

## EFEITO DE ADITIVOS NA TRANSLUCIDEZ DA ALUMINA.

LUIS A. GENOVA, JOSÉ C. BRESSIANI, ANA H.A. BRESSIANI

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
CEP 05499 - São Paulo - SP - BRASIL

### RESUMO

Tubos de alumina policristalina translúcida são utilizados como encapsulantes de lâmpadas de vapor de sódio, instaladas em aeroportos, rodovias, estádios, etc., que conferem ao ambiente, alta luminosidade com baixo consumo de energia. Além da translucidez, o material deve apresentar microestrutura tal, que lhe confira propriedades mecânicas adequadas à aplicação, particularmente resistência ao choque térmico. Visando a obtenção de alumina translúcida, estudou-se o efeito da adição de pequenas quantidades de MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, combinados ou em separado, a diversas aluminas comerciais de elevada pureza. Corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, e sinterizados a 1815°C, por duas horas, sob vácuo de 10<sup>-5</sup> Torr., sendo então caracterizados quanto a microestrutura e transmitância. Constatou-se a larga influência destes aditivos na translucidez da alumina.

### EFFECT OF ADDITIVES ON TRANSLUCENT ALUMINA

#### ABSTRACT

Translucent polycrystalline alumina tubes are employed as envelope in high pressure sodium lamp, which are used in airports, highways, sports stadium, etc., yielding high luminosity with low energy loss. Besides translucency, this material must have a controlled microstructure in order to give adequate mechanical properties during use. With the objective of producing translucent alumina, the effect of small additions of MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, either together or separately, to several types of high purity commercial aluminas, has been studied. Samples were uniaxially pressed and sintered at 1815°C for 2 hours, under vacuum of 10<sup>-5</sup> Torr., and the microstructure as well as the transmittance characterized. It was observed that the additives had a marked influence on the translucency of alumina.

## INTRODUÇÃO

Corpos translúcidos de alumina policristalina são utilizados como encapsulantes de lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão, substratos para aplicação em comunicação de satélites, etc.. Além de boa translucidez, o material deve apresentar considerável resistência mecânica, ao choque térmico e ao ataque químico, particularmente quando utilizado na confecção de lâmpadas.

Requisitos necessários para a obtenção de alta translucidez em alumina policristalina são a completa eliminação de poros e a ausência de segunda fase, que seriam obstáculos à passagem de luz<sup>1</sup>. O segundo requisito é facilmente cumprido, partindo-se de pós de altíssima pureza, encontrados comercialmente, enquanto que a completa eliminação de poros envolve, além de adequadas condições de sinterização e características físicas do pó (reatividade, tamanho de partículas, etc.), medidas que promovam a inibição do crescimento anormal de grãos, fenômeno típico em alumina.

Estudos de Coble<sup>2</sup> demonstram que a atmosfera de sinterização é determinante na completa densificação da alumina, sendo que a eliminação total de poros se dá apenas sob alto vácuo ou atmosfera de hidrogênio, gás que apresenta maior difusividade pela rede do material. Quanto às demais condições de sinterização para se atingir corpos de alumina translúcidos, são reportadas temperaturas em torno de 1800°C por tempos que variam de 2 a 10 horas.

Adição de pequenas quantidades de MgO (300 ppm), é amplamente conhecida como a maneira mais eficaz de se inibir o crescimento anormal de grãos na alumina. Além deste óxido, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO são apresentados como aditivos que melhoram a translucidez da alumina policristalina<sup>3-7</sup>, sendo no entanto o último não recomendado por comprometer a resistência ao ataque químico do material. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuem a temperatura de densificação da alumina, formando segunda fase nos contornos de grãos, que não é prejudicial à translucidez por possuir índice de refração muito próximo ao da alumina<sup>8</sup>.

Os valores de transmitância podem ser obtidos de duas formas: transmitância em linha, onde é medida a fração do feixe incidente que atravessa a amostra sem sofrer espalhamento, e transmitância total, quando são detectados todos os feixes que atravessam a amostra, com e sem espalhamento. Valores típicos para amostras de alumina translúcida com 0,5 mm de espessura, polidas nas duas superfícies, são, para o comprimento de onda de 600 nm, 30% de transmitância em linha e 94% de transmitância total<sup>4,5</sup>. Estes valores são fortemente dependentes do tamanho médio de grãos, já que os contornos perturbam a trajetória do feixe, de modo que corpos com tamanho de grãos maiores (e portanto, menos contornos) apresentam maior transmitância. No entanto, como há um comprometimento das propriedades mecânicas, os grãos não devem ser excessivamente grandes, de modo a inviabilizar a aplicação do material. Corpos com tamanho médio de grãos de 40µm são indicados na literatura<sup>9</sup> como adequados à aplicação em lâmpadas de vapor de sódio, apresentando, além de boas propriedades mecânicas, transmitância próxima aos valores citados acima.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para se estudar o efeito da adição de MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na microestrutura e translucidez da alumina, partiu-se de 5 diferentes pós comerciais (Baikalox CR-6 e BaikaloX CR-10 da Baikowski Chimie, AKS-3000 e AKS-3030 da Sumitomo Chemical Co., e A-6 da UGINE Kuhlmann). A alumina CR-6, estes óxidos foram adicionados em separado e nas várias combinações possíveis, sempre com o MgO na proporção de 500 ppm e os demais na de 300 ppm. Com as demais aluminas, foram produzidas algumas das composições como citado acima.

As misturas foram feitas em solução aquosa, por agitação mecânica e ultra-som, passando posteriormente pelo processo de "freeze-drying", de modo a se garantir sua homogeneidade. O MgO foi adicionado à suspensão da alumina por meio do respectivo sulfato, grau analítico (Merck), enquanto os óxidos de lantânio e ítrio utilizados, foram obtidos no próprio pen (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 99,9% e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 97% de pureza) e adicionados através da dissolução dos mesmos em ácido nítrico. Após a secagem por "freeze-drying", os pós foram compactados uniaxialmente a 150 MPa, na forma de pastilhas de diâmetro 12 mm., que atingiram densidade a verde de 50±2 % da densidade teórica. Estas pastilhas foram tratadas termicamente a 900°C por uma hora ao ar, para eliminação de possíveis matérias orgânicas, e então sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio (Wild-Barfield) sob vácuo de aproximadamente 10<sup>-5</sup> Torr, a 1815°C por 120 minutos, com patamar intermediário a 1580°C por 90 minutos. A velocidade de aquecimento foi de aproximadamente 20°C/min., sendo a temperatura controlada com termopar tungstênio/tungstênio-rênio (W/W26Re). Os corpos de prova obtidos foram caracterizados quanto a densidade aparente, e posteriormente retificados e polidos nas duas faces até atingirem espessura de 0,5 mm, para medida da transmitância em linha em espectrofotômetro. Para análise microestrutural por MEV, os corpos foram então atacados termicamente (1600°C por meia hora em vácuo de 10<sup>-5</sup> atm.), e recobertos com ouro.

## DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Na tabela I são apresentados os teores dos principais elementos encontrados nos pós de alumina, por espectrografia semi-quantitativa. Observa-se que são pós extremamente puros, sendo a AKS-3000 e AKS-3030 dopadas propositalmente com MgO. Nesta tabela são apresentados também, os valores de área específica (método de B.E.T.) e tamanho médio de partículas (D<sub>50w</sub>) obtidos por sedígrafo. Na figura 1 têm-se as micrografias das aluminas CR-6 e CR-10, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, onde pode-se observar, além do tamanho, as formas arredondadas e a homogeneidade dos pós.

Tabela I - Análise química (em ppm), área específica (m<sup>2</sup>/g) e diâmetro médio (µm) das aluminas estudadas.

elemento	CR-6	CR-10	AKS-3000	AKS-3030	A-6
Si	20	20	<20	30	30
Mg	10	<10	500	500	20
Na	<50	<50	<50	<50	<50
Ca	20	<20	20	20	<20
B.E.T.	6,6	6,8	4,8	5,2	6,8
D <sub>50</sub> × (µm)	0,55	0,50	0,74	0,57	0,50

As pastilhas sinterizadas a 1815°C, foram retificadas com rebolo de diamante de 45 µm, e polidas em pasta de diamante de até 1 µm, de modo a atingirem espessura de 0,5<sup>±</sup>0,02 mm. As medidas de transmitância em linha, na região da luz visível foram feitas em espectrofotômetro de duplo feixe Cary 17D. Na tabela II são mostrados os valores de transmitância em linha (em %) no comprimento de onda de 600 nm. Na figura 2 pode-se ter uma avaliação visual da translucidez das amostras, e na figura 3 são apresentados os espectros de transmitância, na região do visível, obtidos para as diversas amostras. As composições são identificadas pelo nome comercial da alumina utilizada, seguido por letras relacionadas aos dopantes adicionados nas proporções antes definidas (p.ex. CR-6 +MLY representa a alumina CR-6 dopada simultaneamente com 500 ppm de MgO + 300 ppm de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 300 ppm de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Tabela II- Transmitância em linha das composições estudadas.

composição	% transmit. em linha; λ = 600nm
CR-6	4,5
CR-6 + M	opaca
CR-6 + Y	opaca
CR-6 + L	opaca
CR-6 + MY	opaca
CR-6 + LY	opaca
CR-6 + ML	27,0
CR-6 + MLY	3,5
CR-10	opaca
CR-10 + MLY	10,0
A6	opaca
A6 + MLY	21,5
AKS-3000	22,5
AKS-3030	9,0

Os dados acima apresentam uma incoerência, pois se para as aluminas CR-10 e A6, a adição simultânea de MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> significou um aumento na translucidez (o que era esperado, pelos dados da literatura), isto não se deu para a CR-6 que, com a adição destes óxidos, apresentou menor

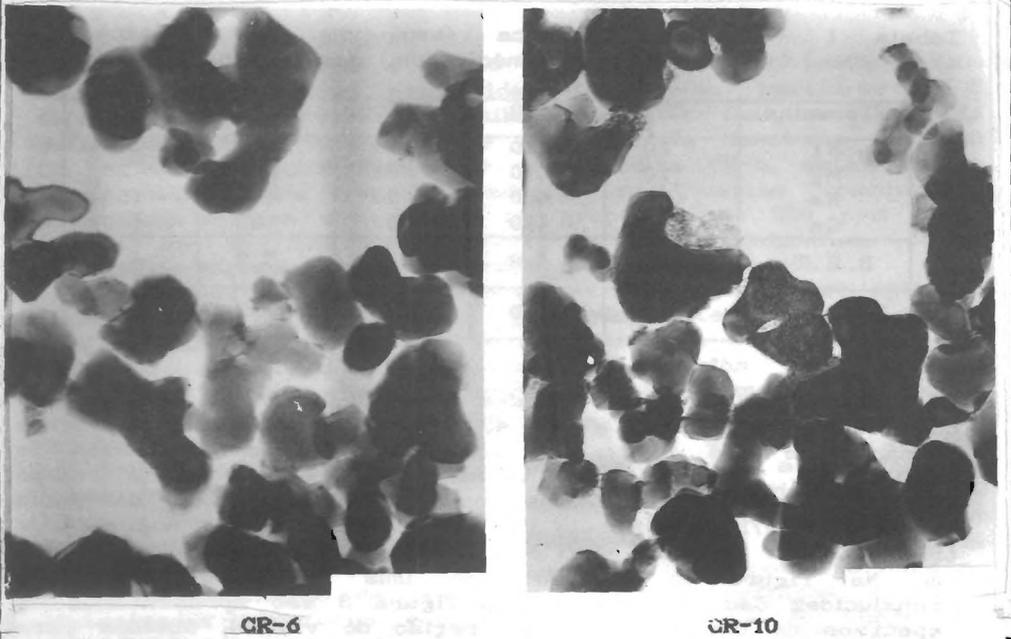


fig.1- Morfologia e tamanho de partículas observado por M.E.T.  
barra = 0,5  $\mu$ m.

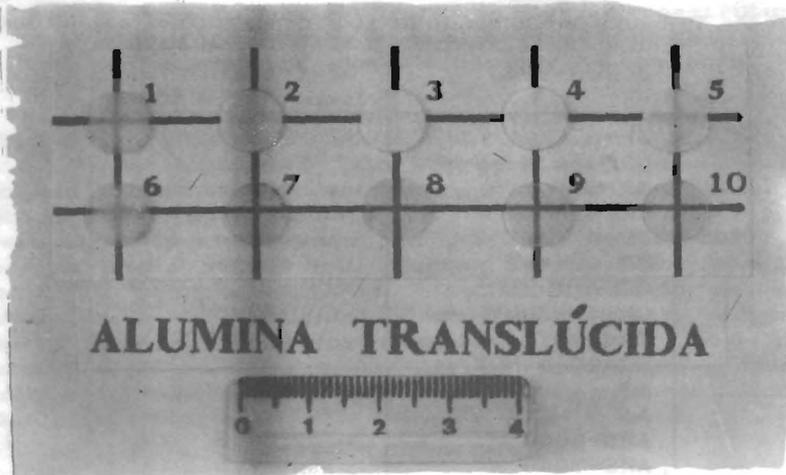


fig.2- Efeito dos aditivos na translucidez da alumina.

- 1) CR-6,      2) CR-6 + M,      3) CR-6 + Y      4) CR-6 + MY
- 5) CR-6 + LY,      6) CR-6 + MLY      7) CR-6 + ML
- 8) AKS-3000,      9) CR-10 + MLY,      10) A6 + MLY

translucidez. Com isso, para esta composição, deverão ser obtidos novos corpos de prova, para se constatar se não houve falha de processamento que tenha comprometido o resultado. Por outro lado, foi com esta alumina que se obteve a melhor translucidez, quando dopada com MgO e LazOs. Outro dado interessante é a translucidez obtida com a alumina AKS-3000, que apresenta apenas MgO como aditivo.

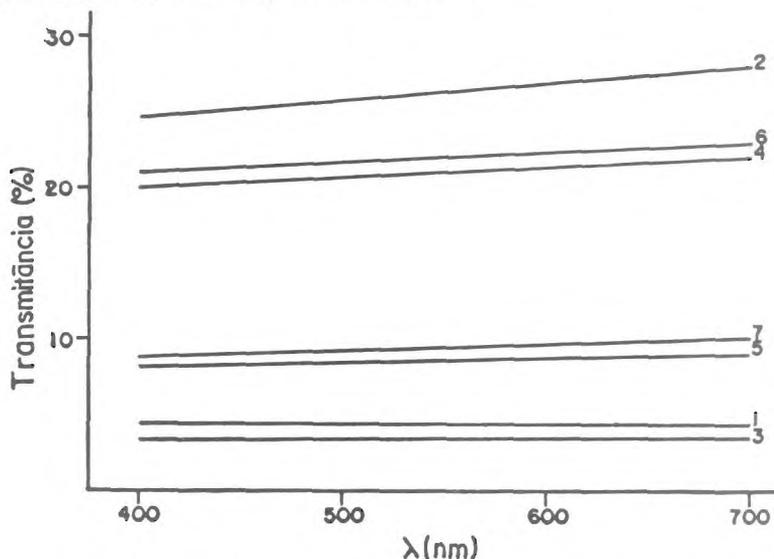
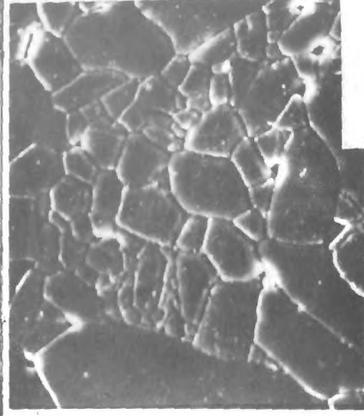
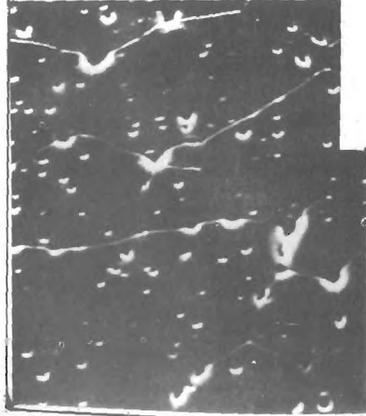


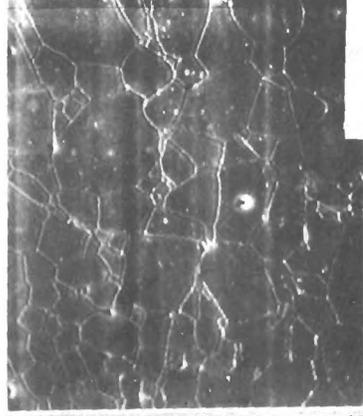
Fig. 3- Espectros de transmittância na região do visível para as amostras: 1) CR-6, 2) CR-6+ML, 3) CR-6+MLY, 4) A6+MLY, 5) AKS-3030, 6) AKS-3000, 7) CR-10+MLY

Pelas micrografias apresentadas a seguir (figura 4), pode-se observar o efeito dos aditivos e pós de partida nas microestruturas obtidas. Enquanto para a alumina CR-6, a adição de MgO e YzOs provoca o surgimento de grãos grandes com muitos poros aprisionados em seus interiores, a adição de LazOs e YzOs leva a uma microestrutura bastante heterogênea, de grãos com tamanho bastante variado, mas sem a presença de muitos poros. A microestrutura obtida a partir da adição dos três óxidos é similar à anterior, com a diferença de, neste caso o tamanho médio dos grãos ser menor; já a adição de MgO e LazOs provoca o surgimento de uma microestrutura mais regular, praticamente isenta de poros, semelhante à obtida com a alumina AKS-3000, que contém apenas MgO. As aluminas CR-10 e A6, com a adição dos três óxidos, apresentaram estruturas bastante regulares e homogêneas, com a CR-10 apresentando, no entanto, grãos com tamanho três a quatro vezes maior que os da A6, e porosidade residual.

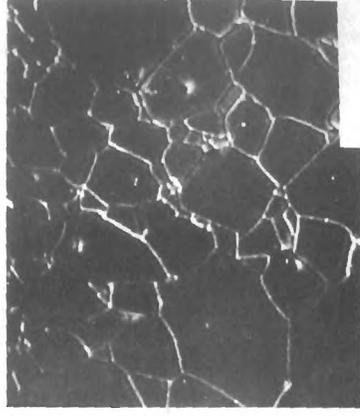
Procurando-se relacionar as microestruturas com a transmittância, observa-se que as amostras mais translúcidas (CR-6+ML, AKS-3000 e A6+MLY) apresentam em comum, microestruturas praticamente isentas de poros, com elevada porcentagem dos grãos, distribuídos em uma estreita faixa de tamanho. A alumina CR-10+MLY, apesar de um tamanho médio de



b)



c)



d)

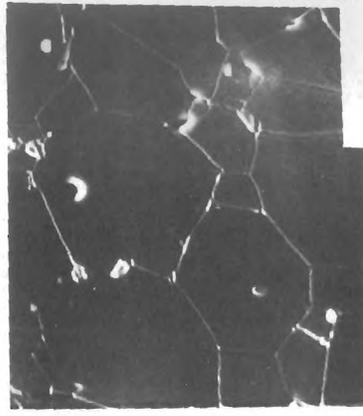
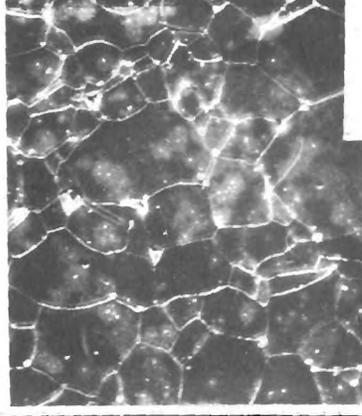


fig. - microestruturas, as quais  
podem ser avaliadas  
efeitos de aditivos e pós  
de partida; barra = 20  $\mu$ m  
a) CR-6 + MY, b) CR-6 + LY  
c) CR-6 + MLY, d) CR-6 + ML  
e) AKS-3000, f) CR-10 + MLY  
g) A6 + MLY

grãos maior que as demais amostras, apresentou transmitância intermediária (10% em  $\lambda = 600$  nm), que pode ser explicada pela maior presença de poros. Já a alumina CR-6+MLY apresentou baixa transmitância por conjugar tamanho médio de grãos menor - que as demais, com porosidade residual.

Comparando-se os resultados com os valores já citados da literatura, observa-se que os menores valores de transmitância em linha obtidos, podem estar relacionados com os menores tamanhos médios de grão. Enquanto a literatura indica como adequados à translucidez e propriedades mecânicas, grãos com tamanho médio em torno de  $40 \mu\text{m}$ , as microestruturas obtidas apresentam grãos com tamanho médio que não atingem  $20 \mu\text{m}$ . Apesar disso, a transmitância em linha observada na amostra CR-6 + ML (27% em  $\lambda = 600$  nm) é comparável à literatura. A continuidade deste estudo prevê a variação das condições de sinterização, de modo a se obter microestruturas isentas de poros e com grãos maiores, e a variação dos percentuais dos óxidos adicionados.

#### CONCLUSÕES:

1- Com a adição de 500 ppm de MgO e 300 ppm de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , é possível obter, a partir da alumina Baikalex CR-6, corpos policristalinos translúcidos, com 27% de transmitância em linha, no comprimento de onda de 600 nm;

2- A adição simultânea de MgO,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  demonstrou ser eficiente para a obtenção de translucidez com as aluminas Baikalex CR-10 e A6, não apresentando, no entanto, o mesmo efeito com a Baikalex CR-6;

3- É possível a obtenção de corpos translúcidos com as aluminas AKS-3000 e AKS-3030 como vendidas comercialmente, ou seja, dopadas com 500 ppm de MgO. As demais aluminas estudadas, se processadas como recebidas, nas condições descritas neste trabalho, não apresentam translucidez.

4- As condições de sinterização, às quais as amostras foram submetidas ( $1815^\circ\text{C} / 2$  hs.), proporcionaram microestruturas praticamente isentas de poros, mas com tamanho médio de grãos abaixo do indicado pela literatura, o que influenciou na baixa transmitância obtida, demonstrando a necessidade de se estudar o efeito de condições mais severas de sinterização (maior tempo e/o temperatura).

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FINEP pelo financiamento de parte deste estudo, e aos técnicos Valdirene de Oliveira e Rosa M. Rocha Pasotti pelo valioso auxílio na parte experimental.

#### BIBLIOGRAFIA:

- 1- Dörre, E.; Hübner, H.; *Alumina*; Springer-Verlag, 1984, p.229
- 2- Coble, R.L.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 03, 1962, p.123
- 3- Oda, I. et al.; U.S. Patent 4,214,666; jul.29, 1980.
- 4- Kobayashi, K. et al.; U.S. Patent 4,387,067 jun.7, 1983.
- 5- Rhodes, W.H.; *Ceram. Bull.*, 59, 09, 1980, p.927
- 6- De Whith, G.; *J. Materials Science*, 19, 1984, p.2195
- 7- Van Reine, P.R.P.; *Science of Ceramics*, vol.12, p.741
- 8- De Whith, G. et al.; *J. Materials Science*, 20, 1985, p.1215