

INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NA  
SINTERABILIDADE E MICROESTRUTURA DA ALUMINA

SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO - Engenheiro de Materiais

JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL - Doutor em Engenharia

CAIXA POSTAL : 11049 - São Paulo

RESUMO

Entre as etapas do processamento cerâmico, sabe-se que aquela que mais contribuiu no aumento do teor de impurezas nas massas cerâmicas é a operação de moagem. O atrito e o impacto, inerentes ao processo, podem provocar um desgaste do meio de moagem introduzindo impurezas na massa cerâmica. Neste trabalho procurou-se avaliar, na alumina, a influência da contaminação e da distribuição do tamanho de partículas resultante da moagem no comportamento da sinterização e na microestrutura final.

Foram realizados testes de sinterização entre as temperaturas de 1500 a 1700°C por tempos de 1 a 5 horas. A sinterabilidade da alumina sob as diferentes condições de moagem foi estudada de acordo com o seguinte roteiro experimental: medidas de densidade, dependência da retração linear com o tempo e temperatura por dilatométrica e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X

INFLUENCE OF IMPURUTY CONTENT AND PARTICLE SIZE IN THE  
SINTERABILITY AND MICROSTRUCTURE OF ALUMINA

ABSTRACT

In ceramic processing the milling step is known to be responsible for most of the contribution for the increase in impurity content. Friction and collision, wich occur during milling, lead to wear of the milling media increasing the amount of impurities in the ceramic material. In this work the sintering behavior and the final microstructure are studied as a function of the contamination and the particle size distribution after milling. Sintering tests have been carried out in the 1500°C-1700°C temperature range for 1 to 5 hours. The sinterability of alumina has been studied under different milling conditions according to the following experimental route : density measurement, linear retraction dependence on time and temperature by dilatometric analysis and microstructural analysis by escanning electronic microscopy. *and x-ray diffraction*

## I - INTRODUÇÃO

No processamento cerâmico convencional é usual ocorrer contaminação da massa cerâmica principalmente na operação de moagem.

Na fabricação de peças cerâmicas de alta alumina (>99% de  $Al_2O_3$ ), esta contaminação pode afetar drasticamente a densificação, a microestrutura e, por consequência, as propriedades finais do produto. Mesmo nos estudos de sinterização de alta alumina em condições mais controladas como as de um laboratório, é difícil evitar a contaminação que pode gerar resultados duvidosos.

Da literatura (1, 2, 3, 4), sabe-se que pequenas adições de  $MgO$  em  $Al_2O_3$  reduz sensivelmente a velocidade de crescimento de grãos resultando um sólido de granulometria fina e de alta densidade. Devido a baixa solubilidade na alumina, o  $SiO_2$  e o  $CaO$  (1,5) são normalmente segregados nos contornos de grãos. A concentração destes, acima de um valor crítico, contribui para a formação de fase líquida durante a sinterização de alumina, resultando uma microestrutura heterogênea com grãos facetados (6,7).

De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema  $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ , ocorre a formação de um eutético a  $1545^\circ C$  (8,9).

Neste trabalho procurou-se verificar a influência da contaminação e do tamanho de partículas no comportamento de sinterização da alumina. A contaminação foi intencionalmente causada por operações de moagem em diferentes tipos de moinhos e meios de moagem.

## II - MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a influência do tamanho de partículas

e da contaminação do processamento no comportamento de sinterização da alumina, preparou-se, a partir da alumina Al da Alcoa purificada e calcinada, 3 amostras resultantes das seguintes condições de moagem :

a) Alumina A: alumina purificada e calcinada submetida a 72 horas de moagem em moinho de bolas, cuja composição nominal do revestimento é de aproximadamente 85% de  $Al_2O_3$ .

b) Alumina B: preparada fazendo-se uma moagem adicional na amostra A por 12 horas em moinho vibratório, revestido internamente com poliuretano, utilizando-se seixos de alumina comercial.

c) Alumina C: alumina purificada e calcinada submetida a moagem por 72 horas, em moinho de alta alumina (>96,0% de  $Al_2O_3$ ), utilizando-se água deionizada.

As impurezas das amostras foram determinadas utilizando-se as técnicas de espectrografia de emissão e fluorescência de raios X. As distribuições do tamanho de partículas foram determinadas por sedimentação em suspensão aquosa (sedigraph) e os valores da área de superfície específica por adsorção gasosa ( BET ).

As três aluminas foram submetidas a um processo semelhante de condicionamento, que consistiu na adição e mistura de um ligante em moinho de bolas, seguida de secagem em estufa, desagregação e peneiramento. O aditivo utilizado para a compactação foi o álcool polivinílico (PVOH) com uma concentração de 3% em peso. As condições utilizadas no condicionamento das aluminas para a compactação são apresentadas na Tabela I.

As amostras foram compactadas uniaxialmente utilizando-se uma matriz cilíndrica de camisa flutuante em várias pressões de compactação.

Após a compactação, as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 500°C para retirada do aditivo orgânico.

Para os estudos de sinterização utilizou-se um dilatômetro mod. 402E da Netzsch e um forno elétrico mod. lab 3 da Cemon Engenharia. A temperatura foi variada entre 1500 a 1700°C por tempos de 1 a 5 horas.

O comportamento das amostras na sinterização foi avaliado em função da retração linear, dos valores de densidade das pastilhas sinterizadas e das microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

### III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados das análises químicas referentes a alumina purificada e aluminas A, B e C são apresentados na Tabela II. Observa-se que as aluminas A e B são contaminadas quando processadas em equipamentos convencionais. A alumina C, moída em moinho de alta alumina apresenta um índice de contaminação sensivelmente inferior as demais.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas e as micrografias dos pós são apresentadas nas figuras 1 e 2, que mostram que o tamanho médio das partículas é maior na alumina A, seguida das aluminas C e B respectivamente.

Os valores da área de superfície específica obtidas no ensaio de adsorção gasosa foram :

AMOSTRA	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
ALUMINA A	3,84
ALUMINA B	7,20
ALUMINA C	4,40

Procurou-se utilizar neste trabalho, pressões de compactação que atribuissem às amostras densidades à verde próximas. Empregando-se pressões de compactação entre 290 a 580 MPa obteve-se os seguintes valores de densidades : alumina A=(63,0±0,8)% e alumina B=(63,9±0,3)% e alumina C=(63,7±0,4)%. As medidas de densidade à verde foram realizadas antes da evaporação do aditivo. O valor da densidade teórica utilizado para a alumina foi de 3,986g/cm<sup>3</sup> (10).

O comportamento das aluminas durante a sinterização, analisado por dilatometria, é mostrado na figura 3 que apresenta a variação da retração linear, durante o aquecimento e sinterização isotérmica a 1500°C (3a) e 1550°C (3b).

Observa-se que a amostra de menor tamanho de partículas (alumina B), apresenta maior retração linear, uma vez que a atividade do pó é maior. Porém, para maiores temperaturas, a sinterização é influenciada não apenas pelo tamanho de partículas mas também pelo teor de impurezas presentes na alumina. A figura 3b mostra que a alumina de maior grau de pureza (alumina C), apresenta uma maior retração na sinterização isotérmica, apesar de possuir tamanho médio de partículas maior que a alumina B.

As curvas da figura 3 apresentam um comportamento típico de curva sigmoide (11) dada pela equação :

$$R = \frac{-a}{1 + \left(\frac{T}{c}\right)^b} + a \quad (I)$$

onde :

- R - retração linear
- a - máxima retração
- b - fator de inclinação
- c - ponto de inflexão
- T - temperatura

Fazendo-se o ajuste dos dados obtidos experimentalmente com a equação I, determinou-se os seguintes parâmetros :

AMOSTRA	a	b	c
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	11,6 ± 0,2	13,0 ± 1,0	1467 ± 0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	15,2 ± 0,1	15,0 ± 1,0	1409 ± 0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	14,5 ± 0,1	10,7 ± 0,8	1470 ± 1,0

Derivando-se a equação I em relação ao tempo obtém-se a taxa de retração dada por :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{a b t^{b-1}}{\left[1 + \left(\frac{t}{c}\right)^b\right]^2} c^b \quad ( II )$$

No ponto de inflexão da curva, a derivada é máxima, o que significa que a velocidade de sinterização também é máxima.

Utilizando-se a equação II determinou-se a taxa de sinterização das amostras e os resultados são apresentados na figura 4. Observa-se que a velocidade de sinterização aumenta com o aumento da temperatura até atingir um valor máximo. Após atingir este valor, a velocidade de sinterização diminui com o aumento da temperatura. Quanto menor o tamanho de partículas, maior será a taxa de retração e menor será a temperatura onde ocorre a máxima velocidade de sinterização. Observa-se também que o início da retração independe do tamanho de partículas e ocorre entre 900 e 1000°C.

Os valores de densidade, determinados após a sinterização, são apresentados na Tabela III. É importante observar que a alumina B, embora tenha apresentado a maior taxa de retração, tende a possuir uma densidade final menor que a alumina C e A com o aumento da temperatura. Este comportamento é melhor observado na

figura 5.

Para baixas temperaturas, o tamanho médio de partículas apresenta uma maior influência no processo de densificação. Em temperaturas maiores de sinterização, a presença de impurezas pode influenciar o processo de densificação por mecanismos como os de segregação ou de formação de fase líquida em contornos de grãos.

O comportamento das aluminas após sinterização também pode ser observado analisando-se as microestruturas resultantes.

Na figura 6 observa-se que a 1500°C, após 3 horas de sinterização, as aluminas A, B e C apresentam grãos pequenos com poros localizados principalmente nos contornos de grãos. Observa-se ainda que nesta temperatura, a alumina B (figura 6c) começa a apresentar maior heterogeneidade nos tamanhos de grãos que se acentua quando sinterizada a 1550°C por 3 horas (figura d).

Na sinterização realizada a 1600°C por tempos de 1 e 3 horas (figura 7), o tamanho dos grãos tabulares é maior na alumina B (figura 7a). Com o aumento do tempo e temperatura de sinterização, a mobilidade dos contornos de grão aumenta, aumentando a quantidade de poros aprisionados no interior dos mesmos (figura 7b). Na alumina C, observa-se que os grãos crescem mantendo a forma quase equiaxial, com a presença de poros nos contornos de grãos mesmo após 3 horas a 1600°C (figura 7d) ainda com possibilidades de densificação.

O crescimento de grãos alongados facetados é melhor observado na alumina A quando sinterizada a 1600 e 1700°C (figura 8), onde o aumento da temperatura auxilia o crescimento de grãos alongados com poros aprisionados em seu interior.

#### IV - DISCUSSÃO

Os resultados da análise química das aluminas A, B e C mostram que os principais contaminantes são Si, Ca, Mg e Fe. Estas impurezas, como já observado, interferem no processo de síntese e na microestrutura de forma distinta. Harmer (6) já havia observado crescimento de grãos anisotrópicos em aluminas com apenas 0,2% de impurezas.

No presente trabalho verificou-se que o crescimento heterogêneo de grãos tornou-se acentuado em temperaturas acima de 1550°C, ou seja acima do ponto eutético à 1545°C do sistema  $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$ . Isto confirma a tendência de formação de grãos alongados e facetados em presença de fase líquida, como observado na figura 7.

Na alumina A, com baixo teor de MgO (bem inferior à alumina B) mas com altos teores de  $SiO_2$  e CaO, houve uma predominância no crescimento de grãos alongados e facetados ( figura 8 ). Na alumina B, com altos teores de  $SiO_2$ , CaO e MgO, o crescimento de grãos deve ter sido influenciado por dois fatores concorrentes: a) o alto teor de MgO, inibindo o crescimento e o facetamento de grãos, e b) formação de uma fase líquida, contribuindo para o crescimento anormal de grãos facetados. Embora as microestruturas da figura 7 revelam que o efeito predominante na amostra B é devido a presença de fase líquida, há uma contribuição da influência do MgO que resultou numa microestrutura com crescimento menos acentuado de grãos alongados em relação a amostra A. Na alumina C, de maior pureza, a tendência a formação de grãos alongados e facetados foi bastante reduzida. Os poros são predominantemente localizados nos contornos de grão, possibilitando maior densificação.

A influência do tamanho de partículas no comporta

mento de sinterização é mais acentuado no início do processo de densificação em temperaturas inferiores a 1550°C. Nestas condições, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a velocidade de sinterização (figura 4). Com o aumento da temperatura e/ou do tempo, a influência da presença de impurezas passa predominar o comportamento de sinterização da alumina.

## V - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

1. A contaminação adquirida durante o processamento da alumina de alta pureza pode influenciar o comportamento de sinterização e, conseqüentemente, a microestrutura resultante.

2. A sinterização em presença de fase líquida favorece o crescimento anisotrópico de grãos na alumina. A fase líquida é formada principalmente por adição de SiO<sub>2</sub> e CaO.

3. Crescimento de grãos equiaxiais são favorecidos com a diminuição da fração volumétrica da fase líquida e com adição de MgO.

4. O tamanho de partículas tem maior influência nos primeiros estágios de sinterização. Quanto menor o tamanho de partículas maior é a velocidade de sinterização e menor será a temperatura onde a velocidade de densificação é máxima.

## VI - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Antonio P. Jordão /IPT/ SP, pelo fornecimento de alumina, ao Eng<sup>o</sup> Alexandre Afonso /METAL LEVE, pela sua colaboração na execução de análises microestrutu

rais e ao Dr. A. Klein/UFSC, pelas análises de dilatometria.

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hübner H., Dörre E. - Alumina Processings, Properties and Applications. Berlim, Springer - Verlag, (1984).
2. Rocha, J.C. - Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica. Rio de Janeiro, 1981.
3. Taylor, R.I.; Coad, J.P.; Hughes, A.E. - Grain boundary segregation in MgO doped  $Al_2O_3$ . J. Amer. Ceram. Soc. 59(1976) 374-5.
4. Franken, P.E.C.; Gehring, A.P. - Grain boundary analysis of MgO doped  $Al_2O_3$ . J. Mater. Sci. 16(1981) 384-338.
5. Li, W.C.; Kingery, W.D. - Solute Segregation at Grain Boundaries in Polycrystalline  $Al_2O_3$ . In: Kingery, W.D. (ed) - Advances in Ceramics V.10: Structure and Properties of MgO and  $Al_2O_3$  Ceramics. Columbus, Ohio, The Am. Ceram. Soc., 1984 p.744-65.
6. Harmer, M.P. - Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing. In: referência 5. p.679-96.
7. Kaysser, W.A; Sprissler, M; Handwerker, C.A.; Blendell J. E. - Effect of a Liquid Phase on the morphology of grain growth in Alumina. J. Amer. Ceram. Soc. 70(1987) 339-43.
8. Kingery, W.D.; Bowen, H.K; Uhlmann, D.R. - Introduction to Ceramics. New York, Willey, (1976).
9. Levin, E.M.; Robbins, C.R.; Me Murdie, H.F. - Phase Diagrams for Ceramists. In: Resser, M.K. (ed) - Supplement of Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1969 fig. 2493.
10. Rasmussen J.J.; Kingery W.D. - Effect of dopants on the defect Structure of Single - Crystal Aluminium Oxide. J. Amer. Ceram. Soc. 53(1970) 436-440.
11. Davis, S.D. - Nomography and Empirical Equations. New York, Reinhold P. Corp, 1955.

TABELA I - ETAPAS DO CONDICIONAMENTO DOS PÓS PARA A COMPACTAÇÃO

OPERAÇÃO	EQUIPAMENTOS	CONDIÇÕES OPERAÇÃO
HOMOGENEIZAÇÃO	Moinhos de bolas pote : alta alumina diâmetro : 12cm volume : 1,5cm <sup>3</sup> seixos : cilíndricos de alta alumina, comprimento médio : 1,1cm	tempo : 60min. água deionizada 50% em peso em relação a massa de óxido. proporção em peso, seixos: massa = 1:1
SECAGEM	Estufa com circulação forçada de ar	temperatura : 130°C tempo : 150 minutos
DESAGREGAÇÃO	Moinhos de bolas pote : alta alumina diâmetro : 12cm volume : 1,5 cm <sup>3</sup> seixos : cilíndricos de alta alumina, comprimento de 1,1cm	tempo : 180min. aditivo : 0,1% de etanol. proporção em peso, seixos: massa = 10:1

TABELA II - TEOR DE IMPUREZAS DAS AMOSTRAS A, B E C APÓS MOAGEM

AMOSTRA	ALUMINA PURIFICADA	ALUMINA A	ALUMINA B	ALUMINA C
ELEMENTO	Teor (ppm)	Teor (ppm)	Teor (ppm)	Teor (ppm)
Si	50	2900	5100	150
Mg	< 10	250	2500	70
Ca	250	900	3300	500
Fe	200	200	830	350
Ni	< 10 ND*	< 10 ND	< 10 ND	< 10 ND
Cr	< 10 ND	< 10 ND	< 10 ND	< 10 ND
Cd	< 0,5 ND	< 0,5 ND	< 0,5 ND	< 0,5 ND
Ti	< 50	< 50	< 50	< 50
Na	< 50	50	50	70
Mn	20	8	18	40
Pb	0,5	< 1	5	1
Sn	< 2	< 1	< 1	2
Bi	< 0,2 ND	< 0,2 ND	< 0,2 ND	< 0,2 ND
V	40	50	35	30
Cu	< 0,5	< 2	20	10
Sb	< 2	< 5	< 5	< 5
Zn	< 20	< 10	75	< 20

(\*) NÃO DETETADO.

TABELA III - DENSIDADE (D) E DENSIDADE RELATIVA (DR) DAS AMOSTRAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO.

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO		ALUMINA A		ALUMINA B		ALUMINA C	
Temperatura (°C)	Tempo (horas)	D (g.cm <sup>-3</sup> )	DR (%)	D (g.cm <sup>-3</sup> )	DR (%)	D (g.cm <sup>-3</sup> )	DR (%)
1500	3	3,503 ± 0,004	88,3 ± 0,1	3,80 ± 0,01	95,7 ± 0,3	3,77 ± 0,02	95,1 ± 0,5
	5	-	-	-	-	3,81 ± 0,01	96,0 ± 0,4
1550	3	3,79 ± 0,1	95,5 ± 0,2	3,78 ± 0,02	95,4 ± 0,2	3,83 ± 0,01	96,5 ± 0,2
1600	1	3,80 ± 0,01	95,8 ± 0,3	3,80 ± 0,01	95,6 ± 0,2	3,87 ± 0,006	97,4 ± 0,2
	3	3,84 ± 0,01	96,7 ± 0,3	3,79 ± 0,02	95,6 ± 0,5	3,85 ± 0,01	97,1 ± 0,2
1700	1	3,82 ± 0,01	96,3 ± 0,2	-	-	-	-
	3	3,79 ± 0,03	95,5 ± 1,01	-	-	-	-

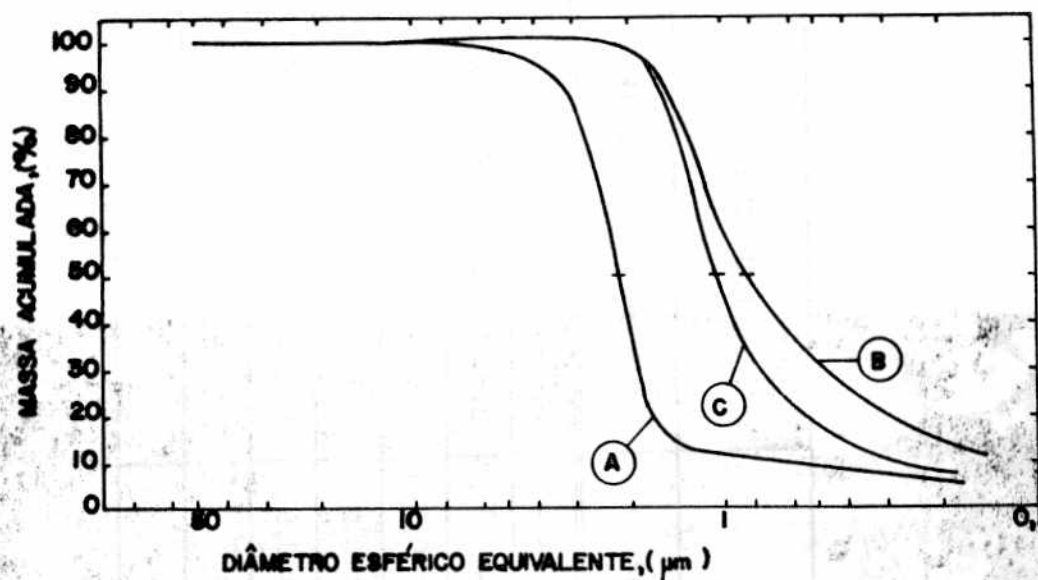


FIGURA 1. CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PÓS DAS ALUMINAS A, B e C.

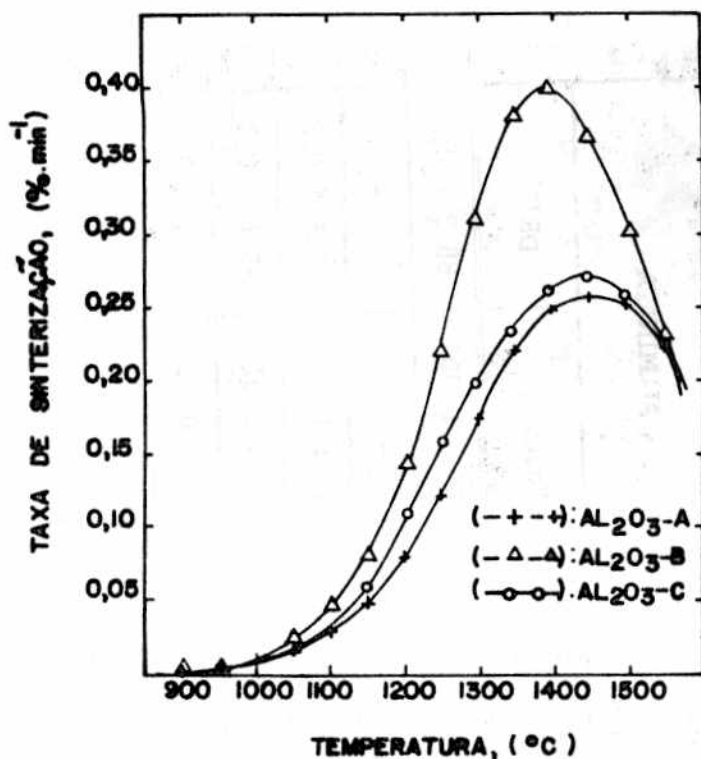
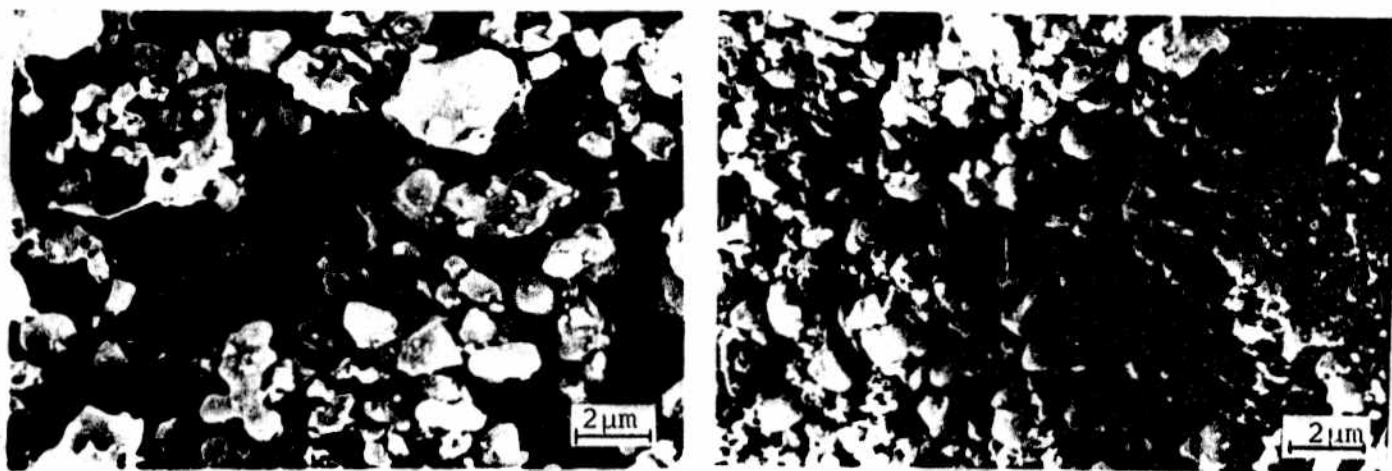
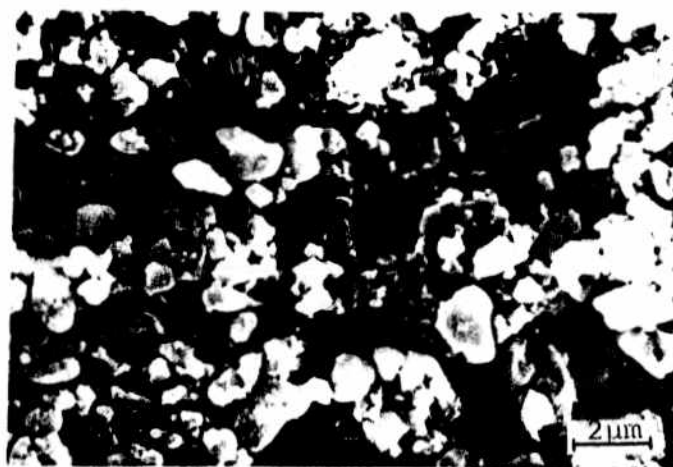


FIGURA 4. TAXA DE SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS A, B, e C, COM VELOCIDADE DE AQUECIMENTO 10°C/MINUTO.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 2. Micrografias referentes as amostras de aluminas (a)A, (b)B, (c)C.

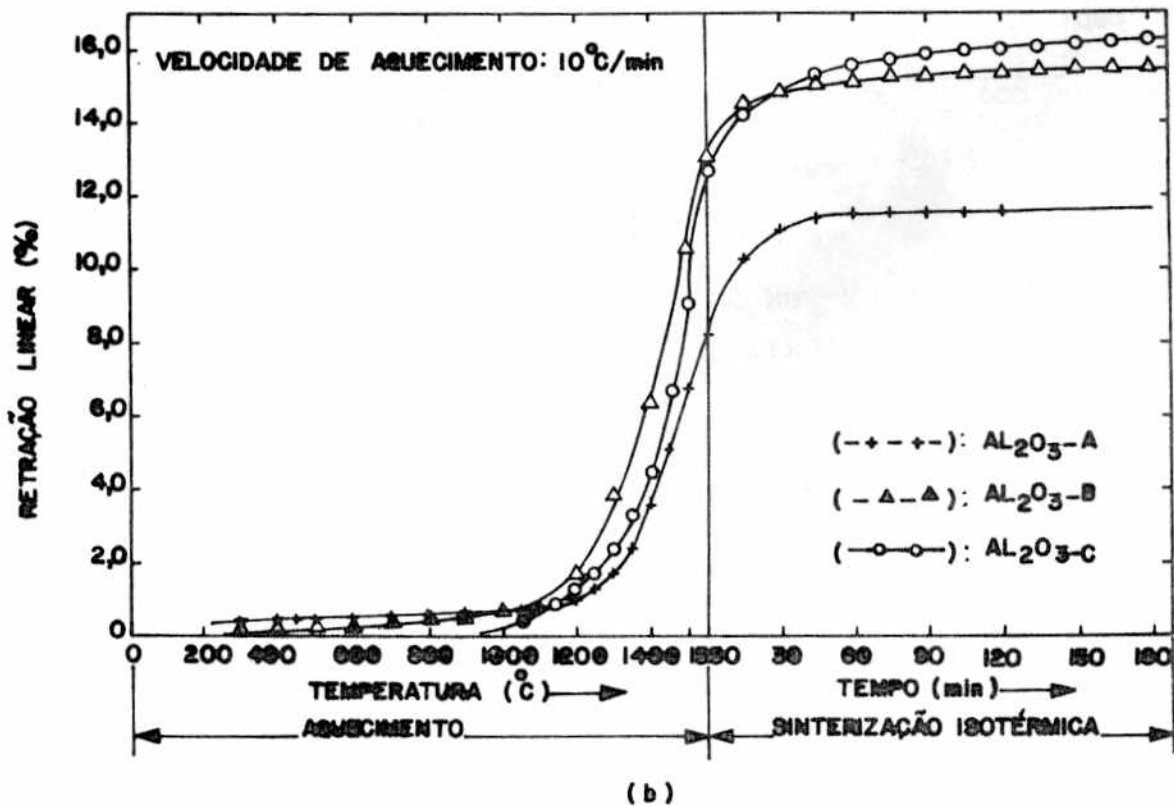
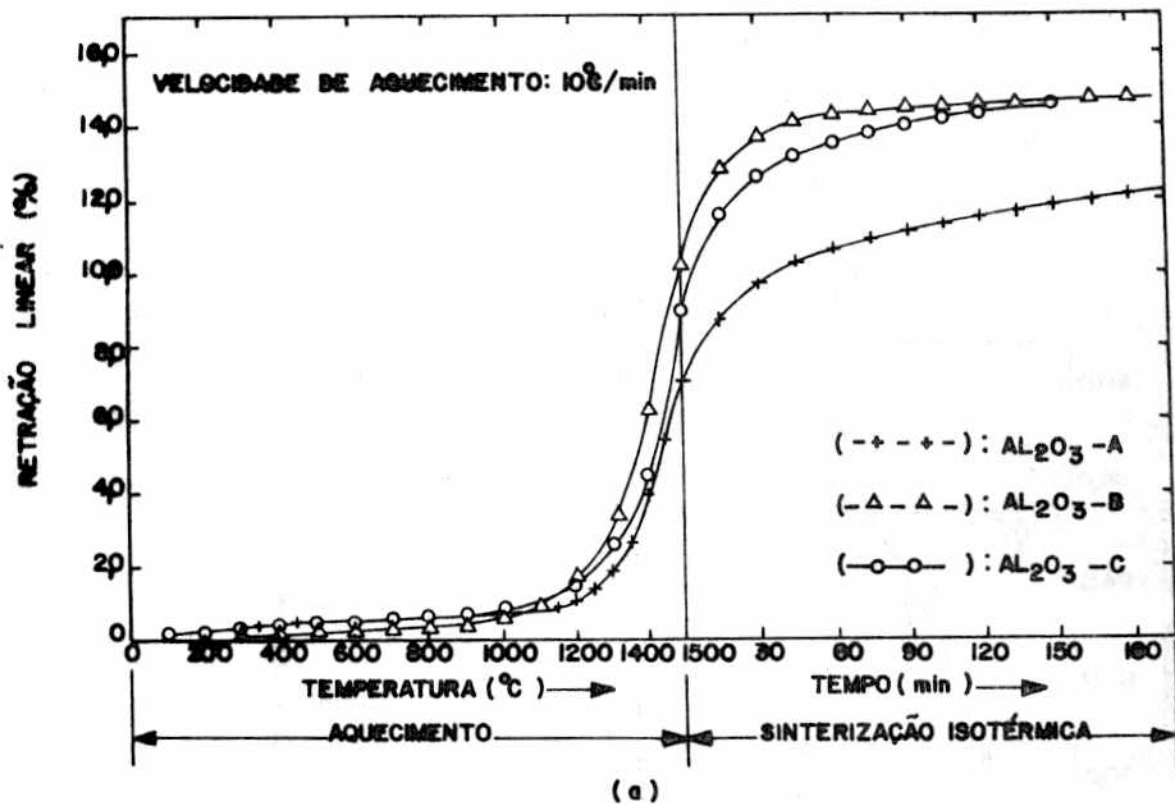


FIGURA 3 - RETRAÇÃO LINEAR BA ALUMINA DURANTE O AQUECIMENTO A UMA VELOCIDADE DE  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  E DURANTE SINTERIZAÇÃO ISOTÉRMICA (a)  $1500^{\circ}\text{C}$ , (b)  $1550^{\circ}\text{C}$ .

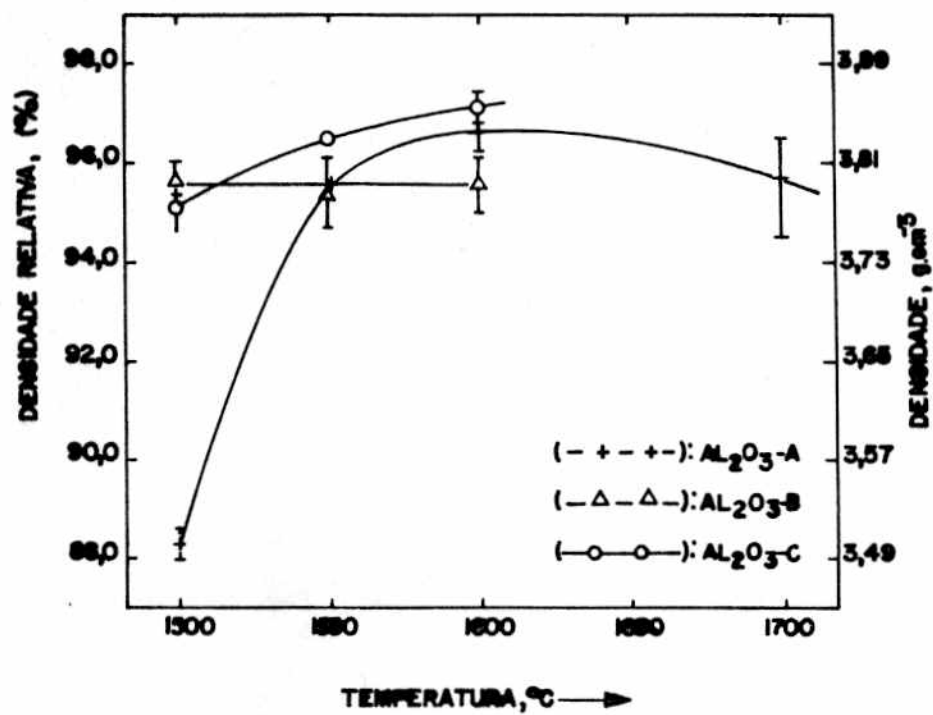
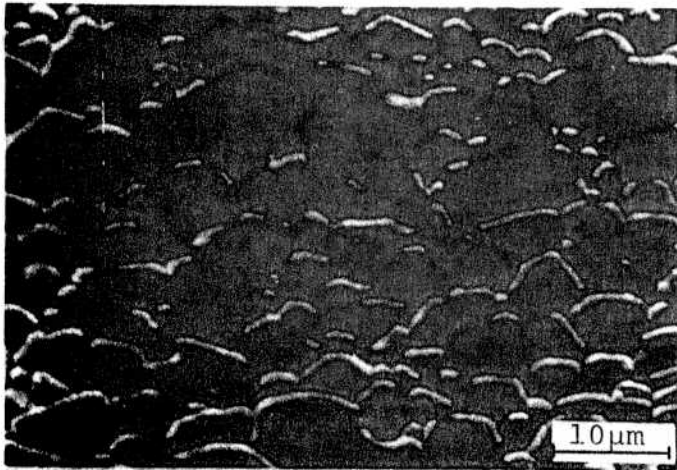
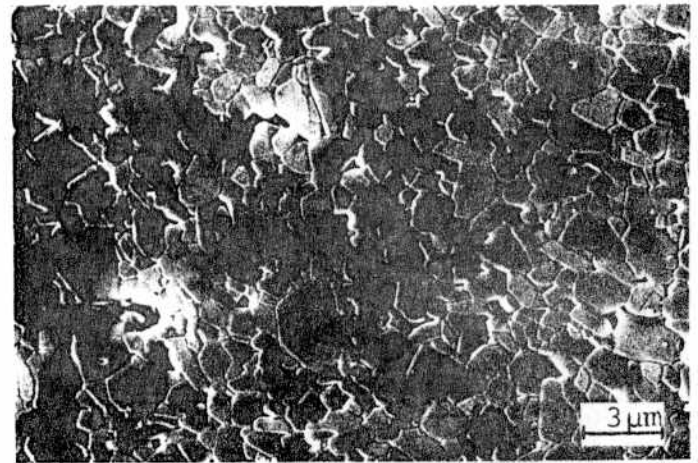


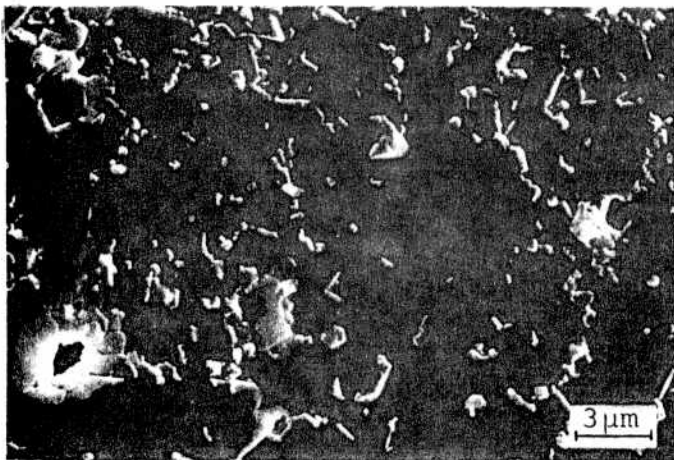
FIGURA 5. DENSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.  
TEMPO DE SINTERIZAÇÃO : 3 HORAS.



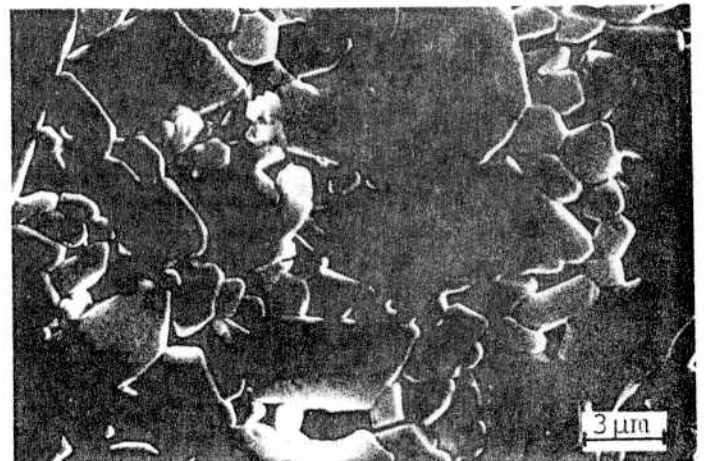
(a)



(b)

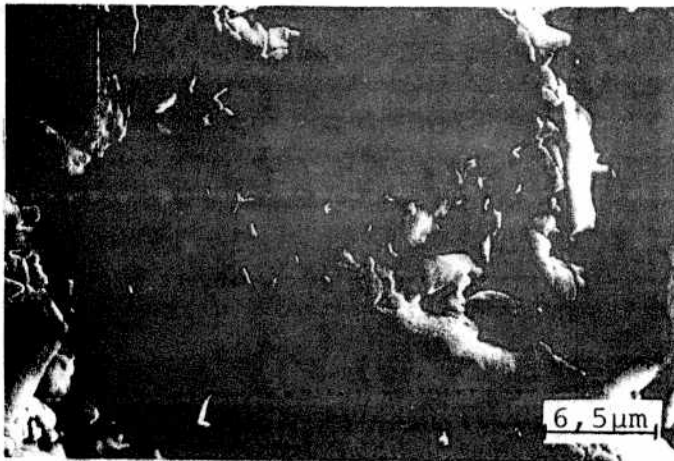


(c)

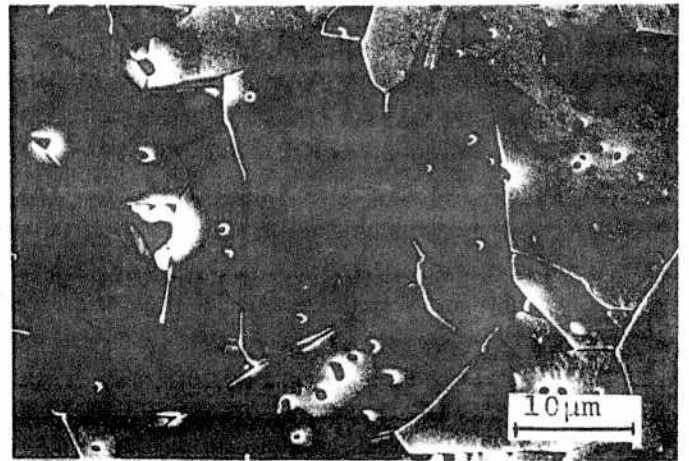


(d)

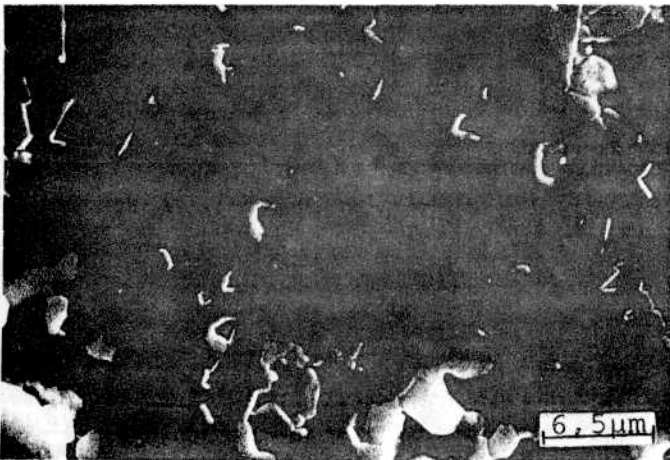
FIGURA 6. Micrografias das amostras A(a), C(b) e B(c) após sinterização por 3 horas à 1500°C; (d) alumina B sinterizada à 1550°C por 3 horas. Ataque térmico à 1350°C por 15 minutos.



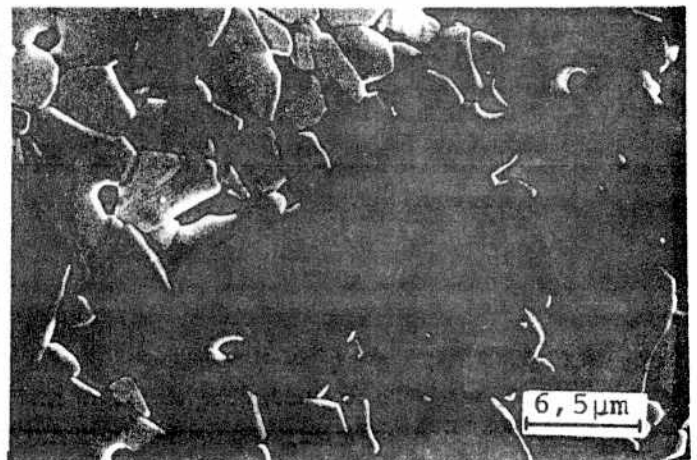
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 7. Micrografias das amostras B e C sinterizadas à 1600°C. (a) e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B, tempo de sinterização 1 e 3 horas, respectivamente; (c) e (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, tempo de sinterização 1 e 3 horas, respectivamente.

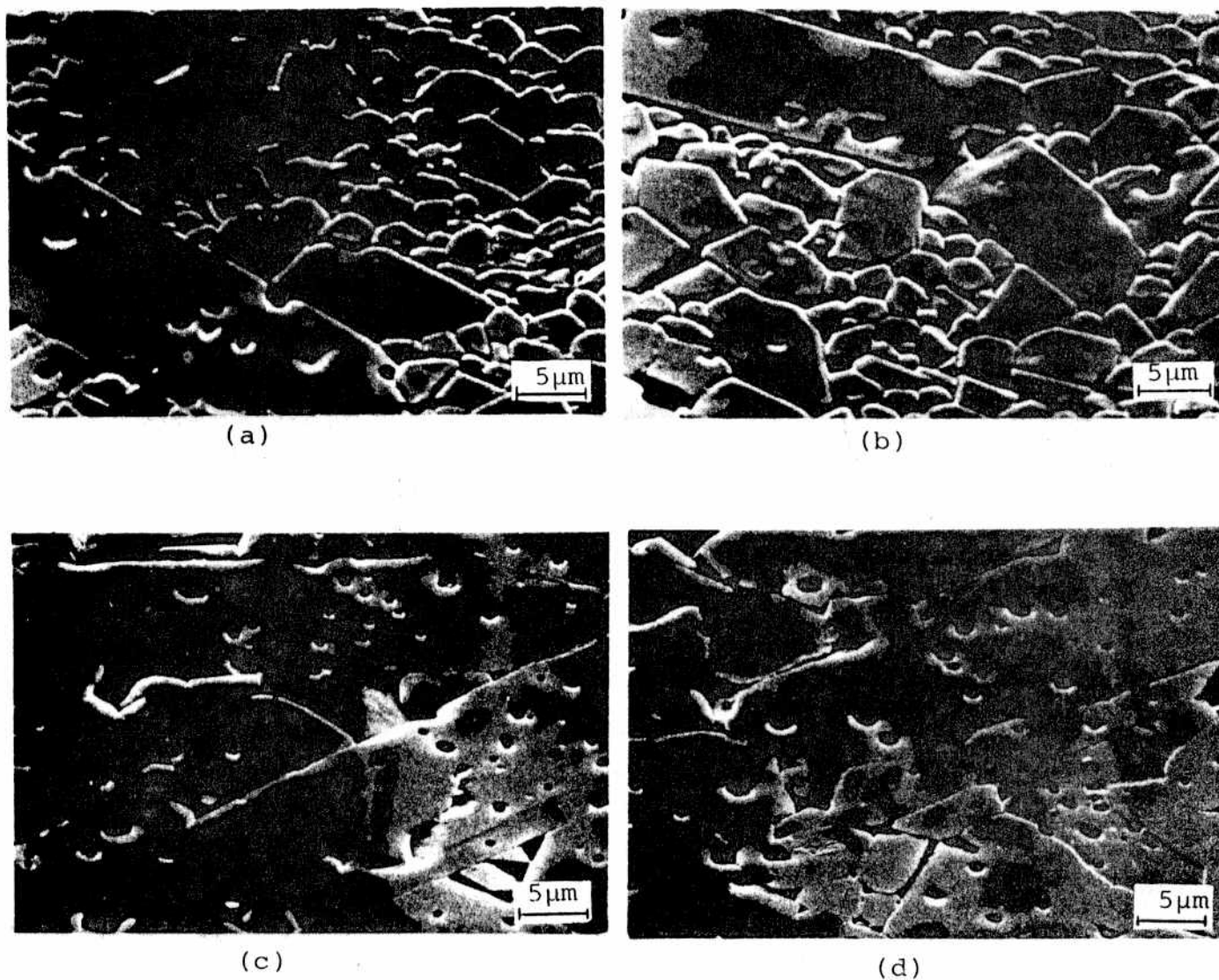


FIGURA 8. Micrografias da amostra A após sinterização: (a) 1600°C/1 hora, (d) 1600°C/3 horas; (c) 1700°C/1 hora, (d) 1700°C/3 horas. Ataque térmico à 1350°C por 15 minutos.