

# “INFLUÊNCIA DO TEOR DE GADOLÍNIA NA SINTERABILIDADE DE COMPONENTES DO SISTEMA ALUMINA-GADOLÍNIA.”

Ricardo Gonçalves Gomide\* e José Carlos Bressiani\*\*

\*Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo  
Rodovia Sorocaba-Iperó, km 12,5, Iperó, S.P., Brasil  
e-mail: [4143@ctmsp.mar.mil.br](mailto:4143@ctmsp.mar.mil.br)

\*\* Laboratório de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN  
Travessa R, nº 400, Cidade Universitária, São Paulo, S.P., Brasil  
e-mail [jbressia@net.ipen.br](mailto:jbressia@net.ipen.br)

## RESUMO

Os componentes cerâmicos pertencentes ao sistema alumina-gadolínia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) são de grande interesse à indústria nuclear devido às propriedades absorvedoras da gadolínia associar-se às características de inércia neutrônica e estabilidade mecânica e química da alumina como matriz cerâmica. No processamento cerâmico dos corpos de prova, as massas de compactação foram obtidas pela técnica de secagem por atomização a  $350^\circ\text{C}$ , devido à elevada homogeneidade física e química obtida por este método. A compactação dos corpos de prova foi realizada a 200MPa em uma prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante. A temperatura de sinterização e o teor de gadolínia foram variados para análise das influências nos produtos finais. Os corpos de prova foram caracterizados quanto à densidade, porosidade aberta e fechada, fases presentes e tamanho médio de grão. Os resultados experimentais revelaram a presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{GdAlO}_3$  nos componentes sinterizados e que a  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  inibe a densificação do sistema cerâmico estudado quando adicionada até 6,6% mol.

**Palavras Chaves:** alumina, gadolínia, aluminato de gadolínio, sinterização, densificação.

## I. INTRODUÇÃO

Os componentes cerâmicos do sistema alumina-gadolínia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) são de grande interesse à indústria nuclear devido às propriedades absorvedoras da gadolínia associar-se às características de inércia neutrônica e estabilidade mecânica e química da alumina como matriz cerâmica. Desenvolvimentos indicam que este sistema pode também ser utilizado como aditivo de sinterização, devido ao baixo ponto de fusão de seu eutético,  $1720^\circ\text{C}$ , possibilitando a sinterização com fase líquida de componentes a base de SiC.<sup>[1,2]</sup>

O sistema cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  têm sido estudado por alguns pesquisadores como Alfred e White, Schneider e colaboradores, Budnikov e pesquisadores russos e por M Mizuno, onde versões sucessivamente mais elaboradas de diagramas de fases foram apresentadas<sup>[3,4]</sup>.

De acordo com os trabalhos desenvolvidos por M Mizuno<sup>[3]</sup>, o diagrama de equilíbrio de fases proposto na Fig. 1 registra um eutético a  $1720^\circ\text{C}$  e 25% em mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , um segundo eutético a  $1930^\circ\text{C}$  e 74 mol% de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e uma terceira reação eutética intermediária a ambas a  $1920^\circ\text{C}$  e 65 mol% de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

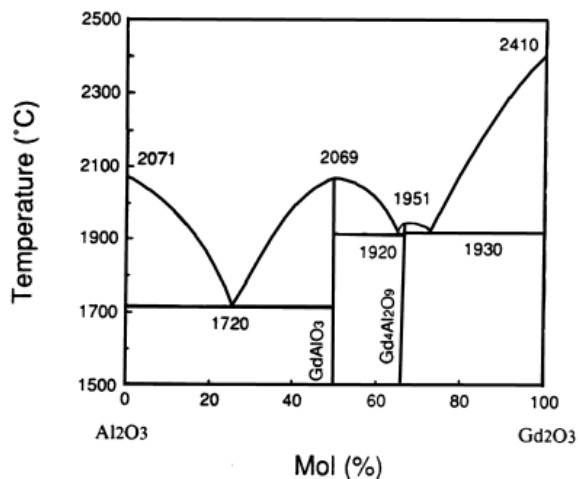


Figura 1 – Diagrama de Equilíbrio de Fases Proposto por Mizuno<sup>[3]</sup>.

O ponto de fusão do composto  $\text{GdAlO}_3$  é registrado como aproximadamente  $2069^\circ\text{C}$ . O terceiro eutético é dado por: Líquido  $\Leftrightarrow \text{GdAlO}_3 + \text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , sendo o composto  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  equivalente estequiometricamente ao indicado por Budnikov como  $2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

## II. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência microestrutural do teor de gadolínia adicionado à alumina, quando o sistema cerâmico é submetido ao processamento cerâmico convencional. Para isso as massas de compactação foram obtidas pelo método de secagem por atomização, também conhecido como "Spray Dry", seguido de compactação unidirecional de ação simples com matriz fluante e sinterização sem pressão, ao ar, a temperaturas de  $1380$  à  $1680^\circ\text{C}$ .

A análise do teor de gadolínia nas misturas foi realizada utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X; a análise das fases presentes nos corpos densos foi realizada pela técnica de difração de raios X e a sua influência microestrutural foi realizada tendo-se como parâmetros de avaliação a densidade, porosidade total, fechada e aberta, o tamanho médio dos grãos e morfologia de grãos e poros por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## III. MATERIAIS E MÉTODOS

No processamento cerâmico adotado, Fig. 2, para preparação dos corpos de prova do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  utilizou-se pós de alumina do tipo A1000 SG, adquirido junto à empresa americana ALCOA Industrial Chemicals Co., e pó de gadolínia do tipo G-0125, adquirido junto à empresa alemã SIGMA Aldrich Chemie GmbH, que foram submetidos às etapas de processamento: (1) preparação das barbotinas em moinho de bolas com bolas e revestimento de alta alumina, (2) obtenção das massas de compactação por secagem por atomização ("Spray Dry"), (3) compactação unidirecional de ação simples e matriz fluante e (4) sinterização sem pressão, ao ar.

O pó de alumina utilizado no processamento apresenta tamanho médio de partícula de  $0,64\mu\text{m}$  e área de superfície específica de  $9,79\text{m}^2/\text{g}$  e o pó de gadolínia utilizado apresenta um tamanho médio de  $2,65\mu\text{m}$  e área de superfície específica de  $4,05\text{m}^2/\text{g}$ .

Os materiais obtidos pelo processamento acima, apresentaram sete composições distintas: alumina sem adições e alumina com adição de 0,3% mol, 0,9% mol, 2,1% mol, 3,0% mol, 4,7% mol e 6,6% mol de gadolínia e o diagrama de bloco representativo do processo utilizado encontra-se na Fig. 2.

Os componentes da barbotina, destinada à secagem por atomização, foram misturados e moídos em moinho de bolas com bolas e revestimento interno de alta alumina por seis horas. A secagem por atomização foi realizada a  $350^\circ\text{C}$ .

A compactação foi realizada em uma prensa hidráulica de ação simples e matriz móvel em diferentes pressões (98, 147, 196, 223, 294 343 e

392MPa) e as sinterizações foram realizadas ao ar, em temperaturas de 1380, 1480, 1580 e 1680°C por 90 minutos, com dois patamares intermediários para retirada de umidade (150°C, 30 min.) e retirada do aglomerante orgânico (450°C, 30 min.).

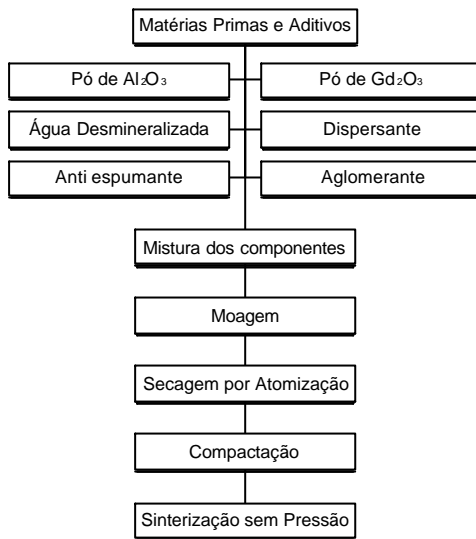


Figura 2 - Diagrama de Bloco Representativo do Processo Utilizado.

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As massas de compactação obtidas apresentaram uma escoabilidade média de 0,214g/s e uma densidade solta média de 0,856g/cm<sup>3</sup>, decorrentes da presença de aglomerados esféricos dotados de tamanho médio de 87µm.

O teor de gadolína presente, determinado pelo teor de gadolínio nas massas de compactação, não apresentou desvios significativos em relação aos valores adicionados às massas de compactação durante sua preparação, conforme pode ser observado na TAB. 1.

TABELA 1 – Teor de Gadolína nas Massas de Compactação.

TEOR DE GADOLÍNIA PREVISTO (% EM PESO)	TEOR DE GADOLÍNIA DETERMINADO (% EM PESO)
0,0	0,1
1,0	1,1
3,0	3,1
5,0	5,1
7,0	7,0
10,0	10,1
15,0	15,0
20,0	20,1

As densidades obtidas na compactação dos corpos de prova de alumina pura, utilizados como referência, variaram de 2,23 a 2,35g/cm<sup>3</sup> para todas as massas de compactação, correspondendo a uma densidade relativa de 56,2 à 59,3% da densidade teórica, considerado pouco sensível se comparado à variação de pressão adotada no experimento (de 98 à 392MPa), como pode-se observar na Fig. 3.

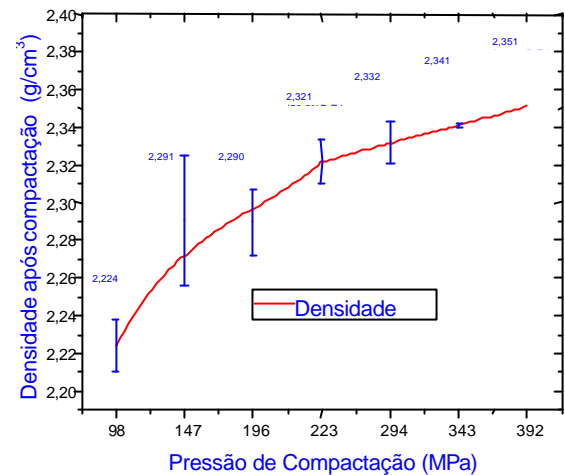


Figura 3 – Densidade dos Corpos de Prova Após a Compactação em Função da Pressão Aplicada.

A Fig. 4 apresenta as densidades resultantes da compactação dos corpos de prova de alumina-gadolína utilizando-se uma pressão de 150MPa e evidencia a diminuição desta característica com o acréscimo do teor de gadolína adicionado às massas de compactação. Atribuiu-se a diminuição das densidades dos corpos de prova à presença do pó de gadolína, devido às características de massa específica aparente, escoabilidade e teores de umidade e aglomerante das massas de compactação se encontrarem dentro de uma faixa estreita de variação.

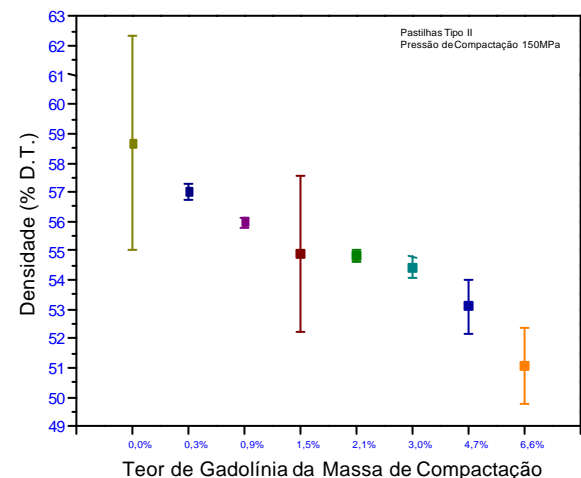


Figura 4 - Densidade dos Corpos de Prova de Alumina-Gadolína, Compactados a 150MPa, em Função do Teor de Gadolína.

Da Fig. 5, que apresenta as os valores de densidades após a sinterização obtidos pelo método hidrostático, observa-se uma diminuição da densidade dos corpos de prova proporcionalmente ao acréscimo do teor de gadolínia. Os dados evidenciam que o gadolínio atuou como inibidor do processo de densificação do sistema cerâmico estudado.

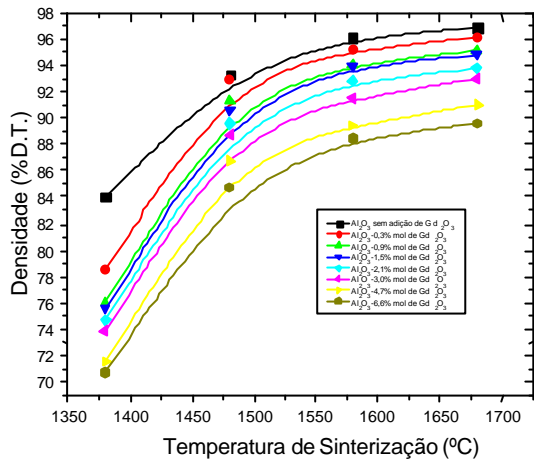


Figura 5 – Densidade dos Corpos de Prova em Função do Teor de Gadolínia e da Temperatura de Sinterização.

Os corpos sinterizados foram caracterizados por difração de raios X para observação das fases presentes, onde constatou-se a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlGdO<sub>3</sub> e a inexistência da fase gadolínia.

A análise quantitativa dos tamanhos de grãos revelou um diâmetro médio equivalente entre 12 e 13µm, não evidenciando qualquer influência do aluminato de gadolínio.

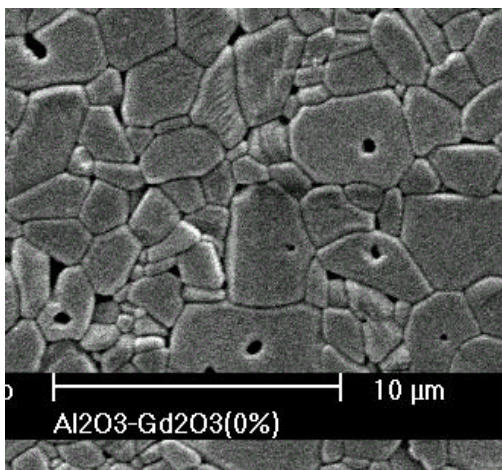


Figura 6 – Micrografia Eletrônica de Varredura, 3200x, da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sem Adição de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sinterizada a 1580°C por 90 Minutos, ao Ar.

As micrografias da Fig. 6 e da Fig. 7 apresentam as imagens, obtidas por microscopia

eletrônica de varredura, dos corpos sinterizados para as composições extremas do experimento: alumina pura e alumina dopada com 6,6% mol, respectivamente. As imagens revelam a presença de poros internamente aos grãos, indicando a ocorrência de uma cristalização secundária e conseqüente diminuição da taxa de densificação. [5,6]

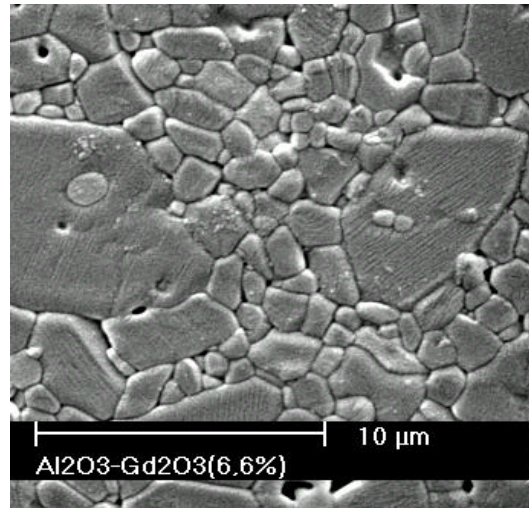


Figura 7 – Micrografia Eletrônica de Varredura, 3200x, da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 6,6% mol de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A análise da porosidade fechada, Fig. 8, e aberta, Fig. 9, determinadas pelo método hidrostático, revelou que ambas apresentam aumento em suas frações volumétricas com o acréscimo do teor de gadolínia e que estas atingem um valor estável a temperaturas entre 1580°C e 1680°C.

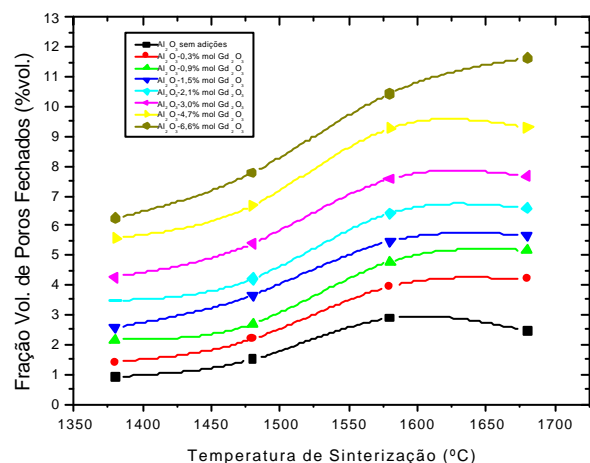


Figura 8 – Variação da Fração Volumétrica de Poros Fechados em Função do Teor de Gadolínia e da Temperatura de Sinterização.

A análise da porosidade total revelou uma densidade de 65% da densidade teórica (%D.T.) para

os corpos contendo 6,6% mol de  $Gd_2O_3$  sinterizados a  $1380^\circ C$  e 80%D.T. para o mesmo teor, sinterizados a  $1580^\circ C$ . Estes dados podem ser comparados aos valores obtidos para o mesmo pó de alumina sem adições de  $Gd_2O_3$ , onde encontrou-se 73 e 95%D.T, respectivamente.

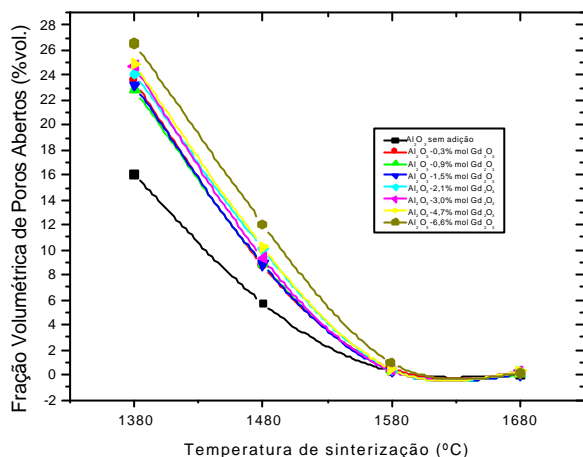


Figura 9 – Variação da Fração Volumétrica de Poros Abertos em Função do Teor de Gadolínio e da Temperatura de Sinterização

## V. CONCLUSÕES

O processo de secagem por atomização demonstrou-se reprodutível quanto às características físicas das massas de compactação obtidas e apresentou desvios de composição química não significativos para o processamento de pós mistos.

As características físicas dos pós de alumina e gadolínio utilizados resultaram em um baixo fator de empacotamento de partículas durante a compactação, acarretando uma diminuição das densidades dos compactados com a elevação do teor de gadolínio nas massas de compactação.

O gadolínio, ou o aluminato de gadolínio ( $GdAlO_3$ ), tendo como precursor seu óxido ( $Gd_2O_3$ ) atua como inibidor dos fenômenos envolvidos na densificação durante o processo de sinterização.

Não observou-se indícios da influência do gadolínio, ou do aluminato de gadolínio ( $GdAlO_3$ ), no tamanho médio de grão dos corpos de prova.

Não observou-se indícios de que temperaturas superiores a  $1580^\circ C$  ou períodos prolongados de sinterização promovam densificações significativamente superiores às observadas para os pós utilizados.

## VI. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo por possibilitar a realização da presente pesquisa. O autor agradece ao co-autor pela orientação técnica e aos profissionais

Selma Luiza Silva, Elcio Camargo e Florinda Vieira pelo suporte técnico e analítico.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] The European Nuclear Conference, Transaction of American Nuclear Society, may, 1979, vol. 31;
- [2] Handbook of Chemistry and Physics, 46<sup>th</sup> Edition, The Chemical Rubber Co., Ohio, EUA (1965-1966), p. B111.
- [3] Lester Goldstein and Alfred A. Strasser, Nuclear Technology, vol. 6, mar 1983;
- [4] M. Mizuno, Journal Jpn. Ceram. Soc., 85, 1977;
- [5] W.D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, EUA (1975), p. 489 a 491.
- [6] ASM International, Ceramica Materials Handbook, Vol. 4, 1991.

## ABSTRACT

The alumina-gadolinia ( $Al_2O_3-Gd_2O_3$ ) system is of interest to the nuclear industry due to the absorption properties of gadolinia and to the inertness of alumina, chemically and neutronicly, as a ceramic matrix. In the powder processing, the spray dry method was used, at drying temperatures of about  $350^\circ C$ , because this method produces high homogeneity in the components. The compacting of the samples was done in a simple action with a flowing tool unidirectional press with 200MPa. The sintering temperature and the gadolinia content were varied to analyse their influences in the process. The density, phases, porosity, and grain size of the samples were characterised. The experimental results revealed that only the  $Al_2O_3$  and  $AlGdO_3$  phases were present. The gadolinium is a sintering inhibitor in this kind of material when 6,6% mol of  $Gd_2O_3$  is added.

**Keywords:** burnable poison, alumina-gadolinia, processing, and densification.