhorias nas propriedades ópticas da alumina. Os mecanismos de atuação destes aditivos, no entanto, não são apresentados na literatura de uma maneira clara. Rhodes^{/63/}, citando estudos realizados na Qing Hua University (China), sugere que a adição de 0,75% em peso de MgO e 0,125% em peso de La₂O₃ seria adequada à obtenção de corpos translúcidos para aplicação em lâmpada. A adição do óxido de lantânio, segundo ele, promove o surgimento

de fase nos contornos, com índice de refração próximo ao da alumina. sendo que com a adição apenas de MgO, na quantidade citada, a fase que ocorre nos contornos é o $MgAl_2O_4$, que tem índice de refração não tão próximo ao da alumina. Outro efeito benéfico da adição do La_2O_3 , segundo o autor, é a redução da temperatura de sinterização. Outros trabalhos^{/66,67/} indicam que a adição de MgO e Y_2O_3 conduzem a uma melhor translucidez da alumina, sem no entanto discutirem este efeito. Peelen^{/56/} estudou a adição de 1000 ppm de Y_2O_3 a uma alumina já contendo 300 ppm de MgO, e observou que a presença de ítria, nestas proporções, diminuiu a transmitância do material sinterizado. Por fim, alguns autores^{/59,68/} recomendam a adição destes dois óxidos de terras raras, juntamente com o MgO, para que se obtenha corpos translúcidos adequados, não só quanto às propriedades ópticas, mas também quanto às propriedades mecânicas, para a aplicação em bulbos de lâmpadas HPS. Estes aditivos evitariam o surgimento de estrutura chamada duplex, na qual pode-se observar uma nítida fronteira entre regiões com tamanhos de grãos bastante diferente. Segundo estes autores estas regiões surgem quando se tem apenas MgO como aditivo, e são ocasionadas pela evaporação do mesmo, acima de determinada temperatura. A presença de La_2O_3 e Y_2O_3 retardaria esta evaporação, ou contribuiria para inibir o crescimento exagerado de grãos.

Por último, entre os parâmetros de processamento que afetam a translucidez da alumina, merecem destaque as condições de sinterização, incluindo tempo, temperatura e atmosfera de sinterização. Quanto a influência da atmosfera na sinterização da alumina, novamente os estudos de Coble foram decisivos^{/3/}. Segundo o autor, esta influência pode se dar de duas maneiras, as quais ele classificou como efeito químico e efeito mecânico: o primeiro está relacionado à mudança na taxa de densificação, devido à mudança na estequiometria e estrutura de defeitos, ocasionada por variação na pressão de oxigênio. Esta mudança na estrutura de defeitos afeta a difusividade pela amostra, e com isso a taxa de densificação. O segundo efeito da atmosfera relaciona-se com o limite de densificação: os poros inicialmente interconectados, ao se isolarem, aprisionam em seu interior o gás do

ambiente de sinterização, sob a pressão em que a mesma se dá. Supondo-se que este gás não difunda pela amostra, a retração do poro ocasionará um aumento na pressão interna do gás, que se oporá a subsequente retração. Neste caso, a retração do poro terminará quando a pressão interna do gás, P , for igual à força motriz de sinterização, ou seja, quando $P = 2\gamma/r$, sendo γ a tensão superficial e r o raio do poro. Sob estas condições a densidade atingirá um valor limite. Se o gás difunde pela amostra, a retração dos poros será controlada pela cinética de difusão, ou poderá ser independente da mesma no caso de suficientemente alta difusividade do gás. No estudo citado, Coble demonstrou que uma alumina dopada com 0,25% em peso de MgO pode atingir a densidade teórica quando sinterizada em atmosfera de hidrogênio, oxigênio ou sob vácuo, mas mantém porosidade residual quando sinterizada em hélio, argônio ou nitrogênio. Posteriormente foi determinada a solubilidade do hidrogênio na alumina^{/69/}, e demonstrado que esta, na temperatura de sinterização, é maior que a quantidade de hidrogênio contida nos poros, no início do estágio final de sinterização^{/69/}, enquanto que a solubilidade limite do Ar, He e N₂, é menor que 1% da solubilidade do H₂.

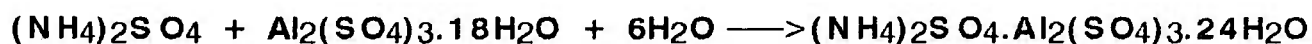
Na prática, a sinterização de alumina translúcida é feita sob alto vácuo ou atmosfera de H₂, em temperaturas que variam de 1750 a 1850 °C, por tempos de uma a dez horas, dependendo da quantidade e espécie dos aditivos presentes, e da atmosfera, já que sob atmosfera de hidrogênio são necessários tempos maiores para sua completa difusão pelo material^{/70/}.

2.3- SÍNTESE DE ALUMINA DE ELEVADA PUREZA

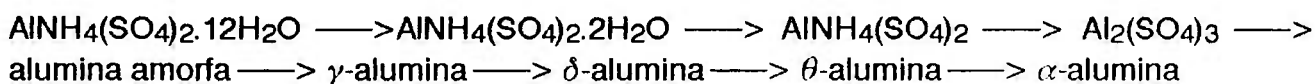
A obtenção de alumina com elevado grau de pureza, e pequeno tamanho de partículas é de grande interesse para diversas áreas (indústria eletrônica, de catálise, etc.), sendo que para a produção de corpos translúcidos, é fundamental.

Dos diversos métodos para a produção de aluminas de alta pureza descritos na literatura, destacam-se aqueles em que o material de partida é um sal de alumínio ou um alcoóxido. Partindo-se de sais (cloreto, nitrato, sulfato, acetato, etc.), a alumina pode ser sintetizada por precipitação, precipitação homogênea, freeze-drying, pirólise, plasma-spray, etc.^{/71-75/}, enquanto o método em que parte-se de alcoóxidos é genericamente chamado de síntese por sol-gel^{/76-79/}. Este último apresenta como vantagem a possibilidade de o material de partida ser mais puro, o que garante uma extrema pureza do produto final, além de permitir um controle mais rígido da reação, de forma a se poder alterar as características morfológicas do produto final, obtendo-se desta forma, pós muito finos (da ordem de nanômetros) e homogêneos. É no entanto um processo bastante oneroso, sendo utilizado apenas em aplicações muito especiais. Com isso, os métodos de síntese a partir de sais, continuam apresentando diversas aplicações práticas, já que os pós assim obtidos, apresentam características satisfatórias para inúmeras aplicações.

A síntese de alumina a partir da cristalização do alúmen de amônio, é um interessante processo em que se utiliza sais como material de partida, sendo que diferentemente de outros, proporciona um produto final com maior grau de pureza que o material inicial. Consiste em se dissolver, nas proporções adequadas^{/80/}, sulfato de alumínio e sulfato de amônio, em água aquecida, sendo que com o resfriamento, a solução passa por sua temperatura de saturação, abaixo da qual ocorre a cristalização do alúmen, conforme a expressão:



Estes cristais podem ser redissolvidos em água aquecida, e novamente cristalizar, ocorrendo a cada etapa, uma purificação do material. Henry e Kelly^{/81/} demonstraram que a partir de sulfatos grau reagente, duas cristalizações são suficientes para se obter alumina com excelente grau de pureza. A decomposição durante a calcinação dos cristais de alúmen ocorre conforme a reação:^{/82/}



sendo que a liberação destes gases fazem com que a alumina obtida após calcinação, se apresente na forma de esponja, facilmente desagregável. Bugdanov e colaboradores^{/83/} estudaram o efeito de diversos sais nas etapas de decomposição do alúmen, observando com isso, drástica variação na superfície específica da alumina resultante.

O processo de obtenção de aluminas a partir da síntese do alúmen de amônio é bastante simples, possibilitando, a partir de materiais impuros, produzir-se pós extremamente puros e finos. Estes motivos, além da viabilidade econômica, fazem com que existam diversas plantas industriais produzindo aluminas comerciais de elevada pureza por este processo.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determinou-se o efeito da adição de pequenas quantidades de óxidos de magnésio, lantânio e ítrio na microestrutura e translucidez de aluminas comerciais de alta pureza. Para isso foram preparadas composições com teores variados destes aditivos, que foram conformadas, sinterizadas em diferentes condições, e analisadas quanto à densificação, tamanho de grãos e transmitância.

Por outro lado obteve-se alumina de elevada pureza, a partir da síntese do alúmen de amônio, processando-se a mesma de modo a obter-se corpos translúcidos

3.1 - MATERIAIS E CARACTERIZAÇÕES

Com o propósito de se estudar o efeito da adição de MgO, La₂O₃ e Y₂O₃ na microestrutura e propriedades ópticas da alumina, utilizou-se cinco diferentes aluminas comerciais de elevada pureza, indicadas para a obtenção de corpos translúcidos:

Baikalox CR-6 e Baikalox CR-10 da Baikowski Chimie;

AKP-3000 e AKS-3000 da Sumitomo Chemical Co.;

A6 da Ugine Kullman.

A adição do MgO se deu a partir do respectivo nitrato com pureza de grau analítico (Merck), e os óxidos de terras raras utilizados foram extraídos e purificados no IPEN, com pureza nominal de 98% para o óxido de Lantânio e 87% para o óxido de Ítrio.

Todos os materiais foram analisados quimicamente por espectrografia semi-quantitativa (espectrógrafo de emissão Jarrel-Ash), sendo os óxidos de terras raras analisados também por espectrometria de plasma acoplado indutivamente, para se determinar o teor dos mesmos com relação aos demais terras raras. As aluminas foram caracterizadas fisicamente quanto à área de superfície específica pelo método de B.E.T., distribuição de tamanho de partículas (Sedigraph 500) e tamanho e morfologia de cristalitos por microscopia eletrônica de transmissão (Jeol 200 C).

3.2 - PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Na tabela 3-1 são apresentadas as composições preparadas, assim como a codificação que será adotada para identificação das mesmas. As misturas dos aditivos à alumina foram realizadas adicionando-se inicialmente a determinado volume de água destilada, as quantidades necessárias conforme a composição, do sulfato de magnésio e dos óxidos de terras raras, estes últimos previamente dissolvidos em ácido nítrico. Após agitação mecânica para completa dissolução destes materiais, a alumina foi sendo adicionada aos poucos, sempre sob agitação, com a adição também, sempre que necessário, de algumas gotas do defloculante Disperlam L, produzido pela Lambra, de modo a se obter no final, uma suspensão defloculada e estável, com umidade de 45%. Esta suspensão foi mantida então, sob agitação mecânica por 30 minutos, seguida por agitação ultrassônica por 4 minutos, e novamente agitação mecânica por mais 20 minutos. Para a secagem da suspensão, foi desenvolvido um dispositivo de "freeze-drying", no qual esta é pulverizada em um frasco contendo nitrogênio líquido, coletada e separada do mesmo por uma peneira (#400) previamente colocada no fundo do frasco, e imediatamente transferida para uma câmara sob vácuo dinâmico menor que 0,1 atm, e aí mantida por aproximadamente 10 horas, tempo suficiente para a completa sublimação da água.

TABELA 3-I - Composições preparadas para estudo, com os respectivos códigos.

ALUMINA	TEOR DE ADITIVOS (em ppm)	CÓDIGO
CR - 6	500 MgO	CR6 + 5M
	300 La ₂ O ₃	CR6 + 3L
	300 Y ₂ O ₃	CR6 + 3Y
	500 MgO + 300 La ₂ O ₃	CR6 + 5M3L
	500 MgO + 300 Y ₂ O ₃	CR6 + 5M3Y
	300 La ₂ O ₃ + 300 Y ₂ O ₃	CR6 + 3L3Y
	500 MgO + 300 La ₂ O ₃ + 300 Y ₂ O ₃	CR6 + 5M3L3Y
AKP - 3000	500 MgO	AKP + 5M
	1000 MgO	AKP + 10M
	500 MgO + 300 La ₂ O ₃	AKP + 5M3L
	1000 MgO + 600 La ₂ O ₃	AKP + 10M6L
	1000 MgO + 600 La ₂ O ₃ + 600 Y ₂ O ₃	AKP + 10M6L6Y
CR - 10	1000 MgO	CR10 + 10M
	500 MgO + 300 La ₂ O ₃ + 300 Y ₂ O ₃	CR10 + 5M3L3Y
A - 6	500 MgO + 300 La ₂ O ₃	A6 + 5M3L
	500 MgO + 300 La ₂ O ₃ + 300 Y ₂ O ₃	A6 + 5M3L3Y

A secagem por este sistema promove uma distribuição homogênea dos aditivos na alumina, além de se obter aglomerados esféricos com alta escoabilidade e umidade residual adequadas ao processo de compactação (em torno de 0,8%). Por estes motivos, o procedimento de preparação da suspensão e secagem por "freeze-drying" foi utilizado, também para as aluminas sem aditivos, para posterior conformação de corpos de prova.

3.3 - CONFORMAÇÃO DE CORPOS DE PROVA

Os pós das aluminas, puras e com aditivos, obtidos após "freeze-drying", foram compactados em prensa uniaxial, com pressão de compactação de 120 MPa, sob a forma de pastilhas com 12 mm de diâmetro, utilizando-se para tanto, molde com inserto de metal duro. Após compactação as pastilhas foram mantidas em estufa, a 110 °C, por 24 horas, e então pesadas em balança analítica e medidas por meio de micrômetro, para cálculo da densidade a verde.

3.4 - SINTERIZAÇÃO

Todos os corpos de prova foram tratados termicamente a 1000 °C, por duas horas, para a decomposição do nitrato e eliminação de orgânicos. Após isso, amostras das composições com as aluminas CR6, AKP-3000 e AKS-3000 foram sinterizadas ao ar (sempre em número de três para cada composição) a 1650 °C, por 30, 60, 120 e 240 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto até 1200 °C, e 5 °C/minuto desta temperatura até o patamar. O resfriamento se deu naturalmente, com o desligamento do forno. Para estas sinterizações foi utilizado um forno Lindenberg, com elemento resistivo de siliceto de molibdênio (Super-Kantal), com controle de temperatura, através de um termopar Pt-Pt/Rh (tipo B).

Além da sinterização ao ar, amostras foram sinterizadas a 1815 °C por duas horas, sob alto vácuo (10^{-5} atm), em forno resistivo de molibdênio (Wild-Barfield), com taxas de aquecimento e resfriamento de aproximadamente 20 e 50 °C/minuto, respectivamente (controle manual de variação de temperatura). O monitoramento da temperatura no interior do forno se deu através de termopar W-W/Re.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

Determinou-se a densidade aparente dos corpos sinterizados, pelo método do empuxo, utilizando-se água destilada como meio de imersão e balança analítica com precisão de 10^{-5} g.

Para a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, as amostras sinterizadas ao ar foram seccionadas diametralmente com disco de diamante, embutidas em resina epóxi, desbastadas com pó de carbeto de silício e polidas com pasta de diamante de 15, 9, 6 e 1 μm , em politriz automática, tendo como meio lubrificante, composto de álcool etílico e glicerina, na proporção 1:1. Após o polimento, as amostras foram atacadas termicamente a 1480 °C, por 25 minutos, e recobertas com uma fina camada de ouro, depositado através de um evaporador (sputtering) Balzers Union SCD 040. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-10), sendo obtidas, a partir destas observações, micrografias representativas das mesmas, que foram utilizadas para a determinação da distribuição de tamanho e tamanho médio de grãos, através do analisador de imagens MiniMop-Kontron Bildanalysis.

As amostras sinterizadas sob vácuo foram preparadas para a medida da transmitância em espectrofotômetro com emissão de luz em toda a região do visível e infravermelho próximo (400 a 960 nm). Para isso as amostras foram retificadas em ambas as faces com rebolo de diamante (45 e 15 μm), e polidas também em ambas as faces, como descrito acima, de modo a atingirem espessura de 0,5 mm. Após a análise da transmitância, as amostras foram atacadas termicamente a 1650 °C ao ar, por trinta minutos, recobertas com ouro e observadas no microscópio eletrônico de varredura.

3.6 - SÍNTESE DO ALÚMEN DE AMÔNIO

Partindo-se de estudos citados anteriormente, quanto à solubilidade do alúmen de amônio, dissolveu-se, sob agitação mecânica, em 3,3 litros de água destilada, aquecida a 80 °C, 128 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 643 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Após duas horas de agitação, a solução foi colocada em descanso por mais duas horas, mantendo-se a temperatura através de banho termostático, para que sedimentasse a fração insolúvel, que foi posteriormente separada por filtração a vácuo. Após esta etapa, observou-se que a solução perdera a turbidez anterior, tornando-se bastante límpida. Esta foi então separada em duas partes iguais, sendo a primeira colocada para resfriamento lento (desligando-se o banho termostático), e a segunda colocada diretamente em um refrigerador a 5 °C. O efeito da temperatura de resfriamento na velocidade de cristalização foi avaliado através da análise por fluorescência de raios X, do teor de alumínio em quotas retiradas da superfície das soluções, em tempos diferentes.

Após 75 horas, os cristais de alúmen, já formados, foram separados das soluções, lavados em água destilada e colocados em dessecador. Após dois dias no dessecador, os cristais foram, em cadinhos de alta alumina, calcinados a 1000 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/minuto, em mufla elétrica, acoplada a um sistema de exaustão e lavagem de gases. Os pós de alumina na estrutura de esponja assim obtidos, foram então calcinados a 1250 °C, por três horas, transformando-se na fase alfa. Desta forma obteve-se dois pós de alumina, provenientes de alúmens resfriados de forma diferente, que foram analisados quimicamente por espectroscopia semi-quantitativa.

Nova solução foi preparada, nas mesmas condições descritas acima, sendo desta vez, toda ela resfriada rapidamente, e mantida no refrigerador. Após 75 horas, os

cristais formados foram separados da solução e colocados em dessecador por 24 horas, obtendo-se assim, 512 gramas de alúmen. Estes cristais foram novamente dissolvidos em 1,6 litros de água destilada a 80 °C, sendo a solução filtrada e resfriada no refrigerador, obtendo-se após 75 horas, 245 g de cristais de alúmen, que com a calcinação, transformaram-se em 26 g de alumina. A esta alumina foram adicionados 500 ppm de MgO e 300 ppm de La₂O₃, compactando-se corpos de prova, que foram sinterizados sob vácuo a 1815 °C, e caracterizados quanto à microestrutura e transmitância, seguindo-se para tanto, idêntico procedimento ao utilizado com as aluminas comerciais.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CRISTALIZAÇÃO DO ALÚMEN

Para a síntese do alúmen de amônio, foram utilizados sulfatos de alumínio e de amônio grau técnico, apresentando elevado teor de impurezas, que puderam ser observadas pela quantidade de insolúveis retidos na filtragem da solução a quente.

O efeito da taxa de resfriamento e temperatura de cristalização da solução, foi avaliado visualmente e através da concentração de íon alumínio em quotas retiradas da superfície das mesmas. Pode-se constatar visualmente que a solução mantida no refrigerador apresentou, após 27 horas, um grande número de pequenos cristais no fundo do recipiente, enquanto que com a solução resfriada lentamente, e mantida na temperatura ambiente, somente após 52 horas, pode-se observar alguns cristais de tamanho maior. Esta observação está em concordância com os dados obtidos pela análise da variação do teor de alumínio em solução com o tempo (figura 4.1), uma vez que por estes dados, tem-se que a solução resfriada lentamente, apresentou durante todo o tempo monitorado, teores maiores do íon, indicando uma cristalização mais lenta. Quanto ao tamanho dos cristais obtidos, a solução resfriada rapidamente apresentou grande número de pequenos cristais (na escala de alguns milímetros), enquanto que a outra apresentou alguns poucos cristais bem maiores (por volta de 4 cm). Na figura 4.2 pode-se observar estes cristais e a diferença de tamanhos. Vale ressaltar que as observações feitas acima estão de acordo com a teoria de nucleação e crescimento de cristais.

Outro efeito da taxa de resfriamento e temperatura de cristalização investigado, foi quanto à pureza das aluminas obtidas com estes cristais, que serão designadas por ALUM-L (obtida a partir de cristais que cresceram lentamente), e ALUM-R (obtida a partir

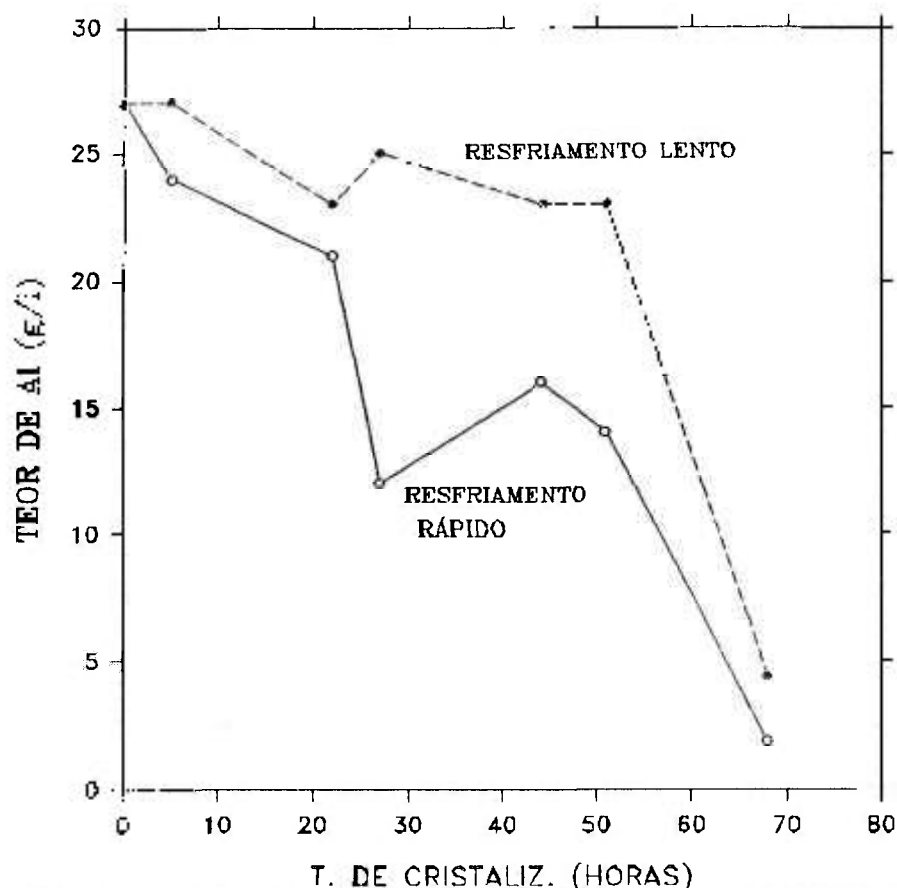


Figura 4.1 - Variação do teor de Al na solução, com o tempo de cristalização, para diferentes condições de resfriamento.

dos cristais que cresceram rapidamente). As impurezas mais significativas nas duas amostras foram Si, Na, Cu e Fe, sendo que as duas últimas foram detectadas com os mesmos teores (400 e 80 ppm, respectivamente) nas duas aluminas. A alumina ALUM-R apresentou menor teor de Si (100 ppm) e maior de Na (200 ppm) em relação à ALUM-L (>500 ppm de Si e 100 ppm de Na), sendo que para o maior teor de Si na amostra ALUM-L, pode ter contribuído, o fato de a solução ter ficado por mais tempo em contacto com o recipiente de vidro (possível fonte de transferência de Si), antes que ocorresse a cristalização. Desta forma, apesar da amostra ALUM-R apresentar maior pureza (tabela 4.1), não se pode afirmar que a cristalização rápida proporcione materiais mais puros. Este é um ponto que deverá ser melhor investigado, com outras condições de resfriamento, outros tipos de recipiente, e utilizando-se técnicas de análise mais precisas.

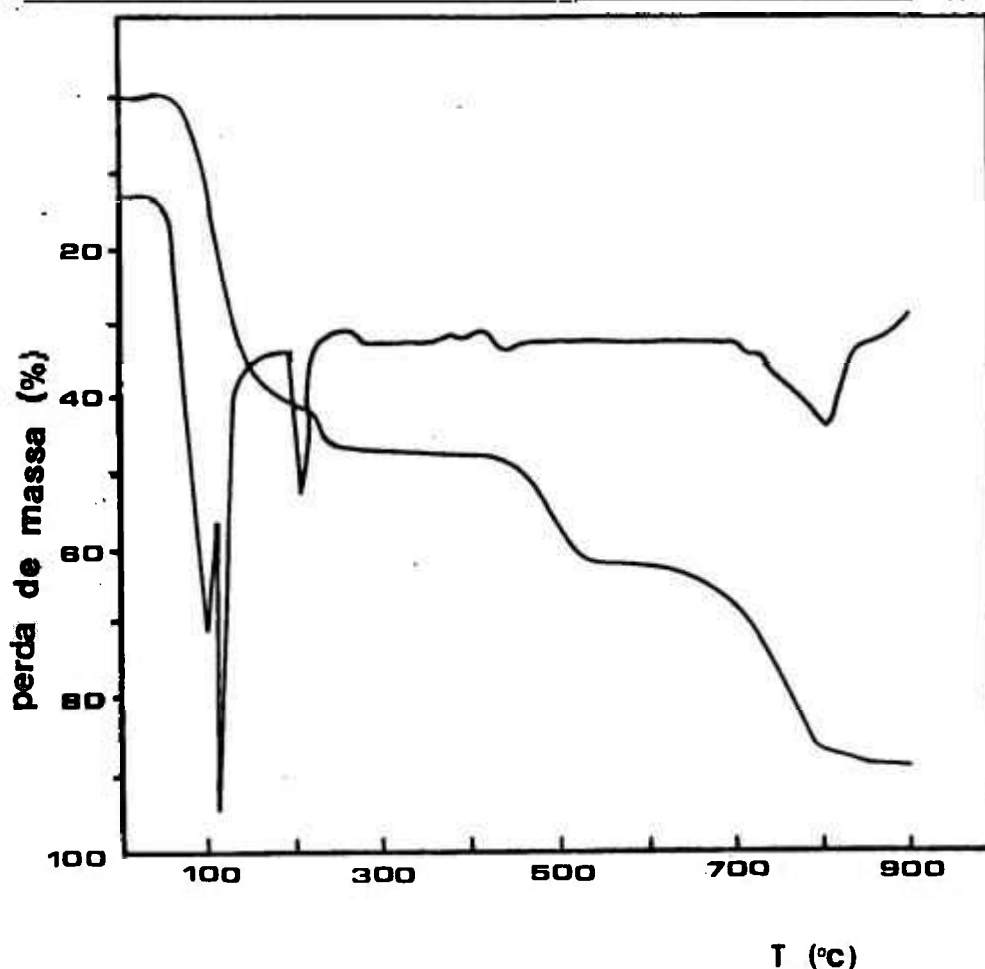


Figura 4.3 - Curvas de ATD e ATG obtidas com os cristais de alúmen (em ppm).

Parte dos cristais obtidos por resfriamento rápido foram submetidos à redissolução e novamente à cristalização por resfriamento rápido. A alumina obtida a partir desta recristalização (ALUM-R2) apresentou menores teores de Cu e Na, igual teor de Fe, e surpreendentemente, maior teor de Si, que a obtida com a primeira cristalização (ALUM-R). Os resultados desta análise são apresentados, também na tabela 4.1, que contém ainda os valores da análise da alumina obtida por dupla cristalização, com a qual preparou-se corpos de prova para posteriores medidas de transmitância (ALUM-N). Estes resultados demonstram que a partir de sais impuros, pode-se obter alumina de elevada pureza, através da cristalização de alúmen de amônio.

A curva de análise termo-diferencial de cristais de alúmen (figura 4.3) apresenta, até 900 °C, quatro picos endotérmicos bem definidos (em 96, 106, 208 e 804 °C), que podem ser relacionados, conforme a literatura já citada, às seguintes reações:

- em 96 °C o alúmen de amônio é dissolvido pela água de cristalização, ocorrendo no entanto, perda desta, durante a reação;

- os picos em 106 °C e 208 °C referem-se à desidratação do cristais, que passam de $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ para $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e então para o alúmen anidro $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$;

- o quarto pico detectado, a 804 °C, relaciona-se com a decomposição do sulfato de alumínio anidro em alumina.

As etapas citadas acima, não fazem referência à decomposição do alúmen em sulfato de alumínio, com a liberação de amônia e parte do SO_4 , que ocorre em torno de 500 °C, provocando o surgimento de mais um pico endotérmico. Este pico não aparece de maneira clara na análise realizada, observando-se nesta faixa de temperatura, uma pequena perturbação na curva que dificilmente seria relacionada a um pico endotérmico. Entretanto, ao se analisar a perda de massa do material, pela curva de análise termogravimétrica, apresentada também na figura 4.3, constata-se uma relação entre esta perturbação e a redução de 28% em massa, na faixa entre 400 e 600 °C, muito próximo do esperado para a reação de transformação do alúmen anidro em sulfato (27,8%). As perdas de massa relacionadas com as demais faixas de temperatura, também apresentam concordância com as etapas de decomposição do alúmen descritas, sendo o resíduo encontrado a 850 °C, de 11,3% da massa inicial, quando teoricamente previa-se 11,8%.

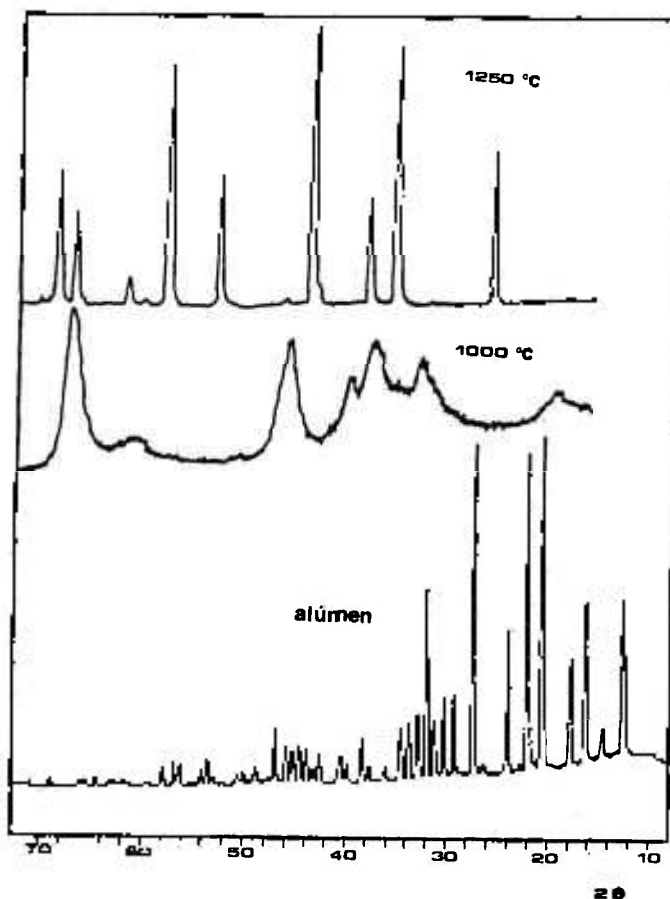


Figura 4.4 - Difratoogramas de raios X do alúmen, e após calcinação do mesmo à 1000 e 1250 °C.

Após calcinação a 1000 °C, por quatro horas, o pó de alumina obtido sob a forma de esponja, apresentou-se extremamente fino, com elevada superfície específica (130 m^2/g), e na fase gama, como pode ser visto pela figura 4.4, onde são mostrados difratogramas de raios X do cristal de alúmen, do pó após calcinação a 1000 °C, e após 1250°C (fase alfa). Pelo difratograma obtido, com os picos bastante largos, fica difícil a identificação de outras fases de transição da alumina, podendo-se por estes alargamentos, prever pós muito finos, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão, com a micrografia apresentada na figura 4.5, juntamente com o padrão de difração do pó, na forma de círculos, típico de pós muito finos. Com a calcinação a 1250 °C, houve uma redução da superfície específica para 9,5 m^2/g , com a transformação para fase alfa, sendo que pela micrografia do pó mostrada na figura 4.6, observa-se partículas bastante homogêneas, com tamanho médio em torno de 0,3 μm .

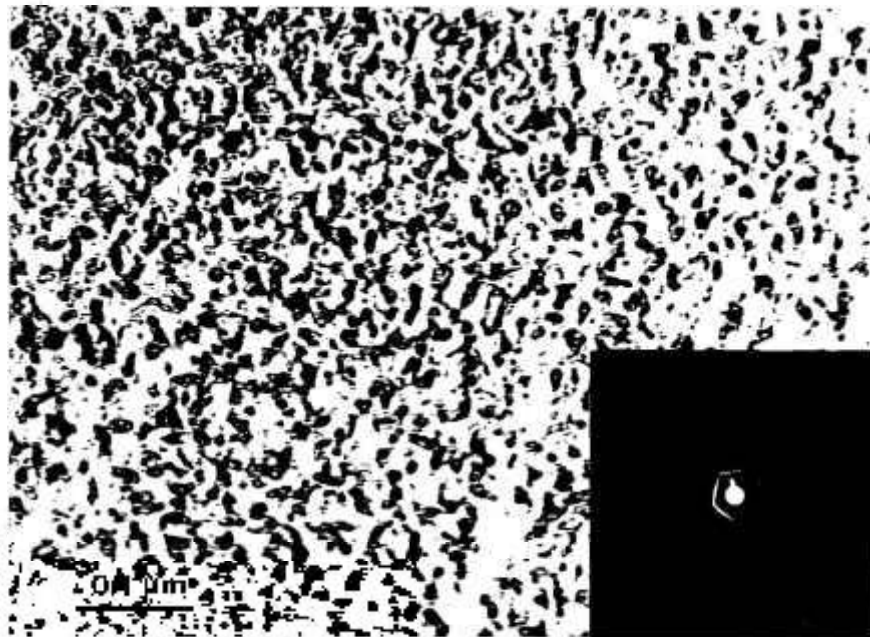


Figura 4.5 - Pó de alumina obtido com a calcinação do alúmen à 1000 °C por 4 horas, juntamente com o seu padrão de difração de elétrons.

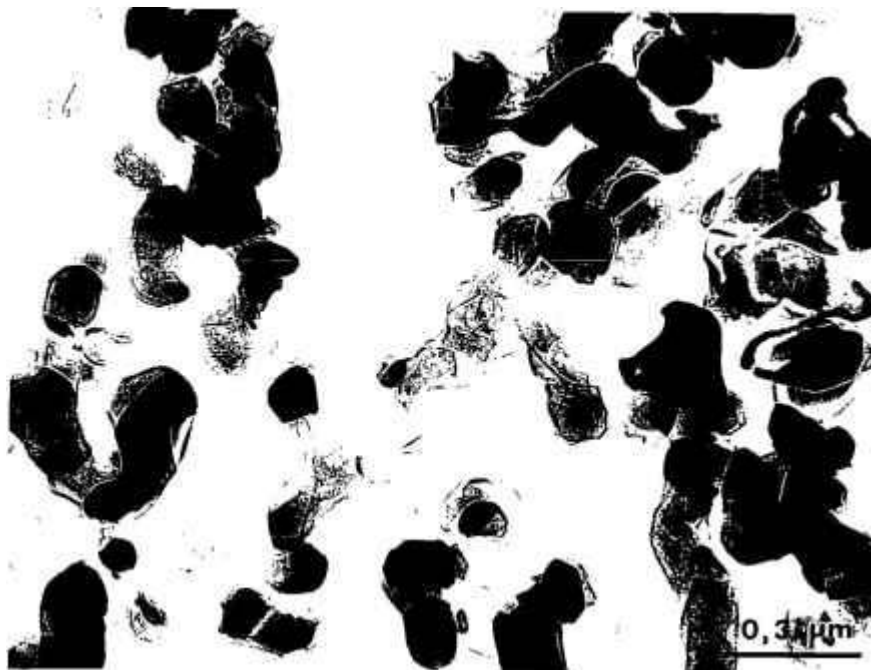


Figura 4.6 - Micrografia de um pó de alumina, obtido pela calcinação do alúmen, a 1250 °C, por 2,5 horas.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS ALUMINAS E ADITIVOS

Os resultados para os principais elementos detectados na análise espectrográfica semiquantitativa a que foram submetidos os pós de alumina utilizados neste trabalho, encontram-se na tabela 4.II. Nesta tabela são apresentados também, os valores de superfície específica e diâmetro modal de partículas, obtidos respectivamente pelo método de B.E.T. e por sedígrafo, sendo as curvas de distribuição de tamanho de partículas, obtidas por este último, apresentadas na figura 4.7. Constatase o elevado grau de pureza das aluminas (com a presença de MgO na AKS-3000), que têm distribuição de tamanho de partículas relativamente estreitas, e tamanhos médios bastante pequenos. A micrografia do pó da alumina AKP-3000, obtida por microscopia eletrônica de transmissão é apresentada

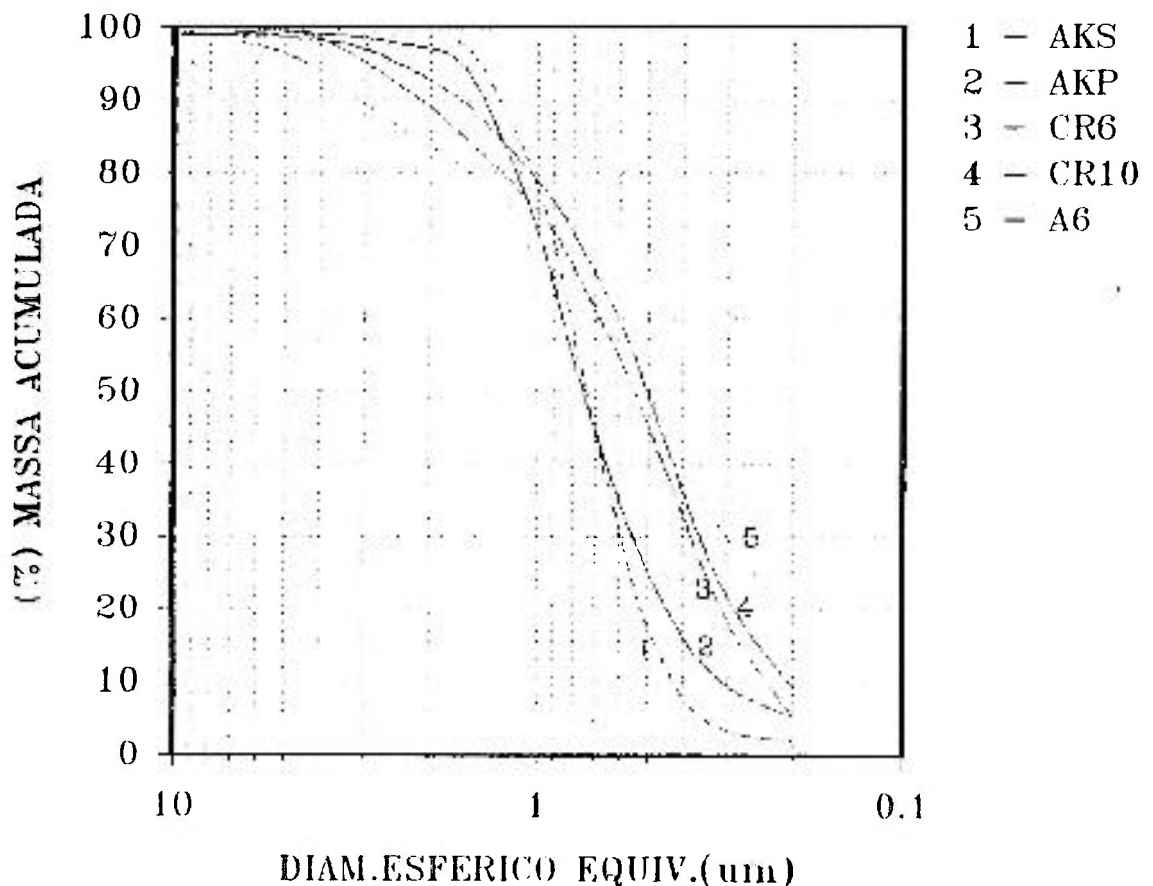


Figura 4.7 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as aluminas estudadas.

na figura 4.8. Esta é uma micrografia típica de todas as aluminas estudadas, que apresentam partículas arredondadas, de tamanho homogêneo e superfície bastante lisa, característica dos pós sintetizados a partir de sais. Há uma semelhança bastante grande entre as características morfológicas destas aluminas, com a obtida pela calcinação do alúmen (figura 4.6)

Na tabela 4.III são apresentados os resultados das análises espectrográficas semiquantitativas para as materias primas empregadas como aditivos. Tem-se para o nitrato de magnésio, que as maiores impurezas (Fe, Si e Ca) não excedem, se somadas, 450 ppm, o que representa um razoável grau de pureza do material. O mesmo pode-se afirmar quanto ao óxido de lantânio, mas não em relação ao óxido de ítrio, já que este apresenta 300 ppm de Mg e 800 ppm de Ca, considerado, principalmente este último, um teor elevado. Com

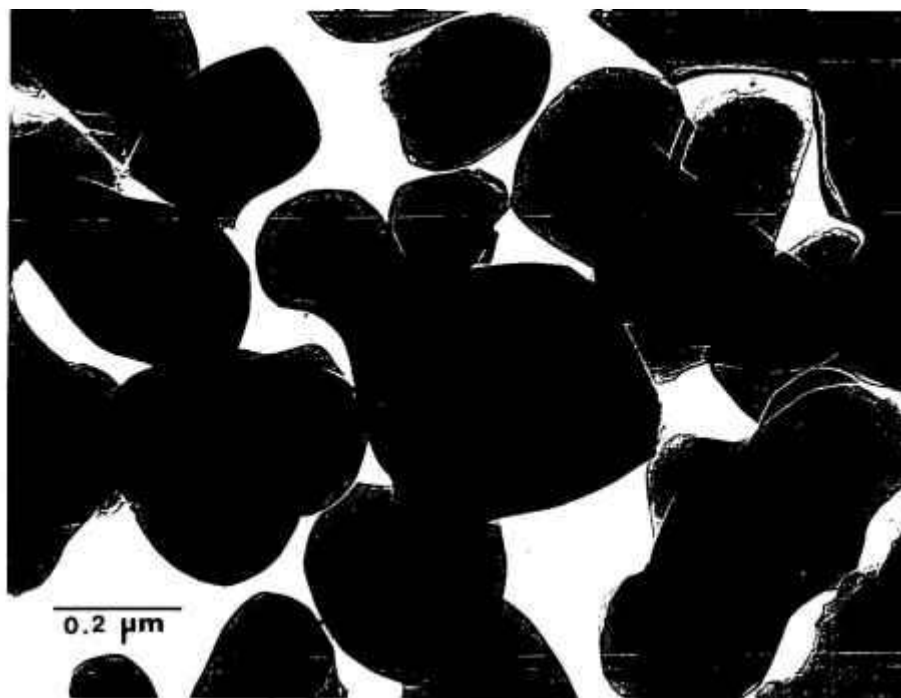


Figura 4.8 - Alumina AKP-3000, observada por microscopia eletrônica de transmissão.

relação ao total de terras raras, as análises por espectrometria de plasma indicaram que o La_2O_3 se encontra na proporção de 97,2%, e que o Y_2O_3 na de 86%, ou seja, este último, além das impurezas detectadas, apresenta alta concentração de outros terras raras, que devem ser levados em consideração na avaliação dos resultados.

TABELA 4-II : Análise Química (em ppm), Diâmetro Médio e Área Específica dos Pós Estudados.

elemento	AKS - 3000	AKP - 3000	CR - 6	CR - 10	A - 6	ALUM N
Cr	10	<10	30	10	20	15
Ni	<10	<10	10	<10	<10	<10
Zn	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Si	30	20	40	40	30	50
Mn	0,5	<0,5	1	0,5	0,5	0,5
Mg	>500	10	25	10	20	15
Cu	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	8
Na	<50	<50	50	<50	<50	100
Ca	100	<20	50	30	<20	20
Ti	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Diâmetro Médio (μm)	0,76	0,85	0,43	0,46	0,44	0,30
Superfície Específica (m^2/g)	4,5	4,7	2,3	7,1	7,1	9,5

4.3 - EFEITO DOS ADITIVOS NA DENSIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS

As amostras sinterizadas ao ar, a 1650 °C por 30, 60, 120 e 240 minutos foram analisadas quanto à densificação e distribuição de tamanho de grãos, procurando-se desta forma, identificar o efeito dos aditivos na evolução microestrutural da alumina. Na tabela 4-IV são apresentados os valores médios de densidade aparente, porosidade (obtidas pela equação $P = (1 - (\rho/\rho_{teor.}))$), tamanho de grãos e fator de forma dos mesmos para as composições estudadas, sendo apresentados graficamente nas figuras seguintes.

Tabela 4.III - Análise Química (em ppm) das matérias primas empregadas como aditivos.

elemento	Nitrato de Mgo	Óxido de La	Óxido de Y
Fe	200	75	75
Cr	< 20	< 45	< 45
Ni	< 20	< 45	< 45
Al	< 20	< 20	< 20
Mn	< 10	< 15	< 15
Mg	não analisado	100	300
Ca	100	100	800
Si	150	não analisado	não analisado

Nas figuras 4.9 a 4.12 são apresentadas as curvas de densidade aparente versus patamar de sinterização a 1650 °C, sendo que para a sequência de composições com a alumina CR6 (figuras 4.9 e 4.10), observa-se, como era de se esperar, o efeito benéfico da adição de 500 ppm de MgO na densificação, o que não ocorre quando se adiciona 300 ppm de La₂O₃ ou Y₂O₃, que proporcionaram densidades menores que as obtidas com a alumina pura. Este mesmo comportamento é observado para as amostras dopadas simultaneamente com MgO e La₂O₃ (CR6+5M3L), com MgO e Y₂O₃ (CR6+5M3Y), e com La₂O₃ e Y₂O₃ (CR6+3L3Y), que inibiram a densificação. Particularmente para as composições que

contêm MgO, este comportamento não era esperado, por não se encontrar nenhum fenômeno correlato na literatura, e pelo fato de a composição da alumina AKP-3000 contendo MgO e La₂O₃, como será mostrado abaixo, atingir altas densidades. Estes dados deverão ser revistos, para que se possa determinar possíveis problemas que tenham ocorrido no processamento das amostras.

As curvas de densificação para a sequência de composições com a alumina AKP-3000 são mostradas nas figuras 4.11 e 4.12, destacando-se os valores de densidade obtidos para as composições AKP+ 5M3L e AKP+ 10M6L, que diferentemente da composição CR6+5M3L (citada acima), apresentaram altas densidades. Na figura 4.13 são mostradas, para uma melhor visualização, curvas de densificação para algumas das composições estudadas, onde pode-se observar o comportamento praticamente idêntico das duas aluminas puras e dopadas com 500 ppm de MgO, e a gritante discrepância entre os comportamentos das composições CR6+5M e AKP+5M, com esta última atingindo densidades tão altas quanto as atingidas pela alumina AKS-3000.

Tabela 4-IV - Valores de Densidade, Porosidade e Tamanho Médio de Grãos obtidos.

Composição	Tempo (min)	(%) Dens. Teórica	Porosidade (%)	Tamanho de Grãos (μm)	Fator de Forma
CR6	30	95,30 \pm 0,18	4,70	2,13	0,68
	60	96,64 \pm 0,34	3,36	2,82	0,79
	120	97,32 \pm 0,05	2,68	3,48	0,78
	240	97,45 \pm 0,08	2,55	4,20	0,77
CR6 + 5M	30	97,83 \pm 0,18	2,17	2,20	0,84
	60	98,64 \pm 0,14	1,36	2,95	0,85
	120	99,01 \pm 0,05	0,99	3,53	0,83
	240	99,26 \pm 0,06	0,74	4,32	0,82
CR6 + 3L	30	95,55 \pm 0,31	4,45	1,72	0,70
	60	95,75 \pm 0,19	4,25	2,14	0,62
	120	96,25 \pm 0,18	3,75	2,33	0,77
	240	96,45 \pm 0,13	3,55	2,87	0,67
CR6 + 3Y	30	95,29 \pm 0,66	4,71	1,96	0,83
	60	95,53 \pm 0,13	4,47	(*)	(*)
	120	96,15 \pm 0,24	3,85	(*)	(*)
	240	96,96 \pm 0,15	3,04	(*)	(*)
CR6 + 5M3L	30	96,12 \pm 0,14	3,88	2,03	0,78
	60	96,25 \pm 0,14	3,75	2,56	0,68
	120	96,39 \pm 0,19	3,61	2,84	0,68
	240	96,78 \pm 0,22	3,22	3,26	0,63
CR6 + 5M3Y	30	96,18 \pm 0,11	3,82	1,87	0,75
	60	96,43 \pm 0,11	3,57	2,09	0,79
	120	96,64 \pm 0,18	3,36	2,47	0,80
	240	96,94 \pm 0,39	3,06	2,65	0,83
CR6 + 3L3Y	30	95,46 \pm 0,37	4,54	1,59	0,65
	60	96,36 \pm 0,27	3,64	(*)	(*)

CR6 + 3L3Y	120	96,47 ± 0,32	3,53	(*)	(*)
	240	96,80 ± 0,26	3,20	(*)	(*)
CR6 + 5M3L3Y	30	97,37 ± 0,12	2,63	2,35	0,65
	60	98,06 ± 0,20	1,94	2,71	0,68
	120	98,92 ± 0,11	1,08	3,35	0,69
	240	99,07 ± 0,15	0,93	3,76	0,71
AKP	30	95,38 ± 0,39	4,62	2,17	0,82
	60	96,81 ± 0,13	3,19	3,02	0,82
	120	97,37 ± 0,13	2,63	4,49	0,81
	240	97,52 ± 0,19	2,48	5,74	0,80
AKP + 5M	30	97,38 ± 0,28	2,62	2,72	0,83
	60	98,19 ± 0,28	1,81	3,49	0,84
	120	98,90 ± 0,21	1,10	4,75	0,80
	240	99,23 ± 0,27	0,77	5,82	0,82
AKP + 10M	30	97,60 ± 0,24	2,40	2,68	0,66
	60	98,02 ± 0,23	1,98	3,60	0,83
	120	99,34 ± 0,25	0,66	4,22	0,81
	240	99,24 ± 0,34	0,76	4,93	0,81
AKP + 5M3L	30	97,34 ± 0,25	2,66	2,51	0,78
	60	98,22 ± 0,08	1,78	3,40	0,82
	120	99,52 ± 0,19	0,48	4,14	0,79
	240	99,58 ± 0,13	0,42	5,42	0,84
AKP + 10M6L	30	96,67 ± 0,71	3,33	2,54	0,70
	60	97,47 ± 0,61	2,53	3,02	0,80
	120	99,51 ± 0,36	0,49	4,10	0,82
	240	99,51 ± 0,24	0,49	5,61	0,78
AKS	30	97,58 ± 0,19	2,42	2,97	0,82
	60	98,28 ± 0,27	1,72	3,51	0,82
	120	99,67 ± 0,16	0,33	4,28	0,79
	240	99,71 ± 0,11	0,29	5,30	0,81

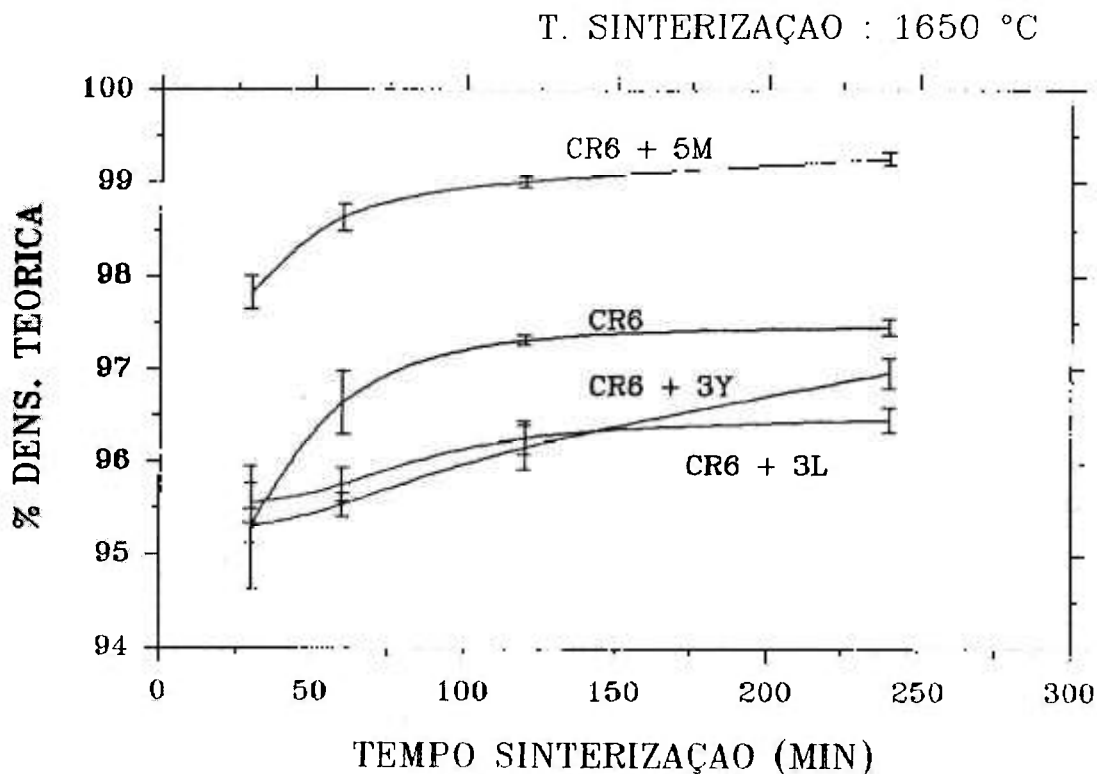


Figura 4.9 - Curvas de densificação para a alumina CR6 com aditivos (a).

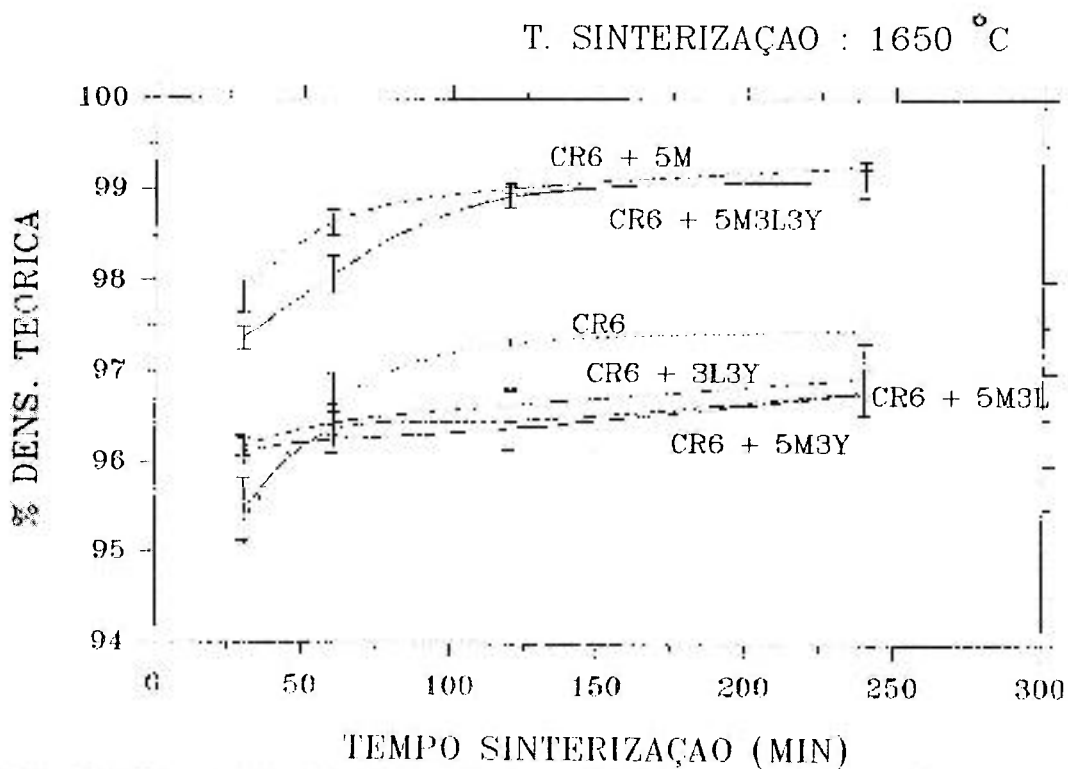


Figura 4.10 - Curvas de densificação para a alumina CR6 com aditivos (b).

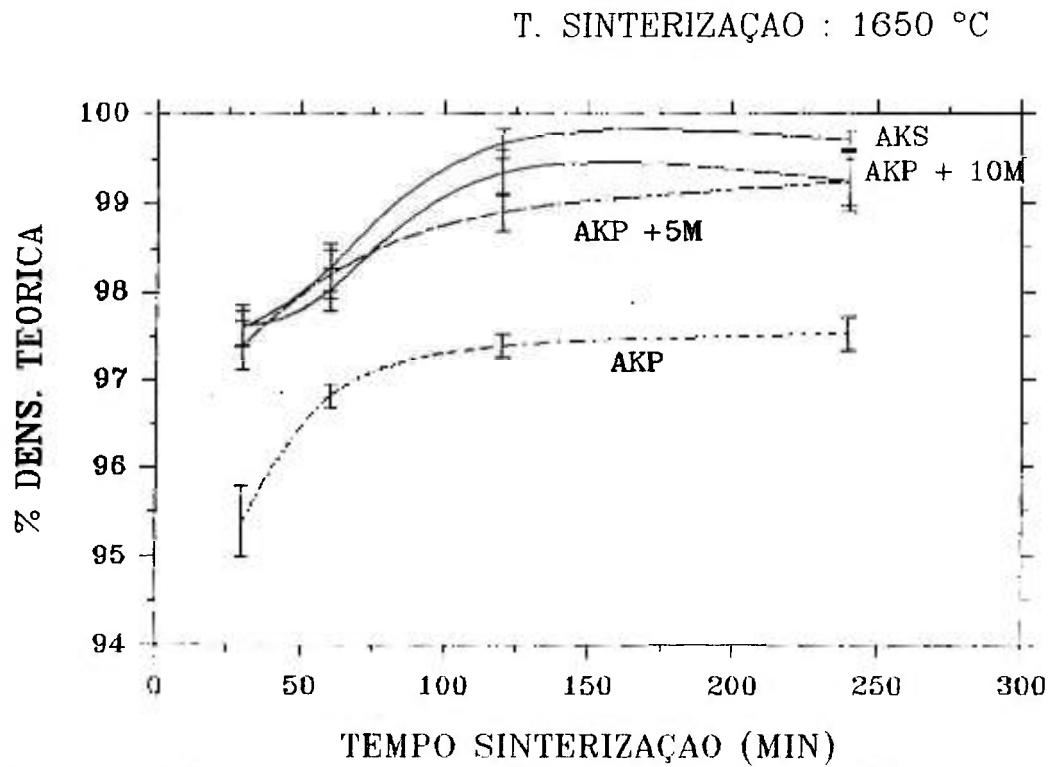


Figura 4.11 - Curvas de densificação para a alumina AKP-3000 com aditivos (a).

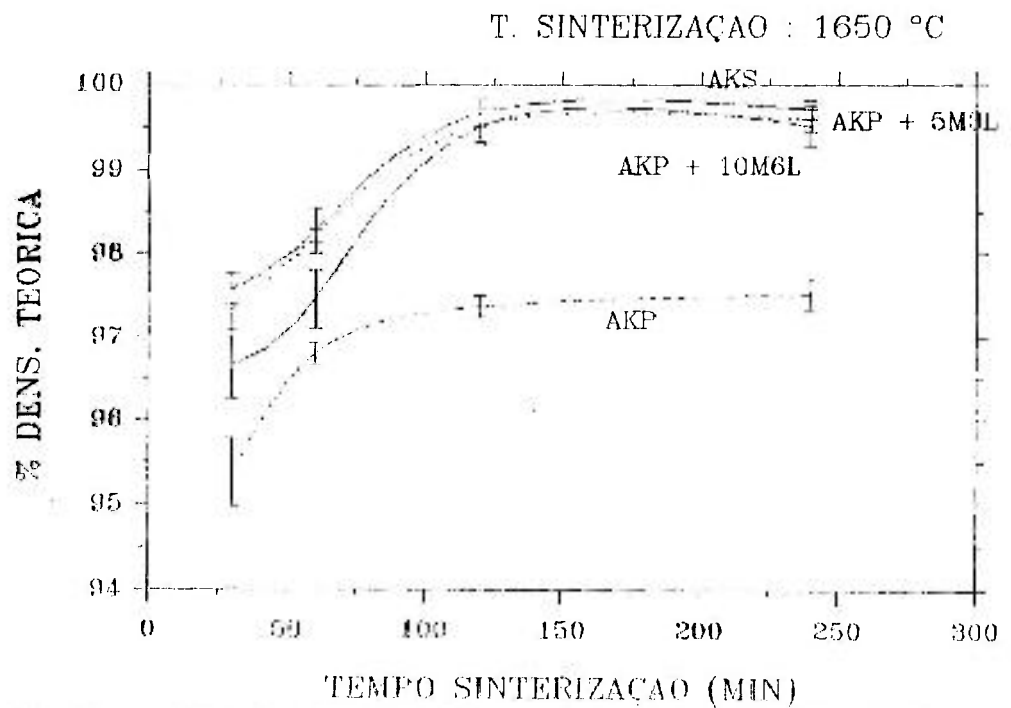


Figura 4.12 - Curvas de densificação para a alumina AKP-3000 com aditivos (b).

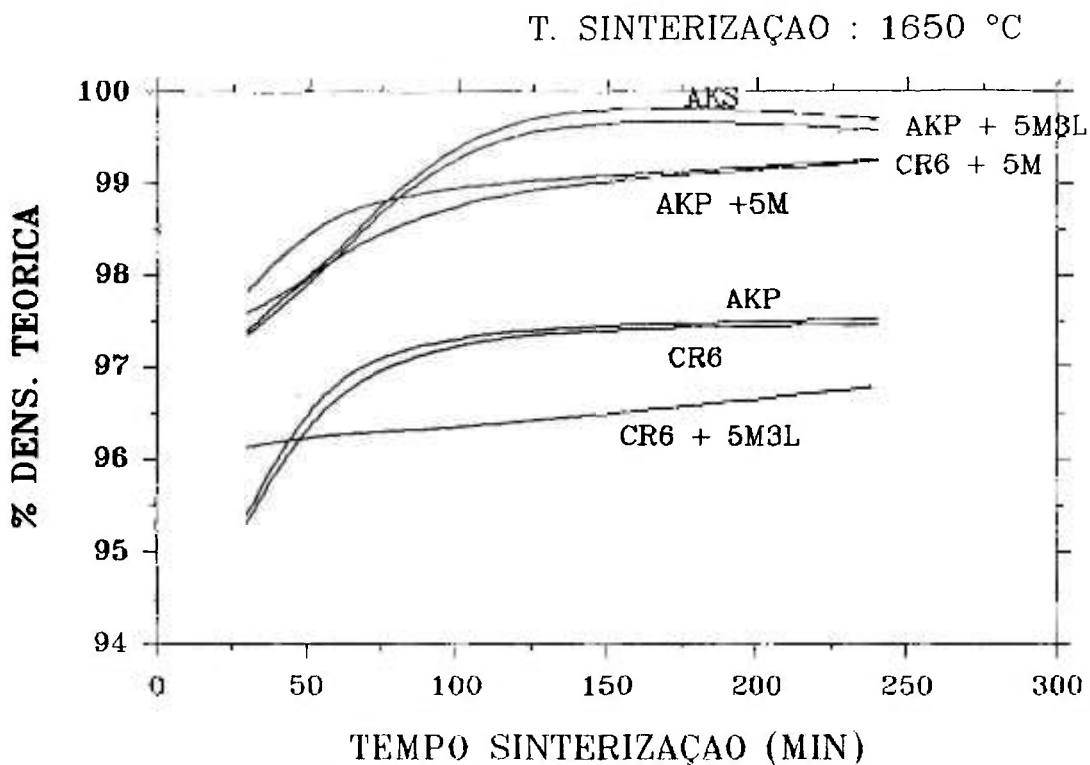


Figura 4.13 - Comparação do efeito de aditivos na densificação das aluminas CR6 e AKP-3000.

A taxa de densificação depende (para uma determinada temperatura e microestrutura inicial), do coeficiente de difusão responsável pela densificação (difusão pela rede ou pelos contornos de grãos) e do tamanho de grãos. Uma maneira de se avaliar o coeficiente de difusão controlador da densificação, se dá pela utilização da equação:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C \gamma s D}{G^n}$$

da qual pode-se determinar o valor do exponencial n , que será 3 para a densificação controlada por difusão pela rede, e 4 caso o mecanismo de difusão controlador for a difusão pelos contornos de grãos. Plotando-se $\log d\rho/dt$ x $\log G$, obteve-se curvas para todas as composições, como as mostradas na figura 4.14. 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 $r = a + b \cdot \log t$. O exponencial n da equação foi determinado pela inclinação das retas que se ajustam a estes pontos, sendo

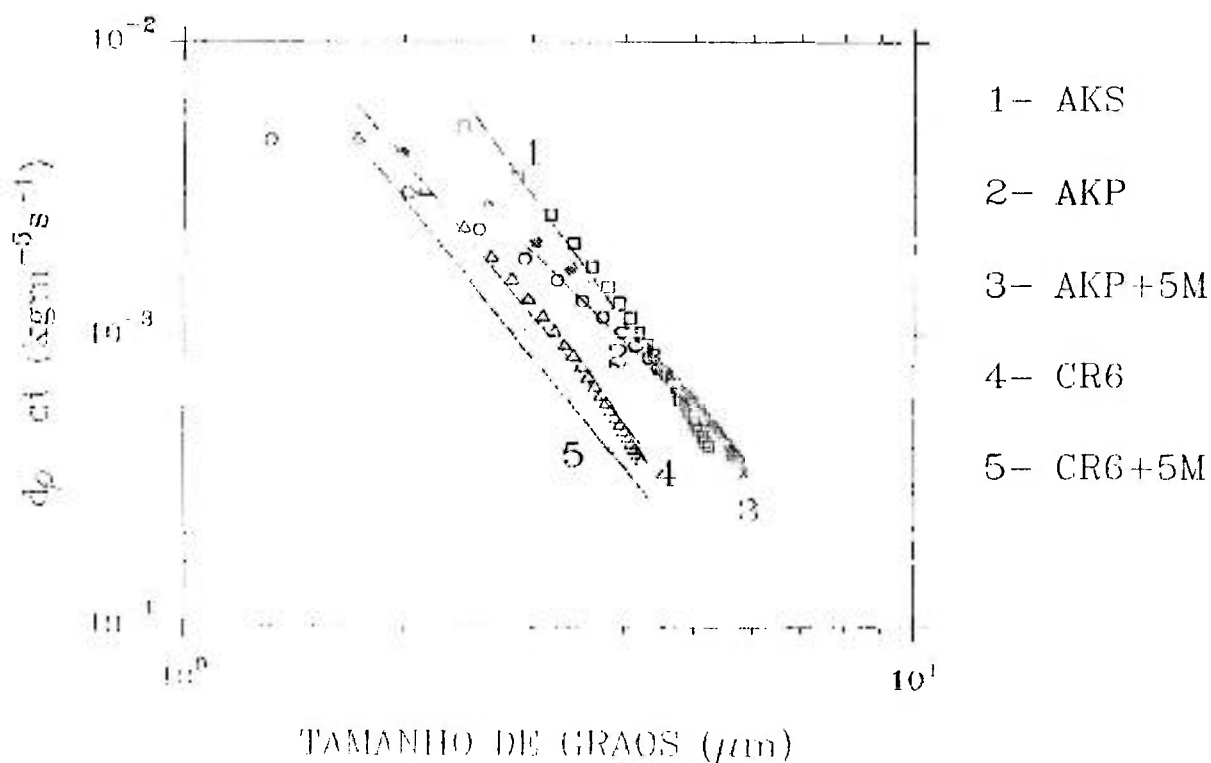
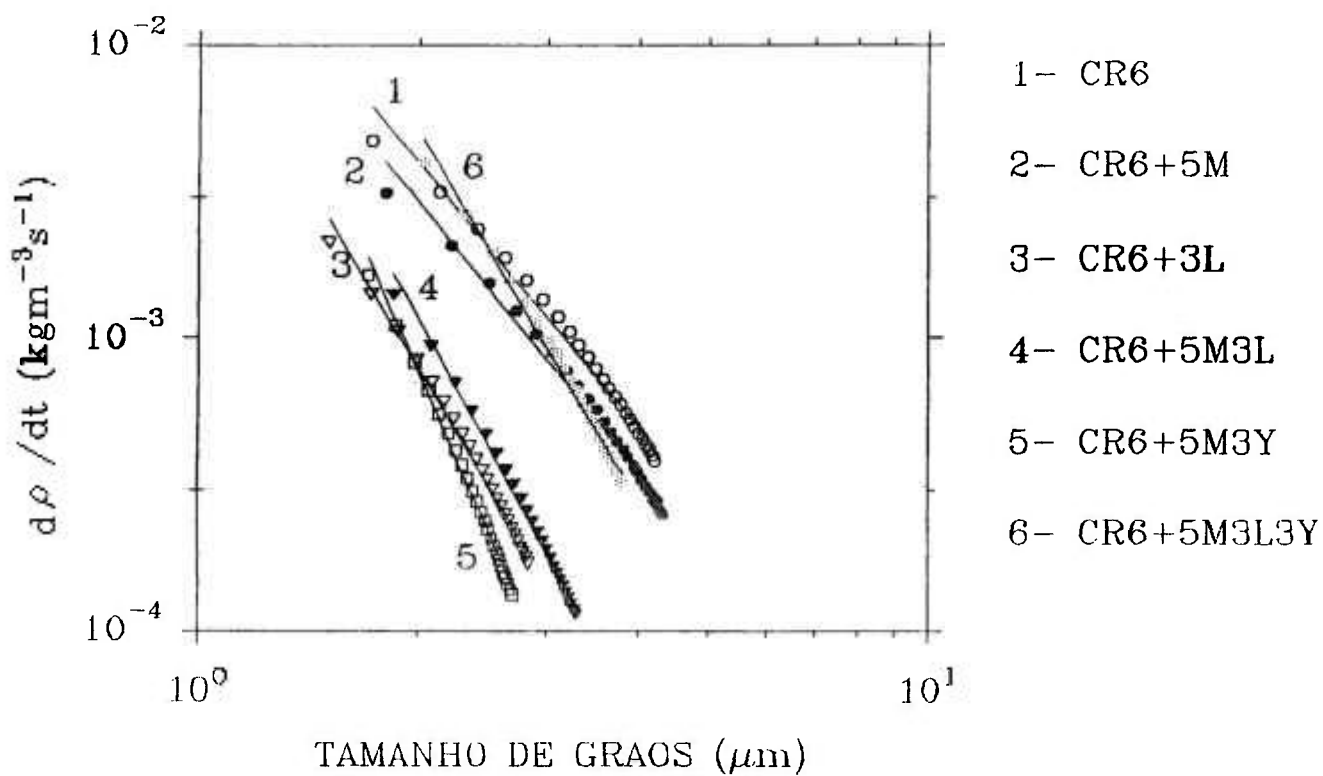


Figura 4.14 - Efeito do tamanho de grãos na taxa de densificação das aluminas CR6, AKP-3000 e AKS 3000 com aditivos.

apresentados na tabela 4.V, juntamente com os respectivos coeficientes de correlação (R), obtidos por regressão linear.

Tabela 4.V - Inclinação das retas obtidas com equação $d\rho/dt = C_{ys}D/G^n$

composição	n	R
CR6	-2,97	0,9918
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	0,9959
AKP	-2,44	0,9956
AKP + 5M	-3,02	0,9972
AKP + 10M	-3,44	0,9939
AKP + 5M3L	-3,10	0,9973
AKP + 5M3L3Y	-2,84	0,9968
AKS	-3,39	0,9938

As inclinações das retas sugerem que sob as condições de tempo e temperatura empregadas, as aluminas puras e dopadas com MgO seguem o modelo que prevê a densificação controlada por difusão pela rede (n variando entre 2,44 e 3,44), diferente do encontrado por Berry e Harmer ^[32], que obtiveram inclinações próximas a 4. Em seus experimentos, a temperatura de sinterização utilizada foi 1600 °C, por tempos de zero a 45 horas, de modo que avaliaram uma região mais ampla de densidades (de 80 a 99% da densidade teórica) e tamanhos de grãos. Por outro lado deve ser considerado que as condições ideais para que seja aplicado o modelo de densificação, são as de sinterização isotérmica, ou seja, com as amostras atingindo imediatamente a temperatura de sinterização, o que não foi o caso no presente trabalho. Obteve-se expoente próximo de 4

para a alumina dopada com La_2O_3 , com MgO e Y_2O_3 , com MgO e La_2O_3 para a composição CR6+5M3L e com os três aditivos simultaneamente (densificação controlada por difusão por contornos de grãos), e próximo a 3 para as demais composições. As amostras das composições CR6+5M3L e CR6+5M3Y apresentaram inclinações muito elevadas (4,52 e 5,66 respectivamente), o que, mais uma vez, demonstra o comportamento atípico das mesmas.

Observou-se um desvio na extremidade final das retas (regiões de maior densificação), com tendência a aumento da inclinação, que também é observado na literatura^[32,34], sendo atribuída a um maior desvio do modelo simplificado, quando o material atinge altas densidades (mudanças na distribuição de poros e número de poros por grão, etc.). Algumas composições (particularmente AKP pura e dopada com 500 ppm de MgO) apresentaram também, desvio da linearidade, no outro extremo da curva (região de menor densidade), que pode ter sido provocado por uma baixa taxa de densificação e/ou baixo crescimento de grãos. Este fenômeno não foi apontado na literatura, podendo ter sido provocado por defeitos na microestrutura inicial (regiões menos densas, maior porosidade, etc.). Devido a isto, os coeficientes de correlação apresentados para as composições AKP, AKP+5M1, AKP+5M3L e AKP+10M6L, referem-se a retas obtidas com a desconsideração dos quatro pontos iniciais, ou seja, eliminando-se os valores experimentais obtidos com a sinterização por 30 minutos.

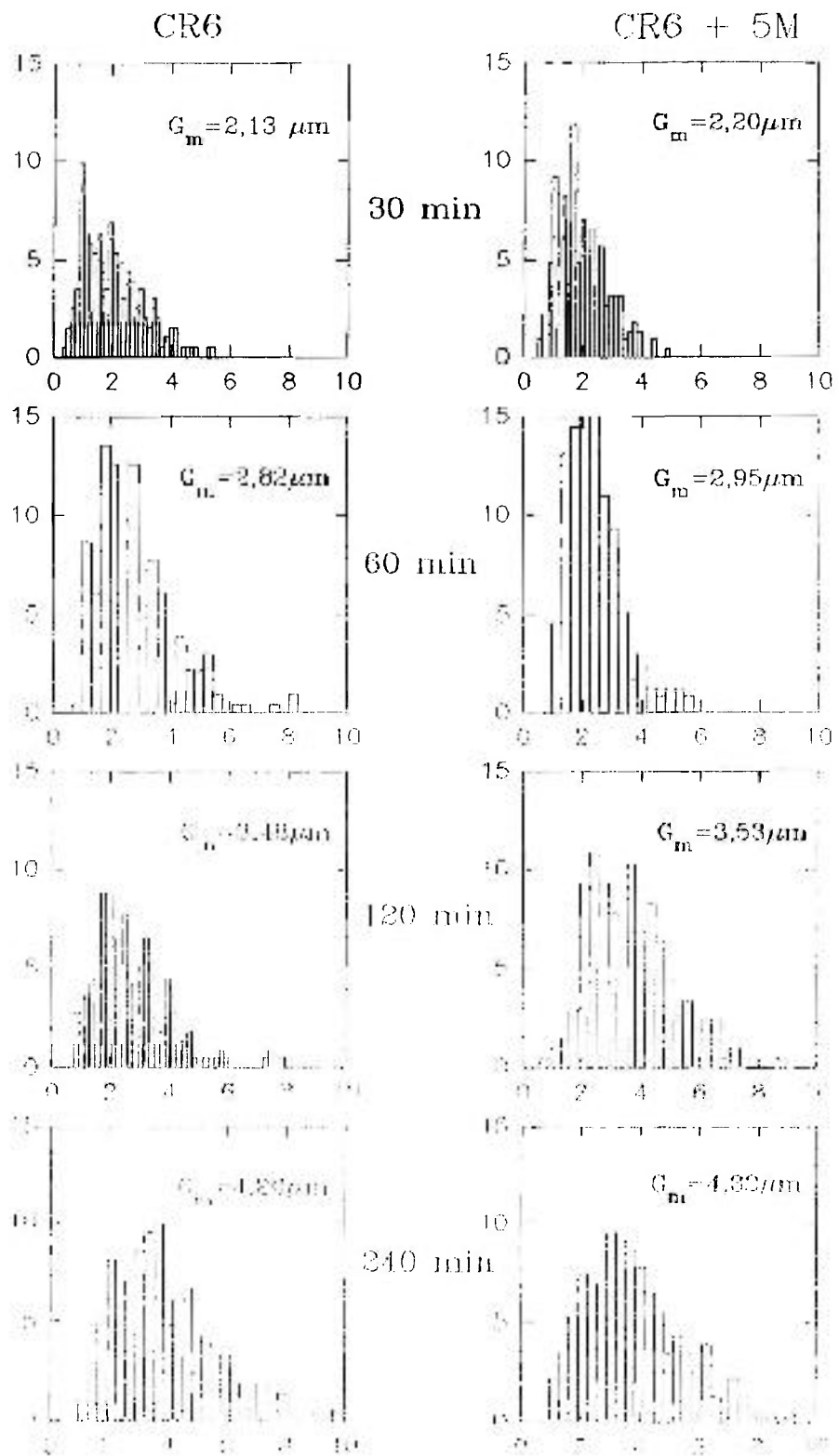
Comparando-se as taxas de densificação com relação a um tamanho de grãos fixo, tem-se que a adição de 200 ppm de La_2O_3 reduziu em seis vezes (85%) a taxa de densificação da alumina pura, enquanto que a adição de 500 ppm de MgO , provocou redução de 25% na taxa de densificação da alumina CR6, e aumento de 15% na taxa de densificação da AKP, os encontrados na literatura^[17], resultados contraditórios quanto ao efeito da dopagem na densificação da alumina, apresentando-se desde reduções de 80%, até

acréscimos de 200%, sendo a discrepância atribuída à diferença entre os materiais utilizados, e ao nível de dopantes.

Na figura 4.15 são apresentados, como exemplos, histogramas de distribuição de tamanho de grãos da alumina CR6 pura e com 500 ppm de MgO, e nas figuras 4.16 (a) e 4.17 (a) são plotados os valores de tamanho médio de grãos com o tempo de sinterização. Observa-se que a adição de 500 ppm de MgO provoca um pequeno aumento no tamanho médio de grãos, o que demonstra, de acordo com outros trabalhos^{/56/}, que o MgO, nestas proporções, não inibe o crescimento normal de grãos. A adição de 1000 ppm de MgO, no entanto, reduziu consideravelmente o crescimento de grãos, que se deu possivelmente por ancoramento por segunda fase, já que o aditivo está acima de seu limite de solubilidade. As demais composições estudadas também apresentaram grãos menores que as aluminas puras, sem que no entanto isto tenha se dado pelo mesmo motivo.

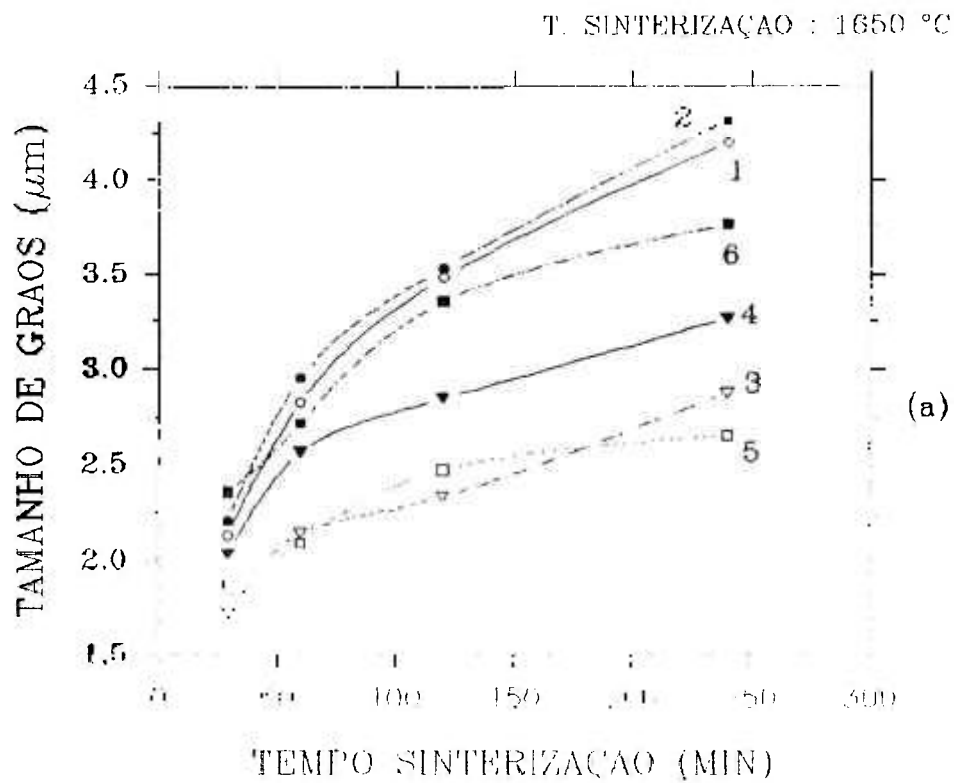
Os modelos mais aceitos para o crescimento de grãos preveem que o mesmo pode ser controlado pelos contornos (através de arraste de soluto, ancoramento por segunda fase, impurezas, etc.) ou por arraste de poros, sendo que este pode se dar por difusão pela rede, difusão por superfície, ou por evaporação/condensação. Aplicando-se aos dados a lei cúbica do crescimento de grãos [$G^3 = A(T) t$], e relacionando-se $G^3 \times t$, obteve-se as curvas mostradas nas figuras 4.16 (b) e 4.17 (b), cujos coeficientes de correlação são apresentados na tabela 4.VI. Constata-se para a maioria das composições, grande aproximação com o modelo (coeficiente de correlação maior que 0.99), sendo que para as demais, a equação não descreveu suficientemente o comportamento.

O modelo que prevê o controle do crescimento de grãos pelos poros, através da equação $dG/dt = CD/G^n(1-p)^{m1}$ foi também aplicado aos dados experimentais, plotando-se $dG/dt \times 1/G^n(1-p)^{m1}$, para as três situações previstas (controle por difusão pela superfície,



Tamanho de grãos (μm)

Figura 4.15 - Distribuição de tamanhos de grãos, para as composições CR6 e CR6 + 5M, com o tempo de sinterização.



- 1- CR6
- 2- CR6+5M
- 3- CR6+3L
- 4- CR6+5M3L
- 5- CR6+5M3Y
- 6- CR6+5M3L3Y

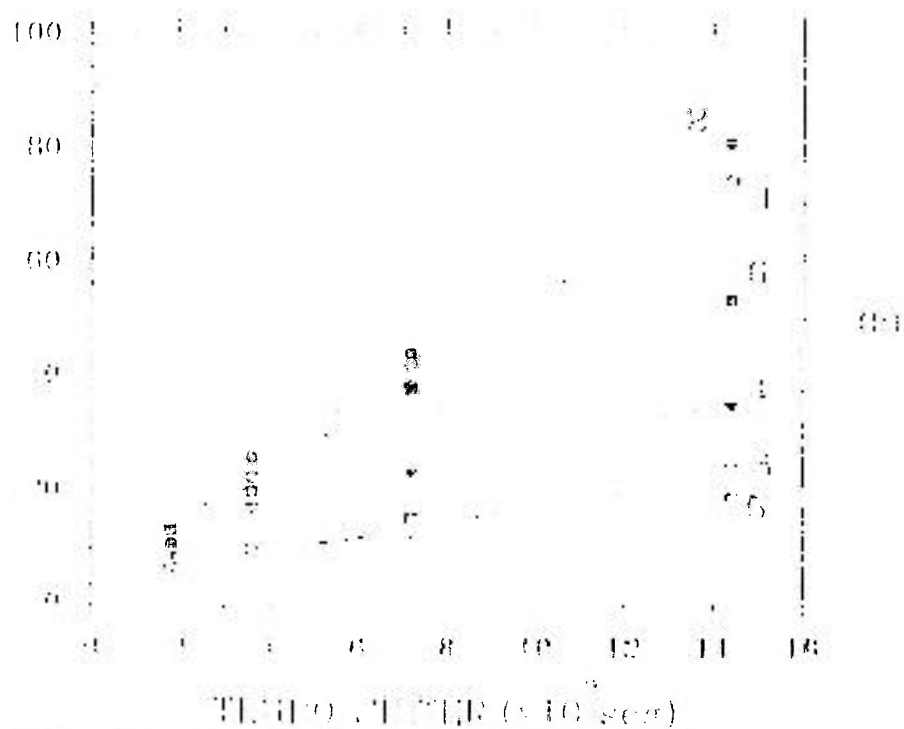


Figura 1.16 - Tamanho de grãos x tempo de sinterização, para as composições da alumina CR6 (a), avaliando-se a concordância com a lei cúbica de crescimento de grãos.

T. SINTERIZAÇÃO : 1650 °C

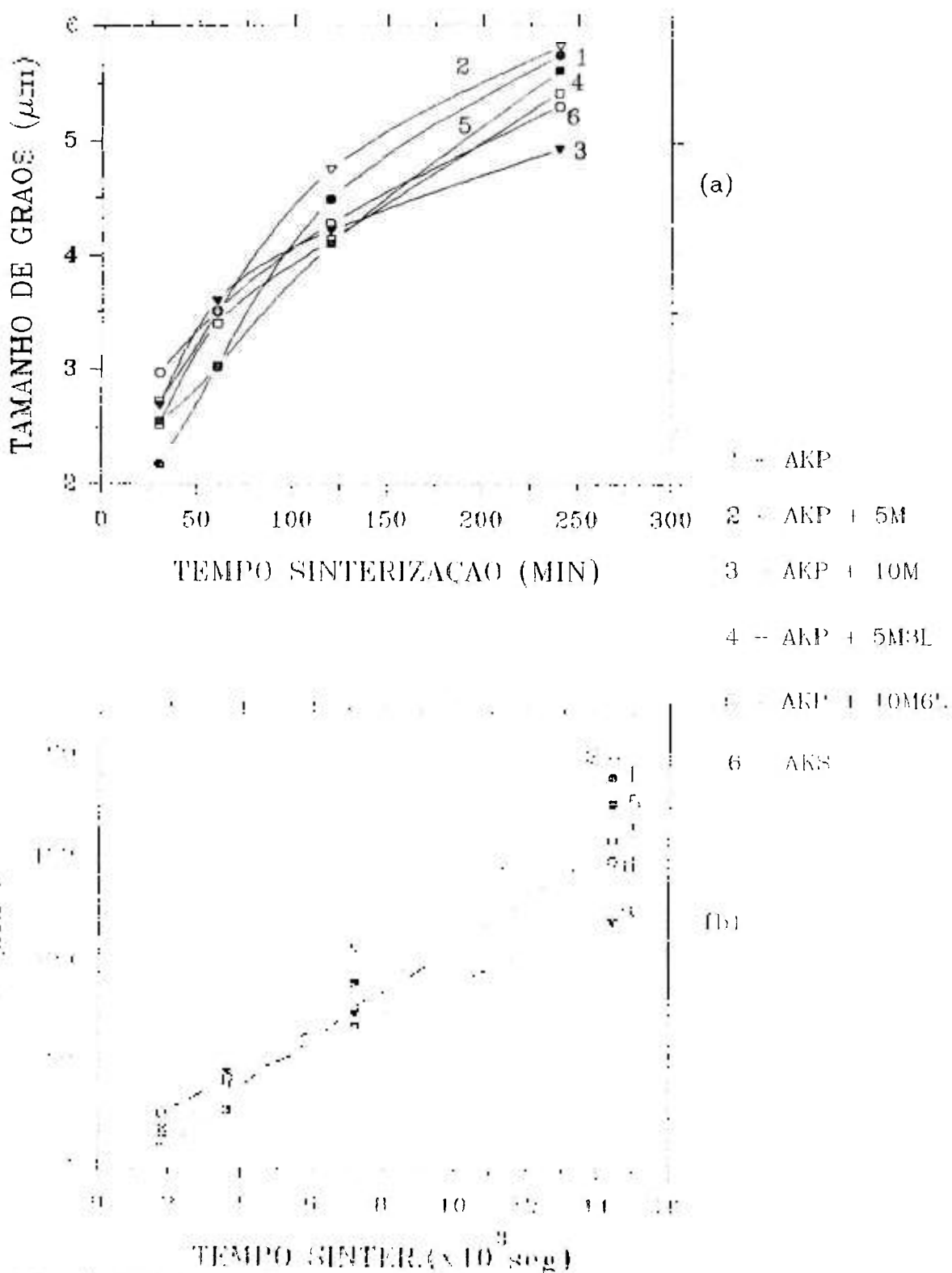


Figura 1.17 - Tamanho de grãos x tempo de sinterização, para as composições da alumina (LE 3984) (a), avaliando se a concordância com a lei cúbica de crescimento de grãos.

com $n=3$ e $m=4/3$, por difusão pela rede, $n=2$ e $m=1$, e controle por evaporação/condensação, $n=1$ e $m=2/3$), sendo os coeficientes de correlação obtidos, apresentados juntamente com os anteriores. Observa-se que as composições CR6+3L, CR6+5M3L e CR6+5M3Y têm o crescimento de grãos controlado por arraste de poros, através de difusão pela superfície (figura 4.18), sendo as mesmas que apresentaram baixos valores de densidade, ou seja, maior número de poros. As inclinações das retas são proporcionais aos coeficientes de difusão, podendo-se a partir disso, afirmar que a presença destes aditivos provocou redução no coeficiente de difusão pela superfície da alumina. Na literatura são encontrados resultados para a alumina pura e dopada com MgO que se aproximam tanto do modelo descrito pela lei cúbica de crescimento ^{/34/}, quanto do que prevê o controle pelos poros por difusão pela superfície ^{/32/}. Na realidade estes mecanismos se complementam, se tornando em muitos casos, difícil a afirmação de qual o mecanismo

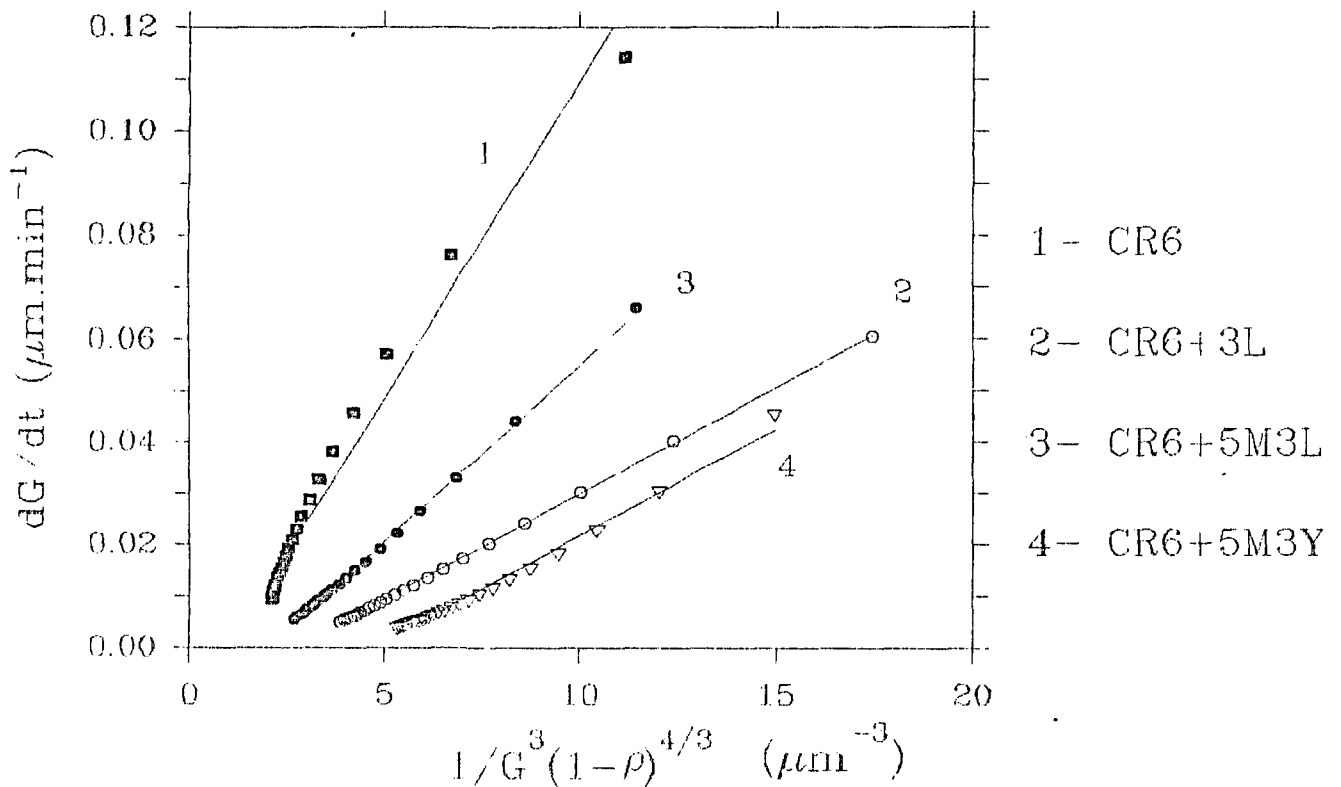


Figura 4.18 - Composições da alumina CR6, que apresentam controle do crescimento de grãos por arraste de poros, através de difusão pela superfície.

predominante, como pode ser constatado pelos coeficientes de correlação de diversas composições, que apresentam valores elevados para mais que um modelo.

Tabela 4.VI - Coeficientes de correlação, aplicando-se os modelos de crescimento de grãos aos dados experimentais obtidos para cada composição.

composição	R lei cúbica	R $n=3, m=4/3$	R $n=2, m=1$	R $n=1, m=2/3$
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
AKP	0,998	0,886	0,953	0,983
AKP+5M	0,997	0,110	0,799	0,983
AKP+10M	0,986	0,237	0,185	0,521
AKP+5M3L	0,997	0,192	0,300	0,415
AKP+10M6L	0,998	0,227	0,246	0,355
AKS	0,999	0,904	0,238	0,303

As composições CR6 + 3Y e CR6 + 3L3Y apresentaram exagerado crescimento de grãos após tempo de sinterização de 240 minutos para a primeira, e 60 minutos para a segunda, como pode ser constatado pelas respectivas micrografias, apresentadas nas figuras 4.19 e 4.20. Não se pode, desta forma, considerar um tamanho médio de grãos para estas composições, que por isso não foram citadas na discussão anterior. Microestruturas heterogêneas, porém sem crescimento exagerado de grãos, foram observados para as aluminas sem aditivos (CR6 após 60 minutos de sinterização e AKP após 120 minutos), e para as composições CR6 + 3L e CR6 + 5M3Y após 60 minutos de sinterização. Para a alumina CR6 pura, observou-se uma maior incidência de poros separados dos

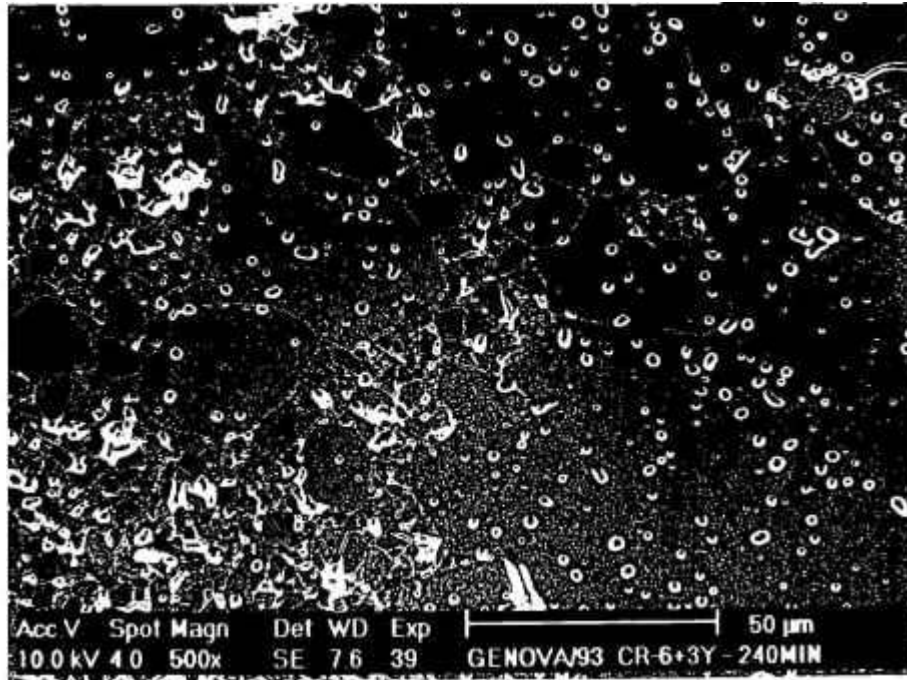


Figura 4.19 - Micrografia da composição CR6 + 3Y, sinterizada a 1650 °C, por 240 minutos.

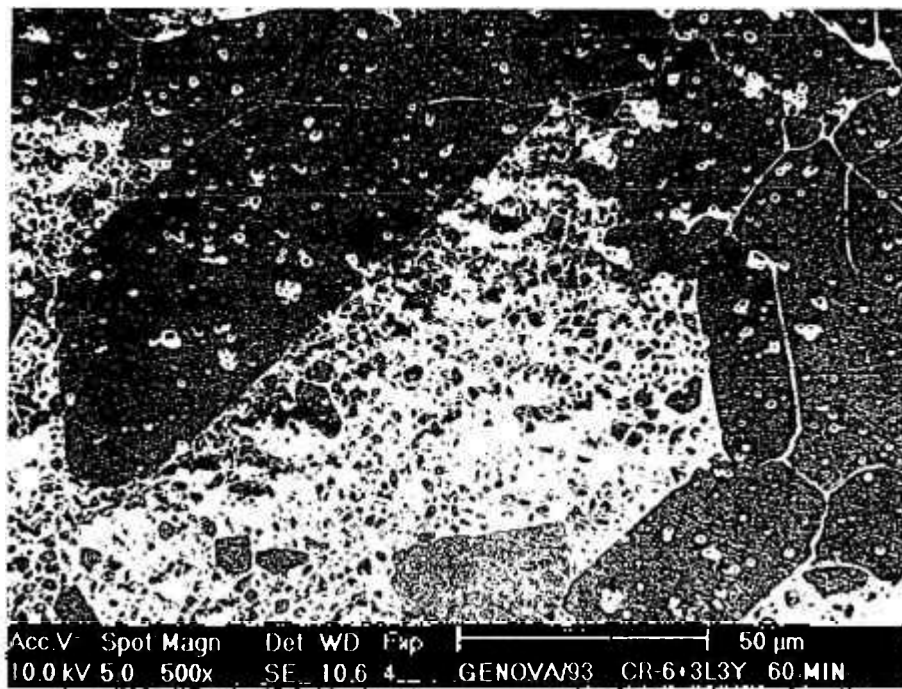


Figura 4.20 - Micrografia da composição CR6 + 3L3Y, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

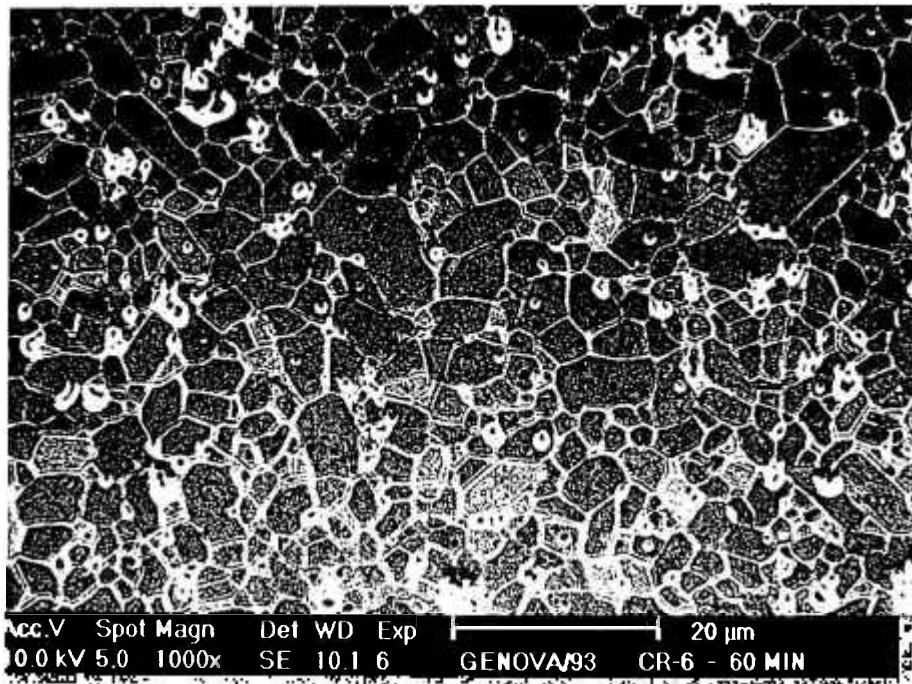


Figura 4.21 - Micrografia da composição CR6, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

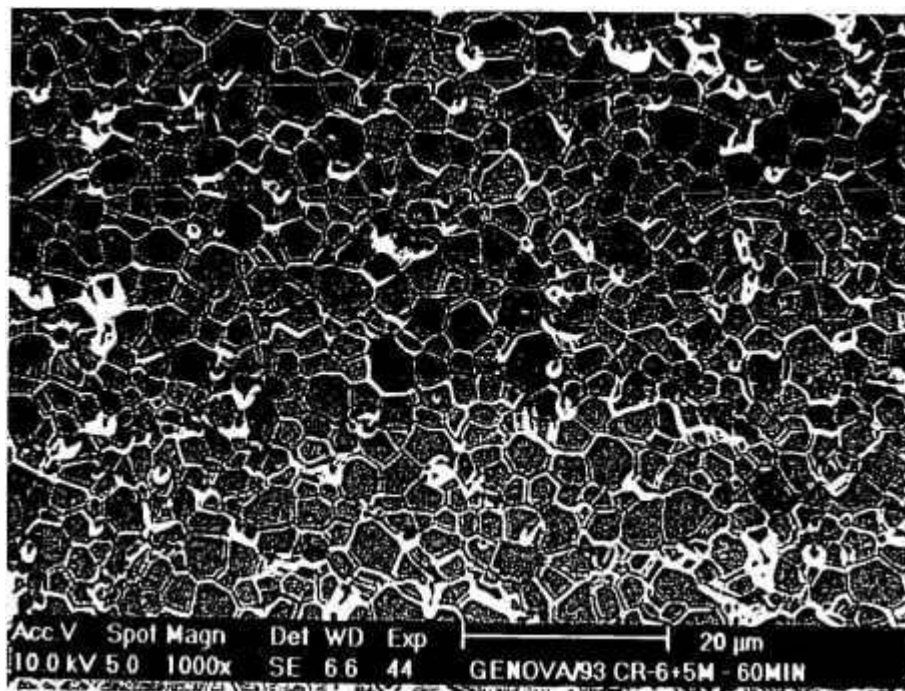


Figura 4.22 - Micrografia da composição CR6 + 5M, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

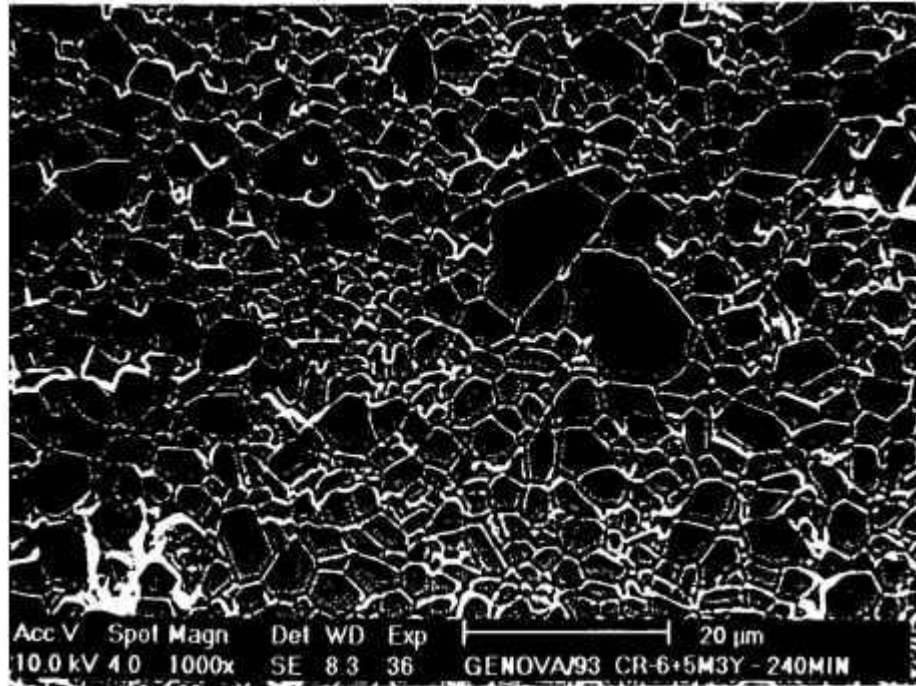


Figura 4.23 - Micrografia da composição CR6 + 5M3Y, sinterizada a 1650 °C, por 240 minutos.

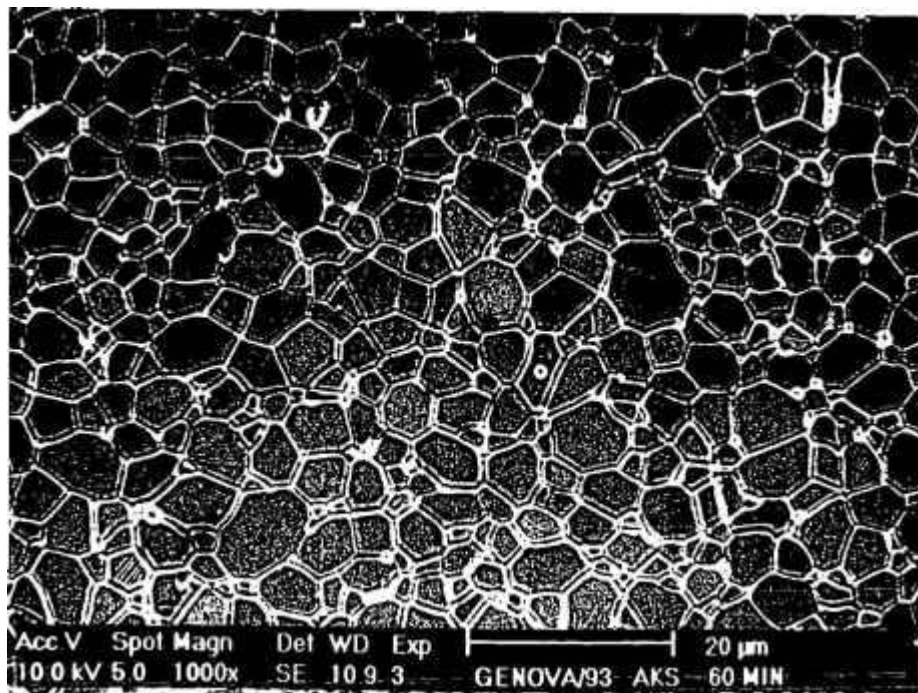


Figura 4.24 - Micrografia da alumina AKS-3000, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

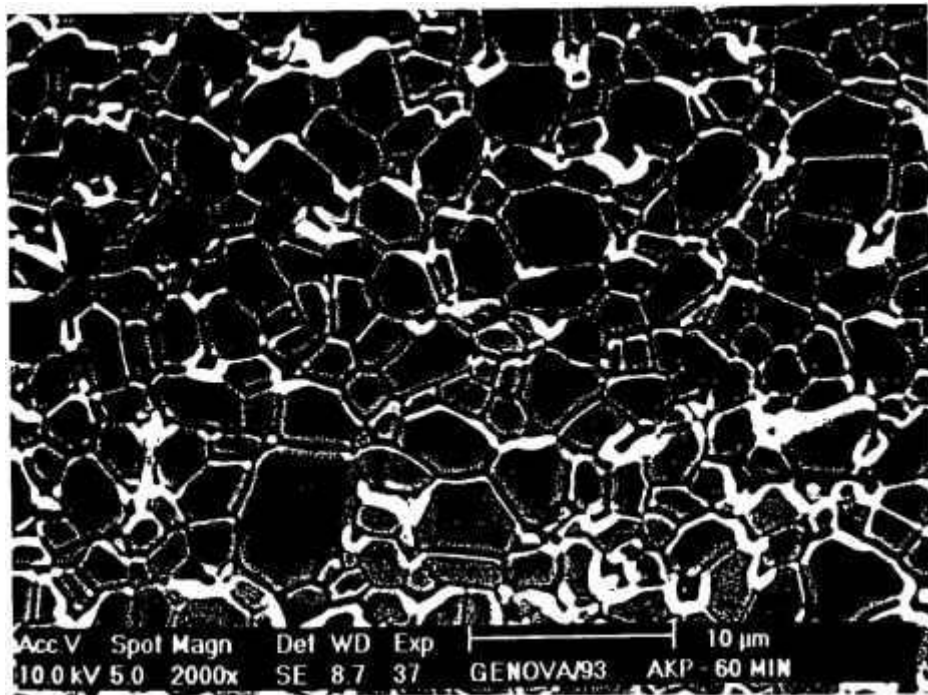


Figura 4.25 - Micrografia da alumina AKP-3000, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

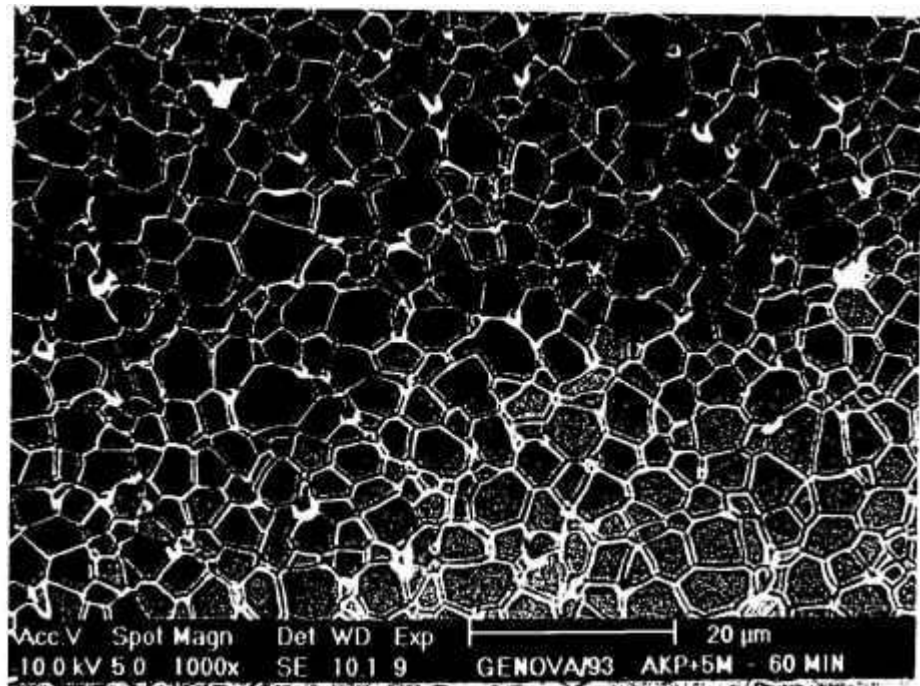


Figura 4.26 - Micrografia da composição AKP + 5M, sinterizada a 1650 °C, por 60 minutos.

T. SINTERIZAÇÃO : 1650 °C

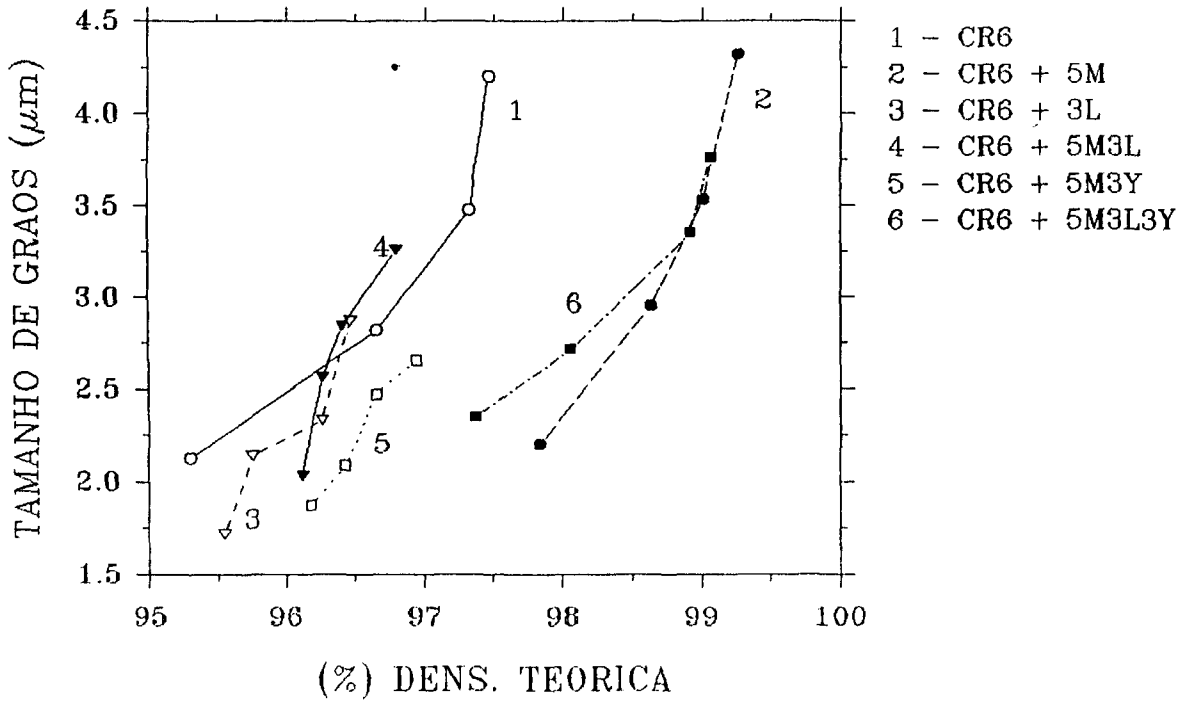


Figura 4.27 - Tamanho de grãos x Densidade para composições com a alumina CR-6.

T. SINTERIZAÇÃO 1650 °C

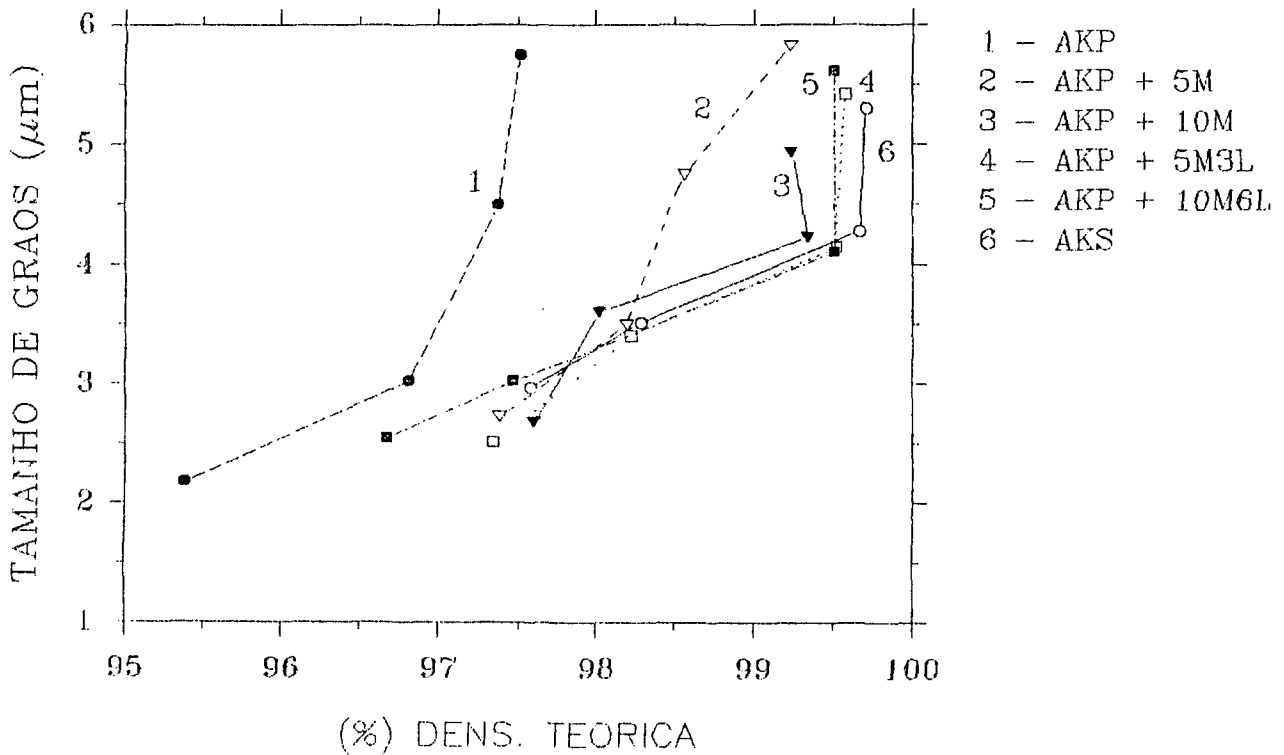


Figura 4.28 - Tamanho de grãos x Densidade para composições com a alumina AKP-3000

contornos, sem que no entanto ficassem aprisionados apenas nos grãos maiores. As demais composições apresentaram, para todos os tempos de sinterização, microestruturas uniformes, com os poros remanescentes mantidos junto aos contornos. Nas figuras 4.21 a 4.26 são apresentadas micrografias que demonstram estes fatos.

Por último, ao se analisar os resultados, através da construções de diagramas onde são plotados tamanho médio de grãos versus densidade, pode-se avaliar o efeito simultâneo dos aditivos nos dois fenômenos que ocorrem com a sinterização (densificação e crescimento de grãos). Nas figuras 4.27 e 4.28 são apresentadas as curvas obtidas para as amostras, onde pode-se observar comportamentos distintos: composições que experimentam crescimento de grãos sem que ocorra elevada densificação, como no caso das aluminas puras e das composições CR6 + 3L, CR6 + 5M3L e CR6 + 5M3Y, e composições, nas quais este crescimento se dá apenas após atingirem densidades maiores que 98% da densidade teórica. A trajetória das três composições citadas por último, demonstram claramente o efeito inibidor dos aditivos na densificação e crescimento de grãos, sendo que para as mesmas encontrou-se que a densificação é controlada por difusão por contornos, e o crescimento de grãos, pelos poros, através da difusão pela superfície (que é reduzida em relação à alumina pura). Estas trajetórias certamente interceptam ou interceptarão a região de separação entre poros e contornos, postulada por Harmer^{/55/}, assim como as das aluminas puras, enquanto que as demais têm trajetórias com tendência a passar abaixo do ponto crítico desta região.

4.3 - EFEITO DE ADITIVOS NA TRANSLUCIDEZ DA ALUMINA

As amostras das composições sinterizadas sob vácuo, a 1815 °C por duas horas, foram retificadas e polidas em ambas as faces, ficando com espessura final de 0,5 mm, sendo então medida a transmitância em linha para as mesmas, em espectrofotômetro de luz, na região do visível e infravermelho próximo (400 a 2000 nm). Na figura 4.29 são

apresentadas as curvas de transmitância destas amostras, para a região do visível (400 a 700 nm) e na tabela 4.VII são apresentados estes valores para o comprimento de onda de 600 nm. Os valores para algumas composições são omitidos por estas terem apresentado problemas na preparação dos corpos de prova (retífica e polimento); nas figuras 4.30 e 4.31 pode-se constatar visualmente os resultados obtidos. As amostras CR6+5M e CR6+5M3L3Y mostradas na figura 4.30 apresentam baixa transmitância, o que levou a que se repetisse todo o processamento para a obtenção de novas amostras destas e algumas outras composições (CR6+5M3Y, CR6+5M3L, A6+5M3L3Y e CR10+5M3L3Y). A transmitância obtida com novas amostras destas últimas composições ficou bastante próxima dos valores inicialmente encontrados, enquanto que para as duas primeiras (CR6+5M e CR6+5M3L3Y) a transmitância encontrada foi bem maior, correspondendo às

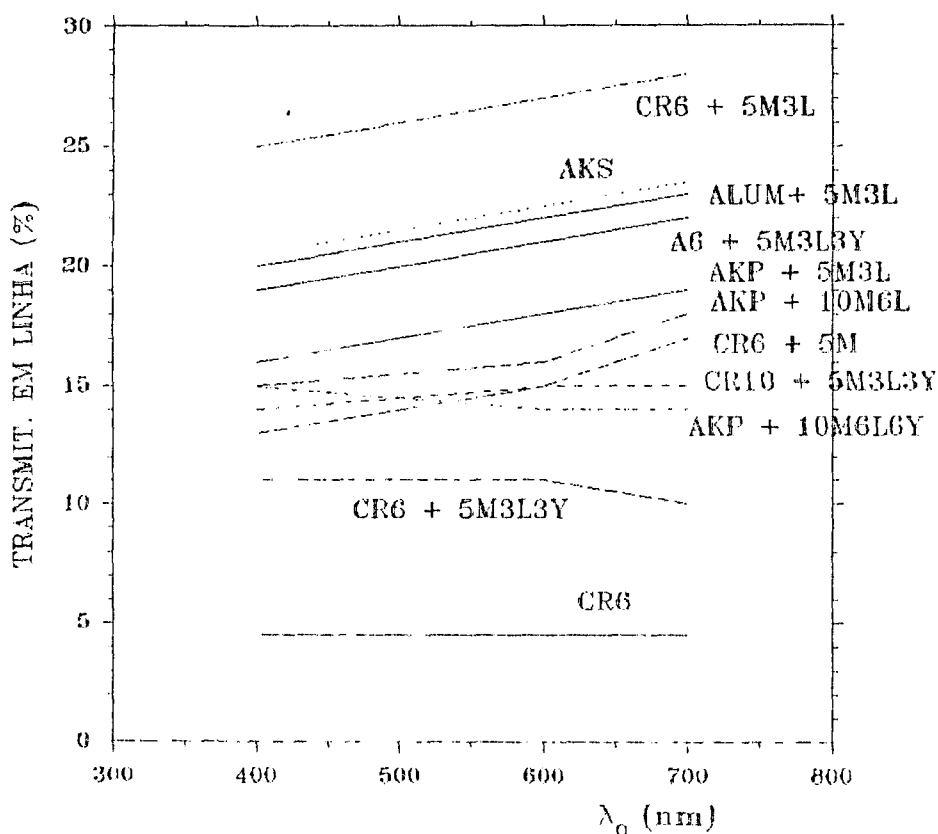


Figura 4.29 - Transmitância em linha para amostras das composições estudadas (espessura das amostras 0,5 mm).

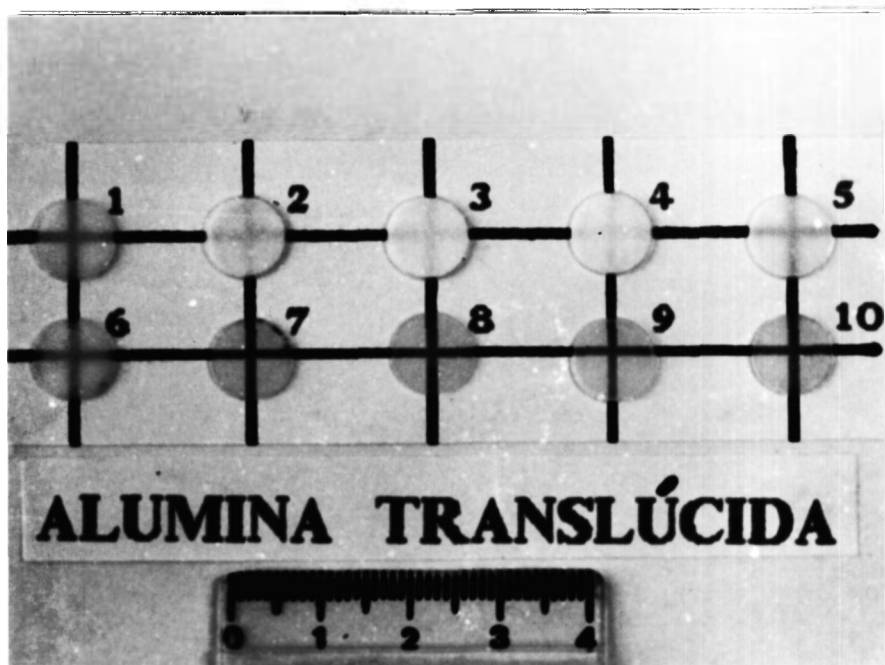


Figura 4.30 - Amostras de corpos translúcidos de alumina

1- CR6; 2- CR6+5M; 3- CR6+3Y; 4- CR6+5M3Y; 5- CR6+3L3Y; 6- CR6+5M3L3Y;
7- CR6+5M3L; 8- AKS-3000; 9- CR10+5M3L3Y; 10- A6+5M3L3Y.



Figura 4.31 - Amostras de corpos translúcidos, olvidos neste estudo.

1- CR10; 2- CR10+10M; 3- CR6+5M; 4- CR6+5M3Y; 5- CR10+5M3L3Y; 6- CR6+5M3L;
7- ALP+5M3L; 8- AKP+10M6L; 9- CR6+5M3L3Y; 10- A6+5M3L3Y; 11- ALUM+5M3L;
12- AKP+10M6L6Y.



Figura 4.32 - Alumina AKP-300 sinterizada a 1815 °C, por 2 horas.

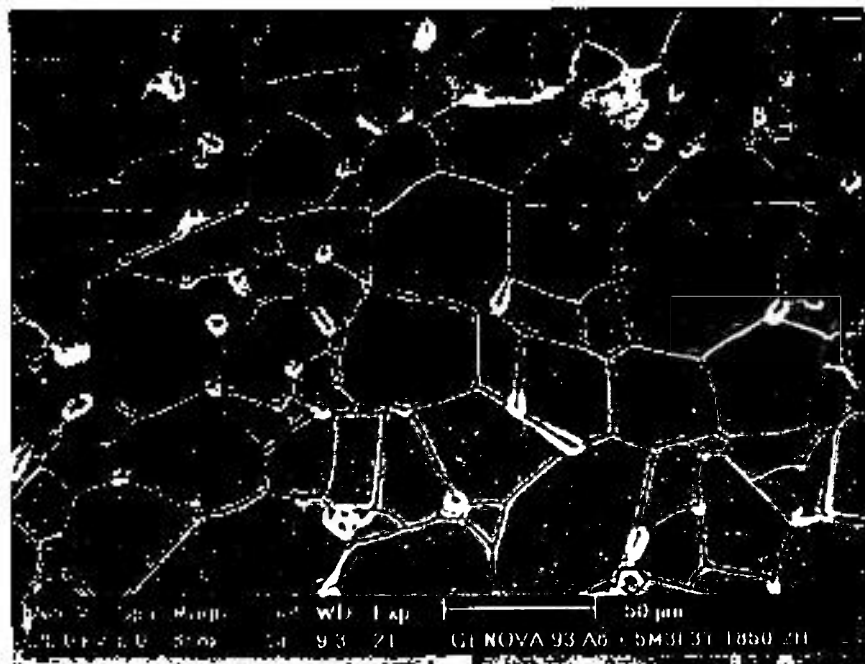


Figura 4.33 - Composição A6 + 5M3L3Y, sinterizada a 1815 °C, por duas horas.

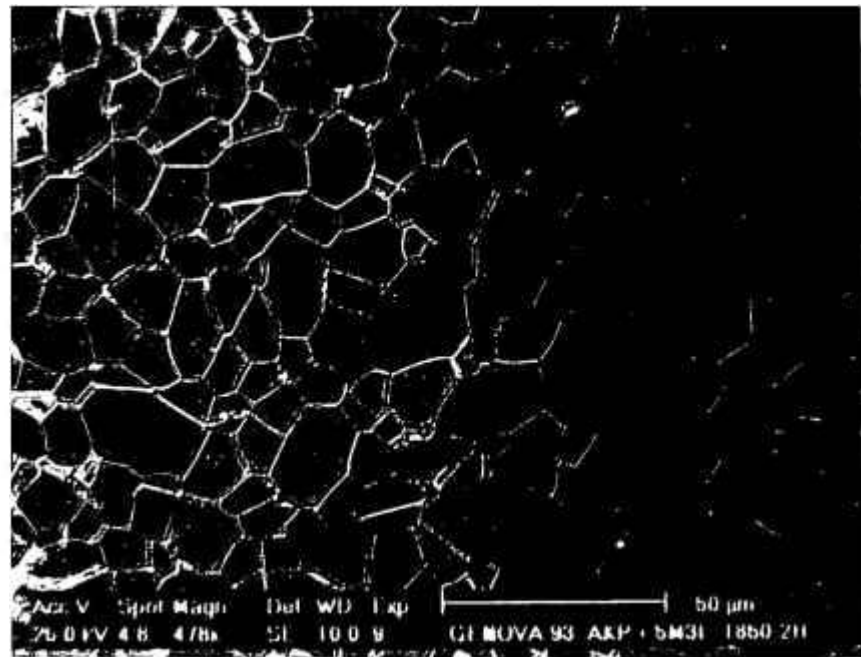


Figura 4.34 - Composição AKP + 5M3L, sinterizada a 1815 °C, por 2 horas.

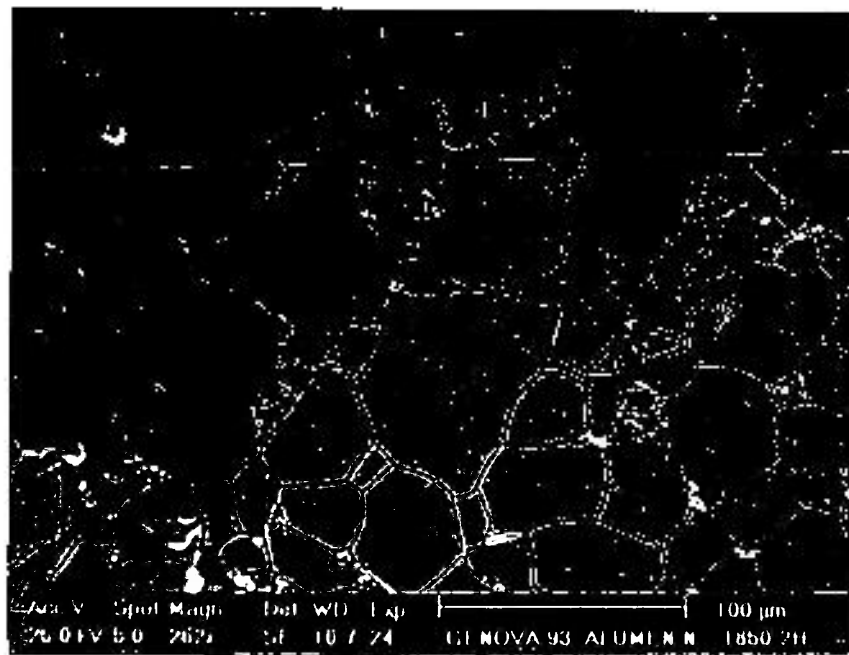


Figura 4.35 - Composição ALUM + 5M3L, sinterizada a 1815 °C, por 2 horas

curvas da figura 4.29, evidenciando que ocorreram problemas na preparação das amostras iniciais destas composições. Na figura 4.31 é mostrada a nova amostra da composição CR6+5M3L3Y, que pode ser comparada com a da figura anterior.

Dentre os resultados de transmitância, destaca-se a alta translucidez obtida com as composições CR6 + 5M3L, AKS, e com a amostra da alumina obtida em laboratório, a partir da síntese do alúmen de amônio, e dopada com 500 ppm de MgO e 300 ppm de La₂O₃. Os resultados obtidos não permitem uma correlação direta com o efeito dos aditivos, mas tem-se que a adição de MgO e La₂O₃ proporcionou alta transmitância para as aluminas CR6 e ALUM, e se não tão alta, a maior transmitância obtida com a alumina AKP. O três aditivos em conjunto, no entanto, proporcionaram alta transmitância para a alumina A6, o mesmo não se dando com as demais. Por último, cabe ressaltar que a alumina AKS, contendo apenas MgO, atingiu boa translucidez, não se tendo o mesmo efeito para com as aluminas CR6 e CR10 dopadas da mesma maneira.

As microestruturas das amostras contendo MgO e La₂O₃ são bastante uniformes, assim como as das amostras contendo apenas MgO, com os poucos poros restantes, mantidos junto aos contornos. Diferente disto, as amostras contendo MgO e Y₂O₃ apresentam microestrutura heterogênea, com crescimento irregular de grãos, estando os grãos maiores rodeados por grãos bem menores. Não apresentam, no entanto, poros aprisionados dentro dos grãos, como as microestruturas das aluminas puras. As amostras contendo os três aditivos apresentam microestruturas que poderiam ser classificadas como intermediárias entre as microestruturas mais homogêneas e as descritas anteriormente, já que apresentam poucos grãos menores rodeando os maiores que predominam na microestrutura. Para estas também, os poros se encontram junto aos contornos. A amostra ALUM+5M3L apresentou uma microestrutura peculiar, com regiões tendo grãos muito pequenos, comprimidas por regiões com grãos maiores. Uma possível causa para isto pode

ser a presença de aglomerados na microestrutura a verde, com regiões mais densas que outras, que com a sinterização têm diferentes comportamentos. Como a alumina foi obtida em pequena quantidade, não passou por um processo de cominuição ou desaglomeração, sendo bastante plausível esta explicação. Nas figuras 4.32 a 4.35 são apresentadas micrografias que exemplificam as descrições feitas.

Na tabela 4.VII, juntamente com os valores de transmitância em linha, são apresentados os resultados de densidade aparente destas amostras, sendo no entanto, pouco representativos, uma vez que refletem dados de apenas uma ou duas amostras por composição. Não se observou uma relação direta entre estes valores e os de transmitância, o que não necessariamente deve ocorrer, já que além da porosidade, deve-se considerar, na análise de transmitância, possíveis segundas fases, e acabamento superficial das amostras.

Neste trabalho ficou evidenciada a considerável influência do processamento e polimento dos corpos de prova, sendo portanto que os valores de transmitância obtidos, devem ser interpretados mais de maneira qualitativa que quantitativa. Além disso, para as amostras dopadas com ítria, deve-se considerar o seu insuficiente nível de pureza. Pode-se afirmar que os aditivos estudados influenciam na translucidez da alumina, sendo que com a adição de 500 ppm de MgO e 300 ppm de La_2O_3 obteve-se os corpos mais translúcidos.

TABELA 4.VII - Densidade aparente e Transmitância em linha, para as composições estudadas.

Composição	(%) ρ teor.	% de Transmit. em linha $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$
CR6	98,52	4,5
CR6 + 5M	99,42	15,0
CR6 + 3L	97,01	OPACA
CR6 + 3Y	97,59	OPACA
CR6 + 5M3L	99,27	27,0
CR6 + 5M3Y	99,07	OPACA
CR6 + 3L3Y	97,57	OPACA
CR6 + 5M3L3Y	99,07	11,0
AKP	98,47	OPACA
AKP + 5M3L	99,52	18
AKP + 10M6L	99,15	16,0
AKP + 10M6L6Y	99,37	14,0
CR10	98,79	OPACA
CR10 + 10M	98,92	OPACA
CR10 + 5M3L3Y	99,42	15,0
A6	97,89	OPACA
A6 + 5M3L3Y	99,60	21,0
AKS	99,80	22,5
ALUM + 5M3L	99,22	22,0

5 - CONCLUSÕES

Os objetivos propostos para o presente trabalho foram satisfatoriamente alcançados, já que pode-se a partir dos resultados obtidos, avaliar o efeito dos aditivos na microestrutura e translucidez da alumina. Produziu-se corpos de alumina com elevada transmitância, com a adição de MgO e La₂O₃. Por outro lado, a obtenção de alumina pura, e adequada à produção de corpos translúcidos, a partir de um processo relativamente simples como a cristalização do alúmen de amônio, é de extrema relevância. Avalia-se que os resultados se mostraram promissores, de forma que estes estudos deverão ter continuidade. Do presente trabalho pode-se destacar as seguintes conclusões:

O processo de obtenção de alumina, através da cristalização do alúmen de amônio, possibilita a obtenção de pós muito finos e com elevada pureza, mesmo partindo-se de sais impuros. A cristalização rápida do alúmen (resfriamento rápido até 5 °C), demonstrou uma tendência de maior purificação dos cristais, que deverá ser melhor avaliada. O processo se mostrou extremamente simples, sendo que duas etapas de cristalização do alúmen, foram suficientes para a obtenção de uma alumina com características físicas e químicas adequadas para a produção de corpos translúcidos.

A adição de 500 ppm de MgO à alumina, promoveu elevada densificação da mesma, não inibindo, no entanto, o crescimento normal de grãos. Quando a adição foi de 1000 ppm, obteve-se ainda altas densidades, mas com tamanho de grãos menores. Esta redução no crescimento de grãos, atribuímos à formação de segunda fase nos contornos, ancorando os mesmos.

óxidos de lantânio e ítrio, adicionados à alumina em conjunto ou individualmente, foram prejudiciais ao desenvolvimento microestrutural, reduzindo a densificação e promovendo crescimento exagerado de grãos. Na presença de MgO, estes óxidos tiveram comportamentos distintos, sendo que amostras contendo MgO e Y₂O apresentaram baixas densidades e microestruturas heterogêneas, enquanto amostras dopadas com MgO e La₂O promoveram altas densidades com grãos regulares. Amostras contendo os três aditivos apresentaram comportamento intermediário.

Alumina pura e dopada com MgO tiveram, nas condições em que se deram os experimentos, densificação controlada por difusão pela rede, e crescimento de grãos conforme descrito pelo modelo da lei cúbica de crescimento ($G^3 \sim Kt$). Este mesmo comportamento foi observado para composições que atingiram altas densidades, enquanto que para as demais, o controle da densificação se deu por difusão pelos contornos (que foi reduzida em relação à alumina pura), e o crescimento de grãos foi controlado por arraste de poros, através de difusão pela superfície.

As aluminas estudadas e as condições de processamento empregadas se mostraram adequadas para a obtenção de corpos translúcidos, destacando-se a alumina AKS-3000, que demonstrou que é possível obter aluminas com elevada translucidez com a adição de apenas 500 ppm de MgO, apesar de não se ter repetido o mesmo comportamento com a alumina CR6. Os aditivos estudados têm efeito sobre as propriedades ópticas da alumina, sendo que não se pode, com os dados obtidos, avaliar comparativamente este efeito. Pode-se afirmar que amostras dopadas com MgO e La₂O foram as que apresentaram melhor translucidez, enquanto que para amostras contendo os três aditivos, a translucidez foi menor.

BIBLIOGRAFIA

1 - COBLE, R.L., "Transparent Alumina and Method of Preparation.", U.S. Patent 3,026,210 March, 1962

2 - COBLE, R.L., "Sintering of Cristalline Solids - II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts.", J. Appl. Phys., 32(5), 793-99, 1961

3 - COBLE, R.L., "Sintering of Alumina: Effect of Atmospheres.", J. Am. Ceram. Soc., 45(3), 123-27, 1962

4 - TSUKUMA, k., "Transparent Titania-Ytria-Zirconia Ceramics", J. Mat. Sci. Letters, 5, 1143-4, 1986

5 - KURAMOTO, K.; TANIGUCHI, H.; ASO, I., "Development of Translucent Aluminum Nitride Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 68(4), 883-7, 1989

6 - PROCHAZKA, S.; KLUG, F.J., "Infrared-Transparent Mullite Ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 66(12), 874-80, 1983

7 - OHASHI, M.; TABATA, H.; ABE, O.; KANZAKI, S., "Preparation of Translucent Mullite Ceramics", J. Mat. Sci. Letters, 6, 528-30, 1987

8 - MITOMO, M.; MORIYOSHI, Y.; SUZUKI, J., "Microstructure of B-Sialon Ceramics", in VINCENZINI, P. ed., Ceramic Powders, New York, N.Y., Elsevier, 1983, 911-20

9 - YENYI, G.; YERU, Z.; DIENONG, G., "Sintering Behaviour of Transparent Lead-Barium Mclaniobate Ceramics", in VINCENZINI, P. ed., Ceramic Powders, New York, N.Y., Elsevier, 1983, 815-24

10 - KURAMOTO, K.; TANIGUCHI, H.; ASO, I., "Transparente AlN Ceramics", J. Mat. Sci. Letters, 3, 471, 1984

- 11 - COELHO, E.S., "Efeito da Variação Microestrutural Sobre o Índice de Translucidez da Alumina.", Lorena, 1992, (Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena).
- 12 - LIN, F.C.; KNOCHER, W.J., "Contributions to the Design of the High Pressure Sodium Lamp", J. Illumin. Eng. Soc., 4(4), 303-9, 1974
- 13 - HING, P., "Method of producing Discharge Lamp Arc Tubes", U.S. Patent 4,412,963 Nov. 1983
- 14 - IBARAKI, Y.O.; MORIYAMA, H.Y.; TAKATSUKI, T.I.; KOBE, H.A., "High-Pressure Sodium Lamp", U.S. Patent 4,423,353 Dec. 1983
- 15 - BHALLA, R.S., "Improved End Seals for High-Pressure Sodium Lamp Arc Tubes", J. Illumin. Eng. Soc., 9(1), 86-9, 1979
- 16 - McVEY, C.I., "High-Pressure Sodium Lamp Seals and Recent Improvements", J. Illumin. Eng. Soc., 9(1), 72-7, 1979
- 17 - CHU, G.P.K., "Properties and Evaluation of HPS Lamp Seals: Materials and Structures." J. Illumin. Eng. Soc., 9(4), 250-6, 1979
- 18 - HYOGO, H.A.; OGATA, H., "High-Pressure Sodium Lamp", U.S. Patent 4,451,418 May, 1984
- 19 - SHAW, N.J., "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models - I: Densification", Powder Metall. Intern. 21(3), 16-21, 1989
- 20 - GERMAN, R.M., "Sintering", in ROLL, K.H. ed. Powder Metallurgy Science, Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1984
- 21 - THUMMLER, F.; THOMMA, W., "The Sintering Process", Met Rev., 115, 69-108, 1967

- 22 - COBLE, R.L., "Sintering Crystalline Solids - I. Intermediate and Final State Diffusion Models." J. Appl. Phys., 32(5), 787-92, 1961
- 23 - ASHBY, M.F., "A First Report on Sintering Diagrams", Acta Met., 22, 279-89, 1974
- 24 - KUCZYNSKI, G.C., "Towards the Understanding of the Process of Sintering", in KUCZYNSKI, G.C.; USKOKOVIC, D.P.; PALMOUR III, H. and RISTIC, M.M., eds., Sintering '85, New York, Plenum Press, 1987, 3-16
- 25 - TOMASI, R., "Estudo da Sinterização e Formação de Solução Sólida (Th,U)O₃", São Paulo, 1979, (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica).
- 26 - KUCZYNSKI, G.C., "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", Metals Transactions AIME, 185, 169, 1949
- 27 - KINGERY, D.; BERG, M., "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-diffusion", J. Appl. Phys., 26, 1205, 1955
- 28 - HERRING, C., "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena", J. Appl. Phys., 21, 301, 1950
- 29 - BEERE, W., "The Second Stage Sintering Kinetics of metallic Particles", Acta Met., 23, 139-45, 1975
- 30 - BURKE, J.E.; TURNBULL, D., in Chalmers, B. ed., Progress in Metal Physics, Pergamon Press, Vol. II, 220, 1952
- 31 - KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R., "Introduction to Ceramics", Wiley, New York, 448-515, 1976
- 32 - BENNISON, S.J.; HARMER, M.P., "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 66(5), C90-C92, 1983

-
- 33 - CAHN, J.W., "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion", *Acta Met.*, 10, 789, 1962
- 34 - ZHAO, J.; HARMER, M.P., Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(12), 860-66, 1987
- 35 - BURK, J.E., "The Role of Grain Boundary in Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(03), 80-85, 1957
- 36 - St PIERRE, P.D.S.; GATTI, A., "Process for Producing Transparent Polycrystalline Al₂O₃", U.S. Patent 3,023,177 March 1962
- 37 - BRUCH, C.A., "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 41(12), 799-806, 1962
- 38 - CUTLER, I.B.; BRADSHAW, C.; CHRISTENSEN, C.J.; HYATT, E.P., "Sintering of Alumina at Temperatures of 1400 C and Below", *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(04), 134-39, 1957
- 39 - WARMAN, M.O.; BUDWORTH, D.W., "Criteria for the Selection of Additives to Enable the Sintering of Alumina to Proceed to Theoretical Density", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 6(6), 253-64, 1967
- 39 - BAGLEY, R.D.; CUTLER, I.B.; JOHNSON, D.L., "Effect of TiO₂ on Initial Sintering of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 53(3), 136-141, 1970
- 40 - KAYSSER, W.A.; SPRISLER, M., "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(5), 339-43, 1987
- 41 - HARMER, M.P.; BROOK, R.J., "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al₂O₃", *J. Mat. Sci.*, 15, 3017-24, 1980

- 42 - COBLE, R.L.; BURKE, J.E., Sintering of Ceramics, in BURKE, J.E. ed., Progress in Ceramic Science, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 197, 1963
- 43 - JORGENSEN, P.J.; WESTBROOK, J.H., "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final Stage Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 47(7), 332-38, 1964
- 44 - ROY, S.K.; COBLE, R.L., "Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 5(1), 1-6, 1968
- 45 - MOCELLIN, A.; KINGERY, W.D., "Microstructural Changes During Heat Treatment of Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 56(6), 309-14, 1973
- 46 - PEELEN, J.G.J., "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al₂O₃", Mater. Sci. Res., 10, 443-53, 1975
- 47 - BENNISON, S.J.; HARMER, M.P., "A History of the Role of MgO in the Sintering of α -Al₂O₃", in HANDWERKER, C.A.; BLENDALL, J.E. and KAYSSER, W, eds., Ceramic Transaction, Vol. 7, Westerville, Ohio, 1990, 13-49
- 48 - NICOLIC, Z.S.; SPRIGGS, R.M.; RISTIC, M.M., "Contribution to Investigation of the Sintering Process from the Point of Sintering Diagrams", in KUCZYNSKI, G.C.; USKOKOVIC, D.P.; PALMOUR III, H. and RISTIC, M.M., eds., Sintering'85, New York, Plenum Press, 1987, 53-8
- 49 - BURKE, J.E.; LAY, K.W.; PROCHAZKA, S., "The Effect of MgO on the Mobility of Grain Boundary and Pores in Aluminum Oxide; Sintering Processes", Mat. Sci. Res., 13, 417, 1980
- 50 - SHAW, N.J.; BROOK, R.J., "Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 69(2), 107-10, 1986
- 51 - BROOK, R.J., "Pore - Grain Boundary Interactions", J. Am. Ceram. Soc., 52(1), 56-67, 1969

- 52 - HSUEH, C.H.; EVANS, A.G.; COBLE, R.L., "Microstructure Development During Final/Intermediate Stage Sintering. I. Pore/Grain Boundary Separation", *Acta Met.*, 30, 1269-79, 1982
- 53 - SPEARS, M.A.; EVANS, A.G., "Microstructure Development During Final/Intermediate Stage Sintering. II. Grain and Pore Coarsening", *Acta Met.*, 30, 1281-89, 1982
- 54 - YAN, M.F.; CANNON, R.M.; CHOWDHRY, U.; BOWEN, H.K., "Grain Boundary Migration in Ceramics", in *Ceramic Microstructures'76*, FULRATH, R.M. and PASK, J.A., eds., Boulder CO, Westville, 1977, 276
- 55 - HARMER, M.P., "Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing", in *Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*, KINGERY, W.D. ed., Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio, 1984, 679-96
- 56 - PEELEN, J.G.J., "Alumina, Sintering and Optical Properties", PhD. Thesis, Hogeschool Technische Eindhoven, Eindhoven, 1977
- 57 - ODA, Y.; KANNO, M.; YAMAMOTO, N., "Tubular Discharge Envelope Composed of a Polycrystalline Transparent Alumina and a High-Pressure Vapor Discharge Lamp Using the Same", U.S. Patent 4,214,666 Jul. 1980
- 58 - ISHIITOBI, Y.; SHIMADA, M.; KOIZUMI, M., "Fabrication of Translucent Al₂O₃ by High Pressure Sintering", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(6), 556-58, 1977
- 59 - MIE, G., *Ann. Physik*, 25, 377, 1908, apud PEELEN, J.G.J., REF. 56
- 60 - CARBONE, T.J., "Production Process, Properties, and Applications for Calcined and High-Purity Aluminas", in *Alumina Chemicals*, HART, L.D. ed., Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio, 1990, 99-108
- 61 - HENRY, J.L.; KELLY, H.J., "Preparation and Properties of High-Purity Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(4), 217-18, 1965

- 62 - STEINER, C.J.P.; HASSELMAN, D.P.H.; SPRIGGS, R.M., "Kinetic of the Gamma-to-Alpha Alumina Phase Transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(8), 412-13, 1971
- 63 - TUCKER, D.S., "Gamma-to-Alpha Transformation in Spherical Aluminum Oxide Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(7), C163-C164, 1985
- 64 - RHODES, W.H., "Development of Translucent Al_2O_3 , Silicon Carbide, and Sialon in China", *Am Ceram. Soc. Bull.*, 59(9), 927-28, 1980
- 65 - DE WITH, G., "Fracture of Translucent Alumina: Temperature Dependence and Influence of CaO Dope", *J. Mat. Sci.*, 19, 2195-202, 1984
- 66 - HING, P., "Interaction of Alkali Metal and Halide Vapors with Ceramic Materials", *J. Illumin. Eng. Soc.*, 11(4), 194-203, 1981
- 67 - VAN REINE, P.R.P., "The Influence of Impurities and Dopes on the Thermophysical Stability of Translucent Al_2O_3 ", *Science of Ceramics vol 12*, 741-749
- 68 - KOBAYASHI, K.; FURATA, M.; MAENO, Y., "Ceramic Arc Tube of Metal Vapor Discharge Lamps and a Method of Producing the Same", U.S. Patent 4,387,067 Jun. 1983
- 69 - SHAOXIAN, Z.; XIREN, F.; HUIQING, Z.; HEGAN, W.; TIANGUAN, X., "Some Processing Factors Affecting the Microstructure and Properties of Translucent Alumina Tubes",
- 70 - ROY, S.K.; COBLE, R.L., "Solubility of Hydrogen in Porous Polycrystalline Aluminum Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 435-6, 1967
- 71 - DORRE, E.; HUBNER, H., "Sintering and Grain Growth", in ILSCHNER, B.; GRANT, N.J. eds., *Alumina, Processing, Properties, and Applications*, New York, N.Y., Springer-Verlag, 1984, 49-64

- 72 - BLENDALL, J.E.; BOWEN, H.K.; COBLE, R.L., High Purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminum Sulfate Solutions, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69(6), 797802, 1984
- 73 - SCOTT, W.B.; MATIJEVIC, E., Aluminum Hydrous Oxide Sols, *J. Colloid and Interface Science*, 66(3), 447-54, 1978
- 74 - BAHNE, C.C.; REED, J.S., Homogeneous Precipitation of Basic Aluminum Salts as Precursors for Alumina, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(12), 1199, 1979
- 75 - KATO, E.; DAIMON, K.; NANBU, M., Decomposition of Two Sulfates and Characterization of the Resultant Aluminas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(8), 436-43, 1981
- 76 - MEHROTRA, R.C., Present Status and Future Potential of the Sol-Gel Process, in Aegerter, M.A.; Jafelicci Jr., M., Souza, D.F., Zanotto, E.D. ed., *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapore, 1989, 421
- 77 - YOLDAS, B.E., Hidrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion, *J. Appl. Chem. Biotech.*, 23, 803-9, 1973
- 78 - YOLDAS, B.E., Alumina Sol Preparation from Alkoxides, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54(3), 289-90, 1975
- 79 - MAZDIYASNI, K.S.; LYNCH, C.T.; SMITH, J.S., Preparation of Ultra-High-Purity Sub-micron Refractory Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(7), 372-5, 1965
- SCHLAIN, D.; PRATER, J.D.; RAVITZ, S.F., Solubilities of Ammonium and Potassium Alums in Water, *Ind. Eng. Chem.*, 39(1), 74-6, 1947
- 81 - HENRY, J.L.; KELLY, H.J., Preparation of Ultrafine High-Purity Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(4), 217-8, 1965

82 - SATO, T.; OZAWA, F.; IKOMA, S., Thermal Decomposition of Aluminium Salts - Hydrates of the Chloride, Nitrate and Sulphate, and Ammonium Alum, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28(12), 811-22, 1978

83 - BOGDANOV, B.I.; CHOMAKOV, I.; ILIEV, Y.; TANEV, P., Effect of Some Additives on the Specific Surface of Alumina Obtained from Aluminum-Ammonium Alum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(8), C-179-C181, 1986.