

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE CERÂMICAS DE ALUMINA A  
TEMPERATURA AMBIENTE E A 600°C

Jorge Massato Kawasaki

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pósgraduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção de título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. REGINALDO MUCCILLO

Co-Orientador: Dr. PEDRO IRIS PAULIN FILHO

São Carlos

1992



**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

K22re

Kawasaki, Jorge Massato.

Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e a 600°C / Jorge Massato Kawasaki.  
-- São Carlos : UFSCar, 2009.  
105 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 1992.

1. Cerâmica eletrônica. 2. Resistividade elétrica. 3. Alumina. 4. Sinterização. 5. Microestrutura. 6. Grãos. I. Título.

CDD: 666 (20<sup>a</sup>)



## VITAE

Pós Graduação “Lato Sensu” em Administração de Empresas, Núcleo de concentração Marketing pela Fundação Escola de Comércio Álvares Penteado – São Paulo (1991)

Especialização em “Technology of Research and Development os New Ceramic Products” pela The Association for Overseas Technical Scholarship (AOTS) – Nagoya, Japão (1988)

Engenharia de Materiais pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – São Carlos (1982)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JORGE MASSATO KAWASAKI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 1992.


**BANCA EXAMINADORA**

  
Dr. PEDRO IRIS PAULIN FILHO

**CO-ORIENTADOR**

**PPG-CEM**

  
Dr. RINALDO GREGORIO FILHO  
**PPG-CEM**

  
Dr. JOSÉ ROBERTO MARTINELLI  
**CNEN-IPEN-CCTM**





## AGRADECIMENTOS

Há muitos colegas, amigos e professores a agradecer por sua ajuda neste trabalho. Não é possível agradecer a todos aqui.

Porém, gostaria de destacar o Prof. Dr. REGINALDO MUCCILLO, meu orientador, pelo seu comprometimento. O Prof. Dr. ANSELMO ORTEGA BOSCHI pelas discussões preliminares e o Prof. Dr. PEDRO IRIS PAULIN FILHO que substituiu o meu orientador durante a sua ausência do país.

Agradeço a eles todos pela ajuda e encorajamento.

Finalmente, à Cerâmica e Velas de Ignição NGK do Brasil S.A., na pessoa do Sr. Diretor SHINTARO MATSUBARA, que me concedeu o suporte financeiro e ao IPEN/CNEN-SP que permitiu a utilização de seus laboratórios.



## RESUMO

### RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE CERAMICAS DE ALUMINA A TEMPERATURA AMBIENTE E A 600°C

Cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparadas pelas técnicas cerâmicas convencionais: a) análise, classificação e preparação dos pós de partida, b) compactação uniaxial em molde flutuante a frio e c) sinterização ao ar em forno resistivo. A microestrutura das amostras, com cobertura de fina camada de Au-Pd foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura. As medidas de resistividade elétrica foram feitas pela técnica dc das duas pontas nas temperaturas ambiente e 600°C. Para estas medidas, foi montada uma câmara porta-amostra com suportes e espaçadores de alumina, eletrodos e terminais elétricos de platina.

O principal objetivo do programa de pesquisa é a identificação de valores de resistividade elétrica de alumina com diferentes teores de pureza e diferentes distribuições e tamanho médio de grão.

Os principais resultados mostram que a resistividade elétrica em cerâmicas policristalinas de alumina aumenta com a diminuição da porosidade, existindo uma proporcionalidade entre o valor da resistividade elétrica e o tamanho médio de grãos do intervalo compreendido entre 4 e 10  $\mu\text{m}$ .



## **ELECTRICAL RESISTIVITY OF ALUMINA AT ROOM TEMPERATURE AND 600°C**

### **ABSTRACT**

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ceramic specimens have been prepared via traditional ceramic process, namely, powder analyses, classification and conditioning, uniaxial cold pressing and sintering. DC electrical resistivity measurements has been carried out at RT and 600°C. A tubular resistive furnace with an alumina sample chamber with platinum leads and electrodes was used.

The main results show that the electrical resistivity of polycrystalline alumina increases with the decrease of the porosity, having as a limit the single crystal resistivity. Moreover, the electrical resistivity depends on the average grain size in the  $4\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$  range. For grain sizes smaller than  $4\mu\text{m}$  the porosity is found to be higher than 0,1%.



## PUBLICAÇÕES

- KAWASAKI, J. M., MARUYAMA, N. H., MUCCILLO, R., BOSCHI, A. O. Efeito dos poros nas propriedades elétricas de alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Sessões Técnicas-Científicas**. Serra Negra – SP. Maio, 1989
  
- PEGOLO JR, M. E., KAWASAKI, J. M. Influencia de alguns parâmetros na rigidez dielétrica de alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Sessões Técnicas-Científicas**. Serra Negra – SP. Maio, 1989
  
- SAWAKI, A. T., KAWASAKI, J. M. Deformação plástica a quente em alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA. **Sessão Posters**. Belo Horizonte – MG. Maio, 1991





## INDICE DE ASSUNTOS

	<b>Pag.</b>
BANCA EXAMINADORA .....	I
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
INDICE DE ASSUNTOS .....	XI
INDICE DE TABELAS .....	XIII
INDICE DE FIGURAS .....	XIV
SIMBOLOS E ABREVIATURAS .....	XIX
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	11
2.1 teoria básica dos processos de condutividade elétrica .....	11
2.1.1 condução ionica .....	12
2.1.2 condução eletrônica – semicondução .....	18
2.2 condutividade elétrica em oxido de aluminio.....	20
2.3 características microestruturais .....	27
2.4 técnicas experimentais .....	31
2.4.1 metodo <i>dc</i> das duas pontas .....	33
2.4.2 metodo <i>ac</i> das duas pontas .....	34
2.4.3 metodo <i>ac</i> e <i>dc</i> das tres pontas .....	34
2.4.4 método das quatro pontas .....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 preparação de amostras .....	37
3.1.1 materia prima .....	37
3.1.2 moagem e mistura .....	39
3.1.3 secagem .....	41
3.1.4 conformação .....	42
3.1.5 sinterização .....	42
3.1.6 analise microestrutural .....	43

3.2	resistividade elétrica.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	características gerais do pó.....	47
4.2	características gerais do compacto.....	50
4.3	características gerais da resistividade elétrica.....	75
4.3.1	centro de cores.....	75
4.3.2	resistividade elétrica.....	77
4.3.3	porosidade.....	79
4.3.4	tamanho medio de grãos.....	80
4.3.5	densidade aparente.....	81
4.3.6	diferentes patamares de tempo na sinterização.....	82
5	CONCLUSÕES.....	87
6	BIBLIOGRAFIA.....	91
	APENDICE A.....	97
	APENDICE B.....	101

## INDICE DE TABELAS

	<b>Pag.</b>
Tabela 2-1: Coeficiente de autodifusão de íons Oxigênio e Alumínio .....	23
Tabela 2-2: Tipos de eletrodos e suas características .....	32
Tabela 3-1: Características básicas das aluminas <i>C-75</i> e <i>A-16</i> () .....	37
Tabela 3-2: Valores de concentração de aditivos em aluminas (valores representados em peso) .....	41
Tabela 3-3: Diferentes condições de queima para a obtenção de diferentes microestruturas .....	42
Tabela 3-4: Taxa de aquecimento para cada etapa de sinterização .....	43
Tabela 3-5: Diferentes condições de ataque térmico .....	44
Tabela 4-1: Análise espectrográfica semiquantitativa das aluminas onde (A) = amostras “brutas” e (D) = após a moagem, em $\mu\text{g/g}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	47
Tabela 4-2: Distribuição típica dos grânulos obtidos por atomização .....	50
Tabela 4-3: Retração linear das aluminas em função da temperatura de sinterização em % .....	52
Tabela 4-4: Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente durante a sinterização da alumina <i>C-75</i> com os respectivos patamares de tempo de sinterização .....	54
Tabela 4-5: Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente durante a sinterização da alumina <i>A-16</i> com os respectivos patamares de tempo de sinterização .....	54
Tabela 4-6: Correlação entre densidade aparente e tamanho médio de grãos da alumina <i>C-75</i> com respectivos patamares de tempo de sinterização ..	63
Tabela 4-7: Correlação entre densidade aparente e tamanho médio de grãos da alumina <i>A-16</i> com respectivos patamares de tempo de sinterização ..	64
Tabela 4-8: Tonalidade das aluminas em função da temperatura de sinterização; número entre parênteses indica o patamar de tempo de sinterização em horas; amarela 1 mais clara que amarela 2 e ↑ indica a intensidade .....	76

## INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1-1: Relação entre composição química, microestrutura e propriedades dos materiais cerâmicos de alta pureza [4] .....	3
Figura 1-2: Efeito do tamanho de grão na deformação a quente em MgO [5]....	4
Figura 1-3: Efeito da composição e temperatura na resistividade volumétrica em alumina [6].....	5
Figura 1-4: Relação entre composição química, microestrutura e propriedade dos materiais cerâmicos com mais de uma fase cristalina [7,8].....	6
Figura 1-5: Resistividade elétrica de alumina em função da porosidade aparente em (%) [9].....	7
Figura 1-6: Diagrama adaptada da referencia bibliográfica 12 que mostra a correlação das variáveis de fabricação de materiais cerâmicos.....	8
Figura 2-1: Coeficiente de difusão de $^{22}\text{Na}^+$ em monocristais de NaCl, A1 e A2: cristais puros de diferentes origens e B: cristal dopado com $27 \times 10^{-6}$ $\text{SrCl}_2$ .....	14
Figura 2-2: Coeficiente de difusão de $^{36}\text{Cl}^-$ em monocristais de NaCl onde A: cristal “puro”, B: cristal dopado com $27 \times 10^{-6}$ , C: com $65 \times 10^{-6}$ e D: com $363 \times 10^{-10}$ $\text{SrCl}_2$ (em fração molar).....	15
Figura 2-3: Modelo simples de bandas de energia para metais, semicondutores intrínsecos e isolantes, onde <i>BC</i> : banda de condução e <i>BV</i> : banda de valência .....	19
Figura 2-4: Níveis de energia de vários defeitos nativos e dopantes em Óxido de Alumínio .....	20
Figura 2-5: Comparação de medidas de condutividade realizadas por diversos autores .....	24
Figura 2-6: Efeito da pressão parcial de $\text{O}_2$ na condutividade elétrica de monocristais de Óxido de Alumínio .....	25
Figura 2-7: Condutividade elétrica de monocristais de Óxido de Alumínio em $\text{O}_2$ .....	26

Figura 2-8: Diagrama dos mecanismos de condução em monocristais de Óxido de Alumínio .....	27
Figura 2-9: Circuito para método <i>DC</i> das duas pontas .....	33
Figura 2-10: Circuito para método <i>AC</i> das duas pontas, onde a fonte <i>AC</i> é de frequência variável. ....	34
Figura 2-11: Configuração do eletrodo para método das três pontas. ....	35
Figura 2-12: Sistema de medição da condutividade volumétrica e superficial .	35
Figura 2-13: Circuito para método das quatro pontas para amostras de dimensões laterais semi-infinitas ( $d \geq 40S$ ) ou finitas ( $d < 40S$ ) com espessura $w$ , depositadas sobre substratos não condutores.....	36
Figura 3-1: Fluxograma de preparação de amostras .....	38
Figura 3-2: Fluxograma do processo de moagem e mistura de aluminas.....	40
Figura 3-3: Diagrama de blocos simplificado do sistema para a medição de resistividade elétrica .....	44
Figura 4-1: Análise granulométrica da alumina C-75, onde a curva da esquerda representa a alumina “bruta”, antes da moagem e a curva da direita representa a alumina após a moagem.....	48
Figura 4-2: Análise granulométrica da alumina A-16, onde a curva da esquerda representa a alumina “bruta”, antes da moagem e a curva da direita representa a alumina após a moagem.....	49
Figura 4-3: Distribuição de forças durante a compactação [42] .....	50
Figura 4-4: Micrografia de grânulos de atomização da alumina C-75 não totalmente fraturados durante a compactação, sinterizada a 1250°C.....	51
Figura 4-5: Micrografia de estágio mais avançado de sinterização da alumina C-75 prensada a 1700 kgf/cm <sup>2</sup> , que apresentam distintas fases de porosidade, sinterizada a 1550°C .....	53
Figura 4-6: Micrografia de alumina C-75 sinterizada a 1250°C.....	54
Figura 4-7: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1350°C.....	55
Figura 4-8: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1450°C.....	55
Figura 4-9: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1550°C.....	56
Figura 4-10: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1600°C.....	56
Figura 4-11: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/1 h.....	57

Figura 4-12: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/5 h .....	57
Figura 4-13: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/10 h .....	58
Figura 4-14: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1700°C .....	58
Figura 4-15: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1250°C .....	59
Figura 4-16: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1350°C .....	59
Figura 4-17: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1450°C .....	60
Figura 4-18: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1550°C .....	60
Figura 4-19: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1600°C .....	61
Figura 4-20: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/1 h .....	61
Figura 4-21: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/5 h .....	62
Figura 4-22: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/10 h .....	62
Figura 4-23: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1700°C .....	63
Figura 4-24: Estágio Inicial de sinterização – Modelo de duas esferas .....	65
Figura 4-25: Micrografia de mostrando a formação e crescimento de “peçoço” num estágio inicial de sinterização da alumina C-75.....	66
Figura 4-26: Micrografia de alumina C-75 sinterizada a 1700°C, com grãos gigantes de mais de 120 µm .....	67
Figura 4-27: Ampliação da micrografia da Figura 4-21- estágio avançado de sinterização, onde DL e DB contribuem para a densificação, enquanto que as setas S <sub>1</sub> e S <sub>2</sub> mostram a direção do crescimento de grão.....	68
Figura 4-28: Movimento do contorno de grão controlado pela presença de poro .....	68
Figura 4-29: ilustração esquemática de um mapa de evolução microestrutural	69
Figura 4-30: Condição de estabilização de poros.....	71
Figura 4-31: Movimento dos grãos em relação a um grão referencial.....	72
Figura 4-32: Ampliação da micrografia da Figura 4-23 - Micrografia apresentando contornos em linha reta .....	73
Figura 4-33: Ampliação da micrografia da Figura 4-21 - Micrografia apresentando contornos côncavos.....	74
Figura 4-34: Ampliação da micrografia da Figura 4-19 - Micrografia apresentando contornos convexos.....	74

Figura 4-35: Resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função da temperatura de sinterização.....	77
Figura 4-36: Retração linear das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização (°C) .....	78
Figura 4-37: Porosidade aparente de aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização e resistividade elétrica medida a 600°C.....	79
Figura 4-38: Correlação entre resistividade elétrica e tamanho médio de grãos da alumina C-75 e A-16 em função da temperatura .....	80
Figura 4-39: Densidade aparente das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização (°C) .....	81
Figura 4-40: Resistividade elétrica de alumina C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo .....	82
Figura 4-41: Resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função do tamanho médio de grãos e da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo .....	83
Figura 4-42: Densidade aparente das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização (°C) e com amostras de diferentes patamares de tempo .....	84
Figura 4-43: Detalhe do Gráfico 4-39, mostrando as medidas de resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 a 600°C em função da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo .....	85





**SIMBOLOS E ABREVIATURAS**

A	Área da secção transversal
J	Fluxo de corrente
D	Coeficiente de difusão
D <sub>B</sub>	Difusão pelo contorno de grão
D <sub>G</sub>	Difusão por evaporação/condensação
D <sub>L</sub>	Difusão pela rede cristalina
D <sub>S</sub>	Difusão superficial
D <sub>i</sub>	Coeficiente de difusão do íon
D <sub>o</sub>	Constante de Difusão
E <sub>g</sub>	Energia do gap entre a banda de Valencia e a banda de condução
G*	Tamanho de grão Crítico
H	Entalpia
I	Corrente elétrica
M <sub>b</sub>	Mobilidade do contorno de grão
N	Número de vacâncias por unidade de volume
N <sub>o</sub>	Número de Avogadro
Q	Energia de ativação
R	Constante dos gases
T	Temperatura absoluta
V	Voltagem
d	Densidade aparente
d*	Densidade crítica
e	Carga do elétron
f	Fração volumétrica dos gases
$\bar{g}$	Tamanho médio dos grãos
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
l	Espessura das amostras
m <sub>e</sub> *	Massa efetiva do elétron
m <sub>h</sub> *	Massa efetiva do buraco eletrônico

$n$	Concentração de elétrons
$n_i$	Número de posições da rede cristalina
$p$	Concentração de buracos eletrônicos
$r$	Raio das partículas
$t_i$	Número de transferência de íons
$v$	Velocidade do elétron por vibrações térmicas
$\underline{v}$	Componente da velocidade na direção do campo
$x_+$	Fração molar das vacâncias catiônicas
$z_i$	Valência do íon
$z_+$	Valência das vacâncias catiônicas
$\alpha$	Constante geométrica para condutividade
$\beta$	Constante geométrica para condutividade
$\varepsilon$	Campo elétrico
$\Phi$	Taxa de densificação/taxa de crescimento de grão
$\mu$	Mobilidade atômica
$\mu_+$	Mobilidade catiônica
$\rho$	Resistividade elétrica
$\rho_0$	Constante de resistividade
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\sigma_e$	Condutividade eletrônica
$\sigma_i$	Condutividade iônica
$\sigma_p$	Condutividade do poro
$\sigma_s$	Condutividade da fase sólida
$\sigma_0$	Constante pré-exponencial para condutividade
$\sigma_+$	Condutividade catiônica

## 1 INTRODUÇÃO

O início da produção e aplicação comerciais da alumina data da década de 20, mas até hoje ela é considerada um dos principais materiais em vários campos da Cerâmica Técnica. Projeções recentes mostram que a aplicação da alumina, principalmente no grupo de aplicações estruturais e eletroeletrônicas, terá um grande destaque mundial por várias décadas, principalmente pela abundância de matéria prima e relativo domínio e facilidade na obtenção de pós e de processamento, comparados com outros materiais cerâmicos, tais como zircônia, nitretos, etc.

Segundo recente levantamento [1], as cerâmicas com função eletroeletrônica representam mais de 60% do mercado mundial de Cerâmica Técnica. A alumina participa deste segmento, principalmente em isolantes elétricos (isoladores de alta tensão, substratos para CI, etc.). A sua pureza, uma das principais exigências desta aplicação, é determinada principalmente pela origem das matérias primas e pelas variáveis de precipitação (purificação), como velocidade e forma.

As aluminas de grau cerâmico (fase  $\alpha$ ) são obtidas por meio de calcinação da alumina tri-hidratada  $[Al(OH)_3]$ , onde as principais variáveis desta etapa são a temperatura, tipo e quantidade de mineralizadores, que possibilitam a remoção da quantidade de impurezas como  $Na_2O$  e o controle do tamanho das partículas primárias. Durante a calcinação ocorrem duas mudanças críticas na estrutura cristalina, que provocam uma profunda modificação nas características das aluminas, e conseqüentemente nas características cerâmicas finais. Durante a calcinação surge uma série de fases intermediárias (gama, chi, delta, teta e kappa), e estas fases podem influenciar profundamente as características do produto, quando presentes juntamente com a fase alfa. Portanto, para a caracterização efetiva da alumina, é necessário que haja uma combinação de várias técnicas de identificação. Como exemplo, as medidas da área superficial total podem ser mascaradas

pela presença de fases não-alfa. Estas podem ser detectadas por meio de outros parâmetros, tais como índice de refração ou estrutura do aglomerado.

A segunda mudança crítica é a decomposição da alumina tri-hidratada que ocorre por meio de transformações topotáticas, ou seja, a orientação cristalográfica da estrutura de alumina tri-hidratada mantém-se durante as fases intermediárias até a formação de aglomerados finais de fase alfa (estrutura pseudo-mórfica). Esta estrutura pseudo-mórfica do tri-hidrato preserva a história do processo Bayer, como a taxa de precipitação ou as condições de calcinação, e é a base para a classificação apresentada por Flock [2]. Por meio das análises das estruturas pseudomórficas dos aglomerados, pode-se estimar a pureza química ou de fases e o tamanho e formato das partículas. Genericamente, os diversos tipos de aluminas comerciais são divididos em quatro grupos:

- a) Não reativas de alta pureza
- b) Não reativas de baixa pureza
- c) Reativas de alta pureza e
- d) Reativas de baixa pureza

Portanto, a escolha correta dentre os diversos tipos de alumina representa a obtenção das melhores propriedades requeridas para cada tipo de aplicação.

Uma das primeiras aplicações práticas da alumina foram os corpos isolantes de velas de ignição. Nos dias de hoje, as indústrias de autopeças vem se desenvolvendo rapidamente, sempre em sintonia com a evolução da indústria automobilística, que busca a eficiência cada vez maior dos motores e a redução constante de poluentes e de consumo. A vela de ignição, apesar de ter uma aplicação relativamente simples, deve possuir características compatíveis com essa evolução. Os corpos cerâmicos devem apresentar as melhores características mecânicas, térmicas e elétricas, além de um complexo projeto para a sustentação destas características.

Torna-se de fundamental importância, portanto, o entendimento dos mecanismos que regem o comportamento das respectivas características, e em particular o mecanismo de condução elétrica, que leva ao entendimento da estrutura dos defeitos do material. Hubner [3] considera a resistividade elétrica da alumina a sua mais importante propriedade tecnológica.

Para tais aplicações, as aluminas são materiais policristalinos, nos quais a microestrutura e a composição química influenciam fortemente a obtenção de suas melhores propriedades. Stuijts [4] propõe a diferenciação entre as propriedades intrínsecas do material, que são determinadas pelos parâmetros estruturais ao nível atômico, como tipos de ligações e estruturas cristalinas, e as propriedades que dependem dos parâmetros microestruturais, como os contornos de grão, o tamanho médio de grãos e a porosidade, conforme a Figura 1-1:

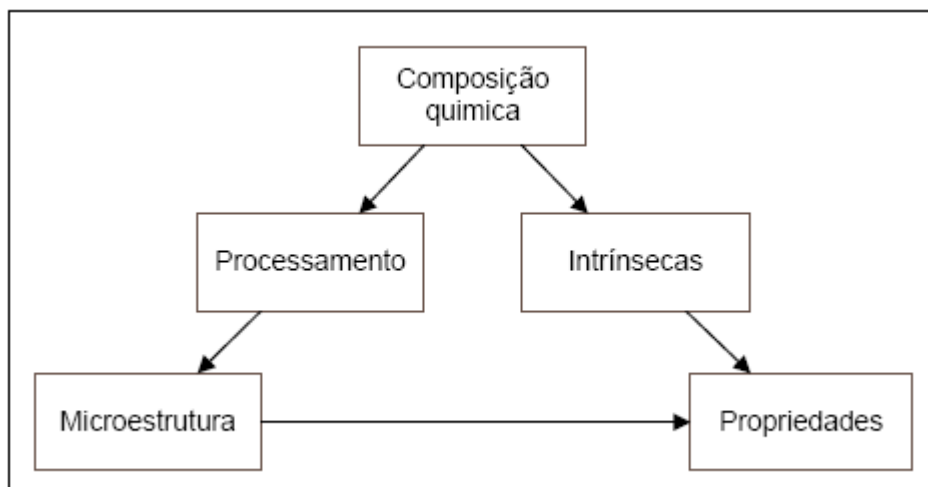


Figura 1-1: Relação entre composição química, microestrutura e propriedades dos materiais cerâmicos de alta pureza [4]

Um exemplo da dependência da taxa de deformação a quente (propriedade) em função do tamanho de grão (microestrutura) em MgO é mostrado na Figura 1-2 [5].

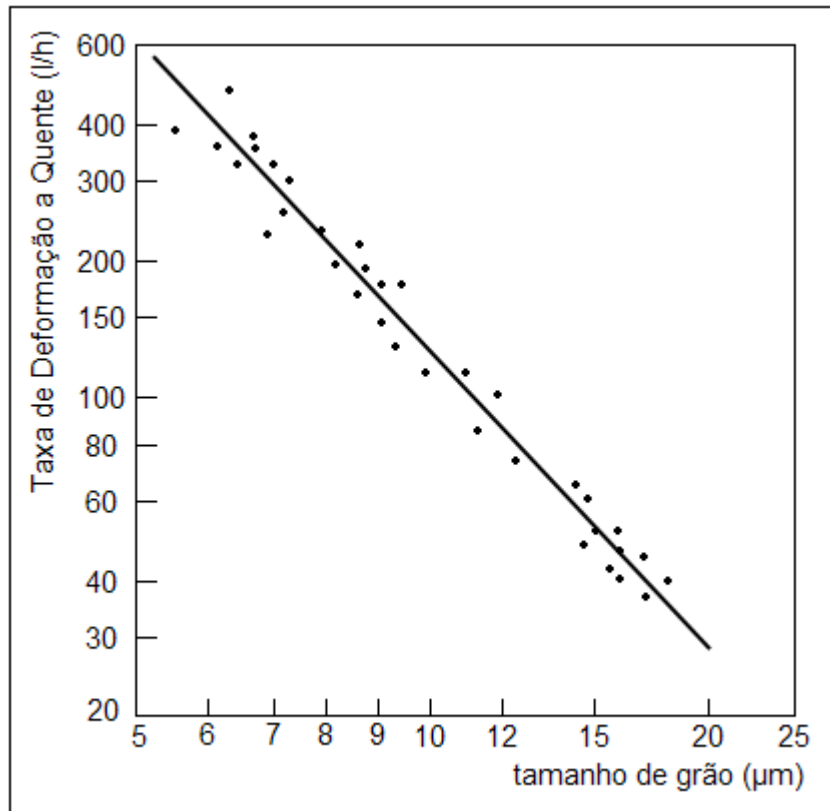


Figura 1-2: Efeito do tamanho de grão na deformação a quente em MgO [5]

A Figura 1-3 apresenta o efeito da composição e temperatura na resistividade elétrica volumétrica, mostrando a influencia da composição química nas propriedades elétricas da alumina [6], confirmando que as importantes propriedades podem ser alteradas, trabalhando-se em função do esquema proposto por Stuijts.

Para casos em que os materiais cerâmicos são compostos por mais de uma fase cristalina, como por exemplo, os compósitos cerâmica-cerâmica [7], ou formação “in situ” de uma fina camada de mulita na superfície externa de isoladores de alumina [8], propõe-se o modelo da Figura 1-4 como alternativa à proposta do Stuijts [4], onde os componentes cristalinos devem ser adequadamente formados (quantidade e tamanho de grãos, orientação, etc.) e posicionados para que se obtenha uma solução sinérgica máxima destes componentes.

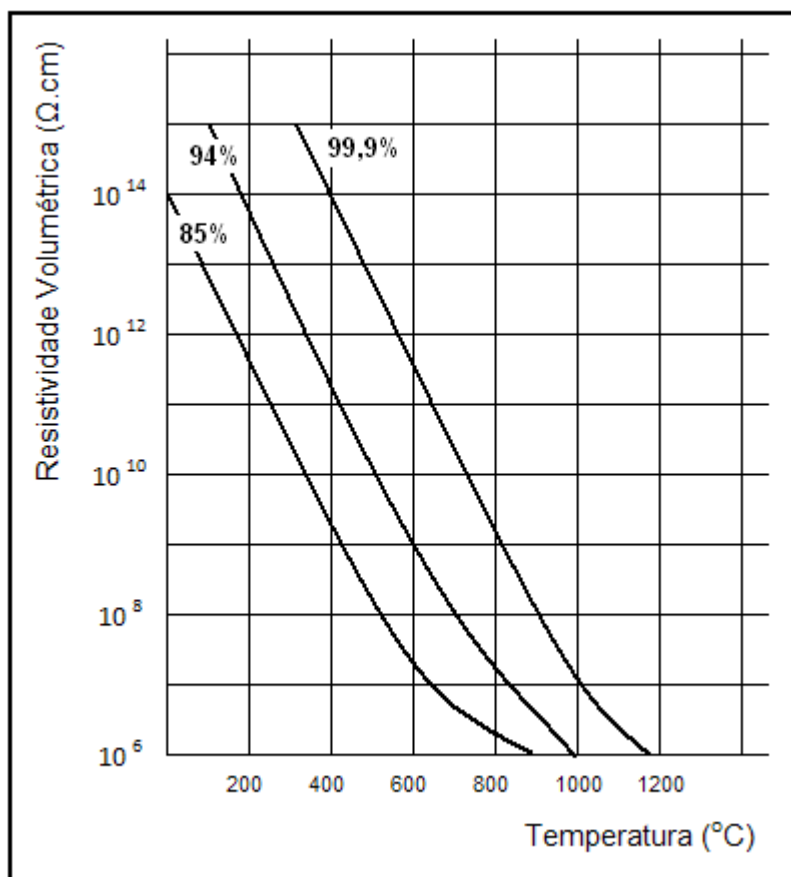


Figura 1-3: Efeito da composição e temperatura na resistividade volumétrica em alumina [6]

Aluminas tratadas termicamente a altas temperaturas para aplicações de uso industrial foram caracterizadas quanto a sua resistividade elétrica em função da fração volumétrica relativa aos poros [9] e mostraram a correlação da resistividade elétrica com a sua porosidade. O gráfico da Figura 1.5 mostra o aumento da resistividade elétrica com a redução da porosidade total, que inclui os poros abertos e fechados. Este resultado sugere a existência de condutividade elétrica superficial via poros, a uma dada condição de temperatura e atmosfera.

Ou seja, em todos os modelos apresentados, evidencia-se a necessidade de uma caracterização eficaz da microestrutura.

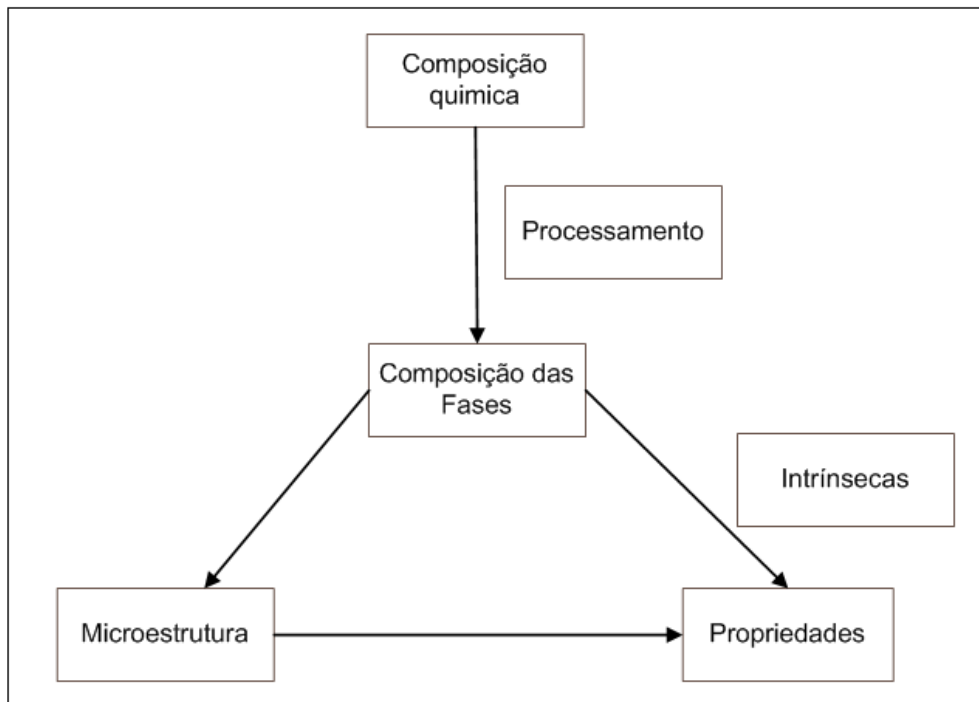


Figura 1-4: Relação entre composição química, microestrutura e propriedade dos materiais cerâmicos com mais de uma fase cristalina [7,8]

As propriedades intrínsecas, geralmente estudadas em monocristais, determinam as características inerentes dos materiais, tais como ponto de fusão, coeficiente de difusão atômica, dureza, etc.. Estas por sua vez são utilizadas como referência para os materiais policristalinos, que devem ser trabalhados pela engenharia, no sentido de determinar as melhores propriedades tecnológicas, de tal forma que a necessidade mercadológica possa ser satisfeita, evitando os fatores conceitualmente não desejáveis, expressas em referências bibliográficas [10,11]:

- a) o produto oferece vantagens em excesso, excepcionais ou não;
- b) não há razão simples e forte para existir;
- c) possuem vantagens excepcionais, mas não preenche pequenas necessidades;
- d) possui um benefício notável, mas uma relação medíocre de preço/valor;
- e) é muito inovador, está à frente do mercado;



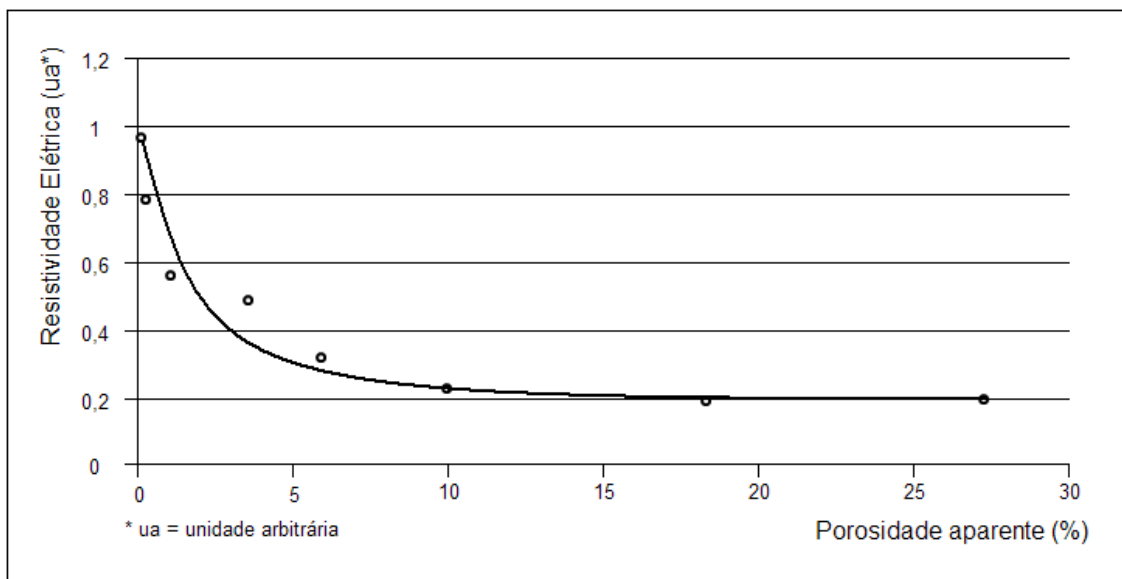


Figura 1-5: Resistividade elétrica de alumina em função da porosidade aparente em (%) [9]

- f) a mensagem do produto é muito complicada – muito difícil de ser comunicada.

Para o melhor entendimento destas correlações, sugere-se uma adaptação ao diagrama apresentado por Boschi [12], onde foram acrescentados fatores comercialmente importantes como o custo e a reprodutibilidade no processo de fabricação.

Para a satisfação de tais necessidades, existem hoje basicamente duas escolas de diferentes tendências [13]. A primeira, conhecida como “método infalível”, que sugere a utilização de pós ideais (distribuição estreita de tamanho de partículas, sem aglomerados, menor tamanho de partículas e alta pureza [14]), para a obtenção de compactos a verde ideais que assegurem resultados ideais após a sinterização, utilizando-se de métodos de processamento de alto desempenho, como o HIP (prensagem isostática a quente).

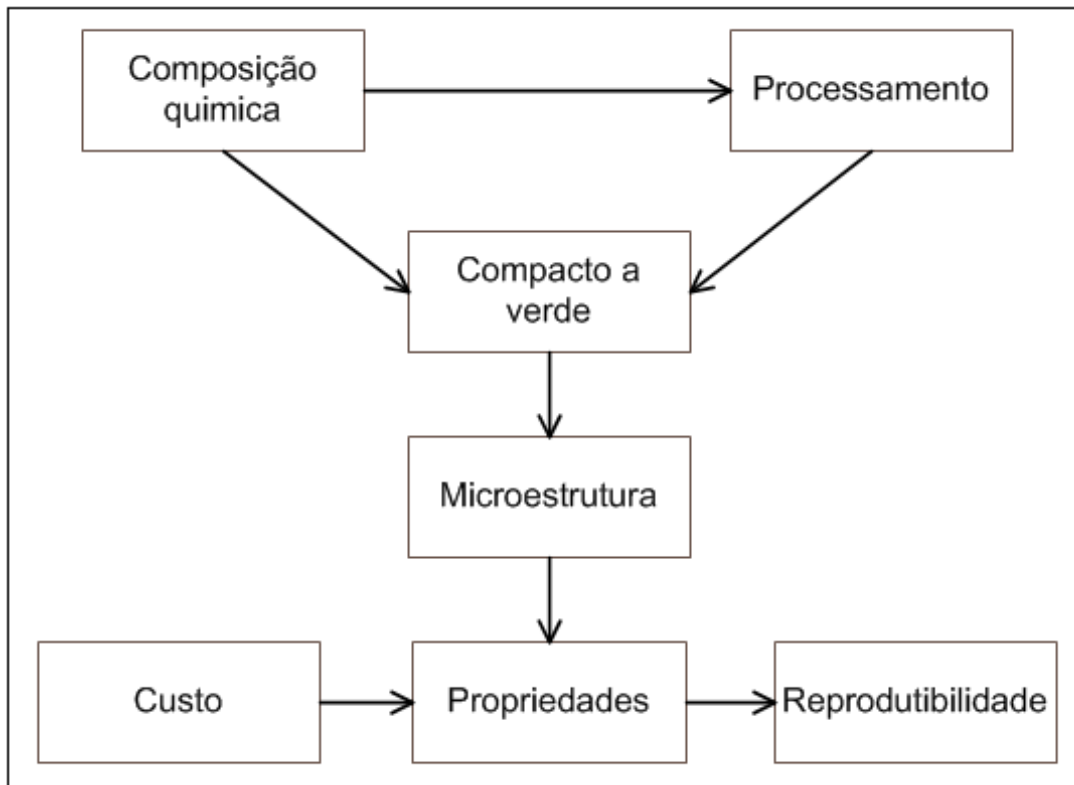


Figura 1-6: Diagrama adaptada da referência bibliográfica 12 que mostra a correlação das variáveis de fabricação de materiais cerâmicos

A segunda, conhecida como “medicinal”, prevê a utilização de aditivos que “curem” as “doenças”, que eventualmente possam aparecer durante a sinterização, como aprisionamento de poros intragrãos, crescimento anormal de grãos, entre outras. A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho inicial de partículas também são considerados.

Dois tipos de alumina de diferentes características, conhecidas comercialmente por *C-75* da *Alcan – Canadá* e *A-16* da *Alcoa - USA* foram estudados para a verificação do efeito “medicinal” (a alumina *A-16* é fornecida com MgO) na microestrutura e correlacioná-lo com a resistividade elétrica.

Assim, aponta-se como objetivo do presente trabalho, correlacionar as diferentes variáveis da etapa de fabricação de isoladores de velas de ignição, desde a escolha correta das matérias primas até a obtenção de características cerâmicas desejáveis e, em particular, a resistividade elétrica.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura serão utilizadas para o acompanhamento da trajetória de sinterização e comparadas com as características elétricas.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Para o melhor entendimento da condutividade elétrica do óxido de alumínio, dividiu-se a fundamentação teórica em quatro partes:

- a) Revisão da teoria básica dos processos de condutividade elétrica
- b) Revisão dos estudos de condutividade elétrica em óxido de alumínio
- c) Efeitos de características microestruturais
- d) Técnicas de medição.

### 2.1 TEORIA BÁSICA DOS PROCESSOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Define-se condutividade elétrica por unidade de carga como o produto entre a concentração, a carga e a mobilidade do portador de carga. No caso de mais de um tipo de portador, a condutividade elétrica é expressa pela soma das contribuições individuais de cada portador. Estes portadores de carga podem ser iônicos ou eletrônicos. Ou seja, aplica-se um campo elétrico  $\varepsilon$  em um dado material e mede-se a fluxo de corrente resultante  $J$  para uma determinada unidade de área. A condutividade elétrica  $\sigma$  é a razão entre a componente  $J$  na direção do campo  $\varepsilon$  e a magnitude de  $\varepsilon$ :

$$\sigma = J_{\varepsilon} / \varepsilon \quad (2.1)$$

Se a unidade de corrente é medida em  $A/cm^2$  e o campo em  $V/cm$ , a unidade adotada para a condutividade elétrica será  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ . Esta unidade não pertence ao Sistema Internacional, mas é uma unidade conceitual.

O campo elétrico e a componente elétrica são parâmetros mensuráveis experimentalmente, ou seja, são parâmetros macroscópicos. Em níveis microscópicos, quaisquer partículas carregadas poderão contribuir para a corrente e conseqüentemente para a condutividade, quando adquirirem uma velocidade média diferente de zero. Define-se, portanto, contribuição

microscópica da condutividade em termos de densidade da corrente  $J$  e a mobilidade  $\mu$ , dada como a razão entre a componente da velocidade na direção do campo aplicado e a magnitude do campo elétrico:

$$\mu = \langle \underline{v} \rangle_{\varepsilon} / \varepsilon \quad (2.2)$$

A sua unidade usual é  $\text{cm}^2 / \text{V s}$ .

É importante observar que a condutividade elétrica não é um processo em equilíbrio, ou seja, é necessária a aplicação de um campo externo que produza o desequilíbrio termodinâmico. Este desequilíbrio produz um fluxo de cargas e a corrente poderá ser medida quando este se torna constante. Ao retirar o campo aplicado, o equilíbrio termodinâmico é novamente alcançado e não haverá mais o fluxo de cargas.

Classicamente, define-se a condutividade elétrica  $\sigma$  em óxidos como a soma da condutividade da parte iônica  $\sigma_i$  e a condutividade da parte eletrônica  $\sigma_e$  a uma dada condição de temperatura e pressão parcial de oxigênio:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (2.3)$$

### 2.1.1 CONDUÇÃO IONICA

A parte iônica da condutividade elétrica é descrita pela equação de Nernst-Einstein (no caso de um único íon participando do processo de condução) como:

$$\sigma = \sigma \cdot t_i = n_i \cdot z_i \cdot e^2 \cdot D_i / k \cdot T \quad (2.4)$$

onde:

$t_i$  = número de transferência de íons

$n_i$  = número de posições da rede cristalina

$z_i$  = valência do íon migrante

$e$  = carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C)

$D_i$  = coeficiente de difusão do íon

$K$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta

As generalizações desta equação são:

2.1.1.1 O aumento da temperatura aumenta o coeficiente de difusão, de acordo com a equação de Arrhenius da forma:

$$D = D_o \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2.5)$$

Onde:

$D_o$  = constante do material

$Q$  = energia de ativação para movimentos atômicos

$R = k / N_o$  onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $N_o$  o número de Avogadro

$T$  = temperatura absoluta

As unidades comumente utilizadas são  $m^2 \cdot s^{-1}$  para  $D$  e  $D_o$  e  $kJ \cdot mol^{-1}$  para  $Q$ .

Gráficos de  $\log D$  em função do recíproco da temperatura absoluta apresentam geralmente dois estágios, representados por duas retas de inclinações diferentes, desde que diferentes regimes de difusão sejam considerados.

Os primeiros estudos para a determinação do coeficiente de difusão foram realizados da década de 50, em cristais iônicos como NaCl, KBr e KCl, pelo método de rastreamento de isótopos radioativos. Bénéière [15] apresenta o estudo de autodifusão de cátions em NaCl, que consistia em medir o coeficiente de difusão do isótopo  $^{24}\text{Na}$  em monocristais de NaCl puros e dopados com  $\text{SrCl}_2$  (Figura 2.1).

Os resultados apontam duas regiões de distintas e definidas de temperatura:

- a) Faixa de regime intrínseco, a altas temperaturas, em que a concentração de defeitos puntiformes é controlada exclusivamente pela temperatura. Os átomos de impurezas não contribuem para a desordem atômica;
- b) Faixa de regime extrínseco, a baixas temperaturas (abaixo do “cotovelo”), em que a difusão é devida a vacâncias causadas pelas impurezas aliovalentes, ou seja, a presença de impurezas tende a gerar defeitos adicionais e, quando estes são termicamente ativadas e dominantes, promovem a redução em  $Q$  e o aumento em  $D$ . O grau de inclinação do componente extrínseco é função da concentração das impurezas e, nos casos extremos, a região intrínseca aparecerá somente nas temperaturas próximas à temperatura de fusão.

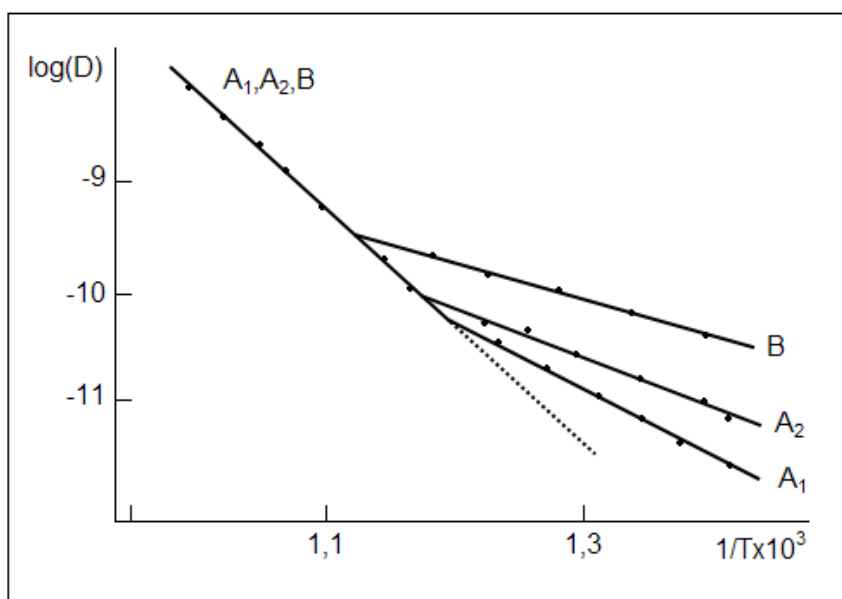


Figura 2-1: Coeficiente de difusão de  $^{22}\text{Na}^+$  em monocristais de NaCl, A1 e A2: cristais puros de diferentes origens e B: cristal dopado com  $27 \times 10^{-6}$   $\text{SrCl}_2$

Ao comparar-se o gráfico de coeficiente de difusão de  $^{22}\text{Na}^+$  com o gráfico de coeficiente de difusão de  $^{36}\text{Cl}^-$  em cristais de NaCl (figura 2.2.), o cristal puro (curva A) não apresenta a faixa extrínseca de difusão aniônica até



temperaturas próximas de 500°C, enquanto que a difusão aniônica apresenta temperatura de transição a 580°C, evidenciando que as vacâncias associadas são causadas pela substituição de cátions da rede pelos cátions aliovalentes.

Vê-se também que quanto maior a concentração de dopantes maior é a temperatura de transição intrínseco-extrínseco. Este fato é explicado pelo produto de solubilidade, que é uma função da energia livre de Gibbs para a formação de defeito Schottky – a influencia do dopante é aumentar a concentração das vacâncias catiônicas (aumento da difusão catiônica) e redução da concentração de vacâncias aniônicas (redução da difusão aniônica) simultaneamente – e pela relação de neutralidade.

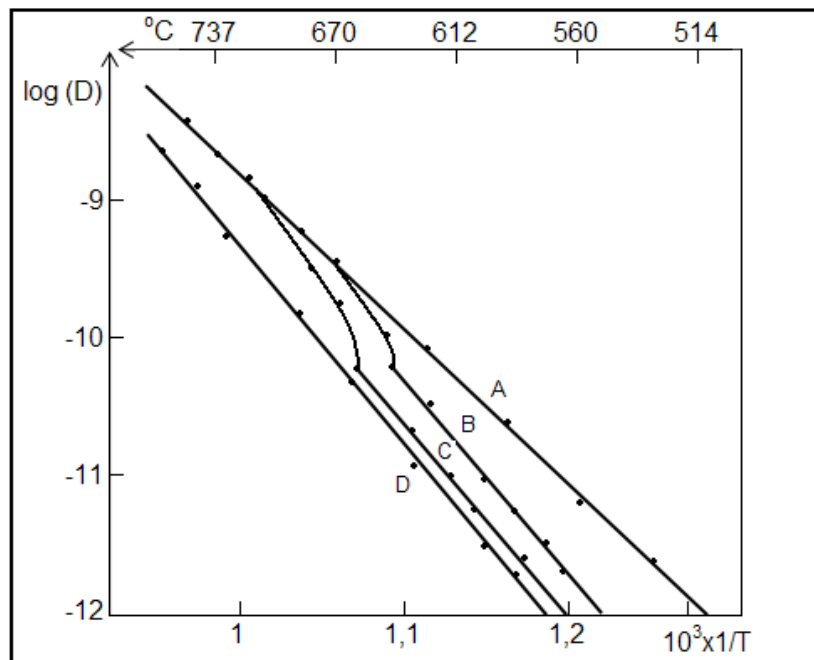


Figura 2-2: Coeficiente de difusão de  $^{36}\text{Cl}^-$  em monocristais de NaCl onde A: cristal “puro”, B: cristal dopado com  $27 \times 10^{-6}$ , C: com  $65 \times 10^{-6}$  e D: com  $363 \times 10^{-10}$   $\text{SrCl}_2$  (em fração molar)

Os óxidos também apresentam os comportamentos intrínsecos e extrínsecos, porém outros fatores devem ser considerados para a medição do seu coeficiente de difusão:

- a) Fatores ambientais como a temperatura e pressão parcial de oxigênio;
- b) Característica dos óxidos que incluem a pureza química, concentração de defeitos nativos, atividade química dos componentes específicos, orientação cristalográfica (para monocristais), densidade e porosidade (para óxidos policristalinos).

A energia de ativação destas duas regiões para os óxidos pode ser considerada tipicamente como  $(625 \pm 210)$  e  $(250 \pm 160)$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente [16].

2.1.1.2 A difusão depende da concentração de defeitos, que podem ser classificados em pontiformes, discordâncias e superficiais.

Vacâncias simples podem estar presentes como defeitos Schottky (Apêndice A), onde os íons vizinhos podem saltar para as vacâncias, contribuindo para a condutividade iônica e para a difusão. Pares neutros de vacâncias podem também estar presentes, porém estes saltos contribuem somente para a difusão e não para a condutividade, desde que os saltos dos íons vizinhos (4 na estrutura NaCl) não causem a dissociação do par de vacâncias.

Cátions de impurezas aliovalentes podem provocar um excesso de vacâncias catiônicas, que contribuem para o mecanismo de transporte. Quando as vacâncias catiônicas e os cátions aliovalentes estão presentes, o salto dos íons de impurezas é um importante mecanismo de difusão de impurezas. Em alguns materiais, cátions intersticiais podem estar presentes como defeitos Frenkel (Apêndice A), juntamente com as vacâncias catiônicas. Estes íons intersticiais contribuem para a condutividade iônica e para a difusão catiônica.

Finalmente a troca iônica entre os íons vizinhos pode contribuir para a difusão, embora não contribua para a condutividade iônica.

Para um exemplo onde a vacância catiônica é predominante, a condutividade é dada por:

$$\sigma = \sigma_+ = z_+ \cdot e \cdot N \cdot \mu_+ \cdot x_+ \quad (2.6)$$

onde:

$z_+$  = Valência da vacância

$e$  = carga do elétron

$N$  = número de vacâncias por unidade de volume

$\mu_+$  = mobilidade catiônica

$x_+$  = fração molar das vacâncias catiônicas

A mobilidade  $\mu_+$  é diretamente proporcional à frequência de salto. Portanto, a condutividade, que é uma das propriedades de transporte macroscópica, é um produto de dois fatores microscópicos – a concentração de defeitos e a frequência de salto.

Além das vacâncias existem outros tipos de defeitos que podem influenciar o processo de difusão. As discordâncias são outro tipo de imperfeição frequentemente encontrado numa estrutura cristalina. Dois tipos de discordâncias são geralmente considerados: discordâncias em cunha e discordâncias em hélice. Estes defeitos podem afetar tanto as propriedades mecânicas quanto as elétricas do material. A solubilidade das impurezas nos cristais é também muito sensível à presença de discordâncias.

Finalmente, o efeito da superfície na autodifusão de oxigênio em monocristais de óxido de alumínio foi mostrado [17], através de comparação de diversos métodos utilizados para a preparação da superfície. Polimentos químicos ( $n\text{-H}_3\text{PO}_3$  ou  $n\text{-H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ ) e iônico (íons Ar) foram comparados com polimento mecânico. As amostras com o melhor acabamento superficial (químico e íons Ar) apresentaram menor coeficiente de difusão. Atribui-se esta diferença a discordâncias ou micro-trincas superficiais introduzidas durante o processo de acabamento mecânico.

Os tipos de ligações da camada externa dos cristais também são considerados para efeitos superficiais. A camada externa do óxido de alumínio consiste preferencialmente de íons oxigênio com ligações não saturadas, criando cargas superficiais remanescentes. Estas cargas podem formar ligações tipo van-der-Waals com moléculas polarizadas. Esta adsorção

superficial poderá contribuir para a condutividade via condução superficial. O fenômeno eletroquímico de interface entre eletrólitos sólidos e outros meios também relaciona as propriedades com as superfícies e vem sendo amplamente estudado [18].

### 2.1.2 CONDUÇÃO ELETRÔNICA – SEMICONDUÇÃO

O Óxido de Alumínio é um isolante elétrico. Em termos do modelo de bandas de energia, é um material que apresenta uma descontinuidade de energia entre a banda de valência e a banda de condução de  $\sim 7,5$  eV à temperatura ambiente. Entretanto, a altas temperaturas e em determinadas condições de pressão parcial de oxigênio, o Óxido de Alumínio pode apresentar o fenômeno de semicondução, no qual certo número de elétrons da banda de valência salta para a banda de condução (ionização intrínseca); além disso, os buracos resultantes na banda de valência participam da condução sob aplicação de campo elétrico, formando o par “elétron quase-livres” + “buracos quase livres”. A Figura 2.3 ilustra o modelo de bandas de energia, onde o eixo vertical representa a energia eletrônica, o eixo horizontal a distância através do sólido, sendo as bandas de valência e de condução separadas por uma descontinuidade de energia (gap).

Os buracos são positivamente carregados e se movem em direção oposta à direção dos elétrons. Estes pares, mesmo em pequenas concentrações contribuem de forma significativa para a condutividade elétrica, devido a sua alta mobilidade em relação à mobilidade dos íons. A velocidade de condução eletrônica é 10 vezes maior que a de condução iônica, para o caso do movimento das partículas por vibrações térmicas. À temperatura ambiente, a energia térmica  $kT$  é de aproximadamente 0,025 eV, e a velocidade do elétron por vibrações térmicas ( $v$ ) pode ser determinada como  $\sim 10^7$  cm/s. Por outro lado, para cada núcleo iônico nas mesmas condições tem-se uma velocidade de  $\sim 10^4$  cm/s. Destes dados conclui-se que um elétron leva  $10^{-15}$  s para se locomover  $1 \text{ \AA}$ , enquanto que os núcleos iônicos levariam  $10^{-12}$  s

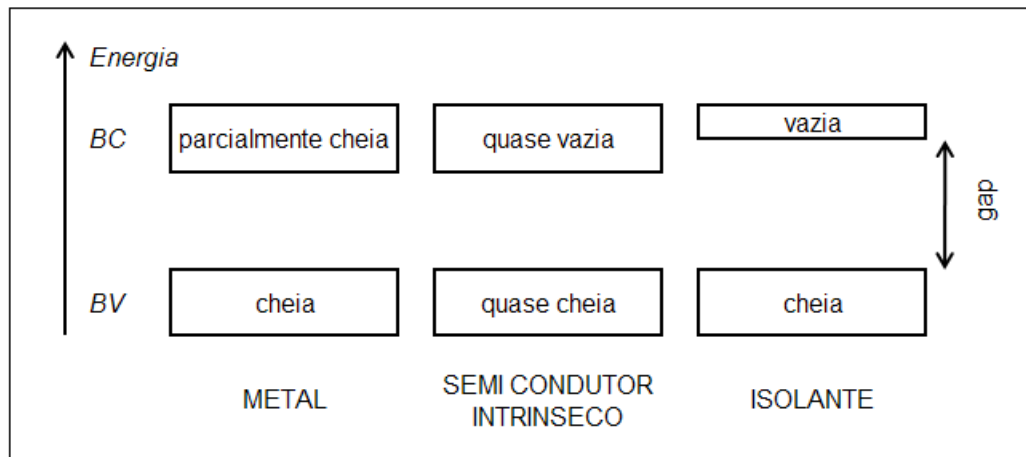


Figura 2-3: Modelo simples de bandas de energia para metais, semicondutores intrínsecos e isolantes, onde *BC*: banda de condução e *BV*: banda de valência

para percorrer a mesma distancia. Por este motivo é possível, pelo menos teoricamente, separar movimento iônico de movimento eletrônico.

A concentração dos elétrons de condução e dos buracos para os compostos altamente estequiométricos é descrito conforme Kingery [19] por:

$$n = p = 2 \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/4} \exp(-E_g / 2k \cdot T) \quad (2.7)$$

onde:

$E_g$  = energia do gap entre a banda de Valência e a banda de condução

$h$  = constante de Planck

$m_e^*$  e  $m_h^*$  = massas efetivas do elétron e do buraco (como existe uma força de interação entre elétron, buraco e a rede, as respectivas massas podem ser maiores ou menores que a massa real do elétron).

Pode-se, portanto, calcular o numero de elétrons e dos buracos que participam do processo de condução a uma dada temperatura, conhecendo-se as massas efetivas e a energia do *gap* do isolante em estudo.

A semicondução extrínseca é caracterizada pela presença de dopantes que introduzem excesso de elétrons ou de buracos. Usando o

modelo de banda de energia, situam-se o nível doador abaixo da banda de condução (semicondução tipo n) e o nível receptor acima da banda de valência (semicondução tipo p) do *gap* total, respectivamente.

A figura 2.4 mostra a posição do nível de energia de alguns defeitos nativos em óxido de alumínio, assim como a posição de alguns dopantes, que pode ser determinada por meio de mudanças de intensidade das bandas de absorção com a temperatura ou por absorção óptica [20].

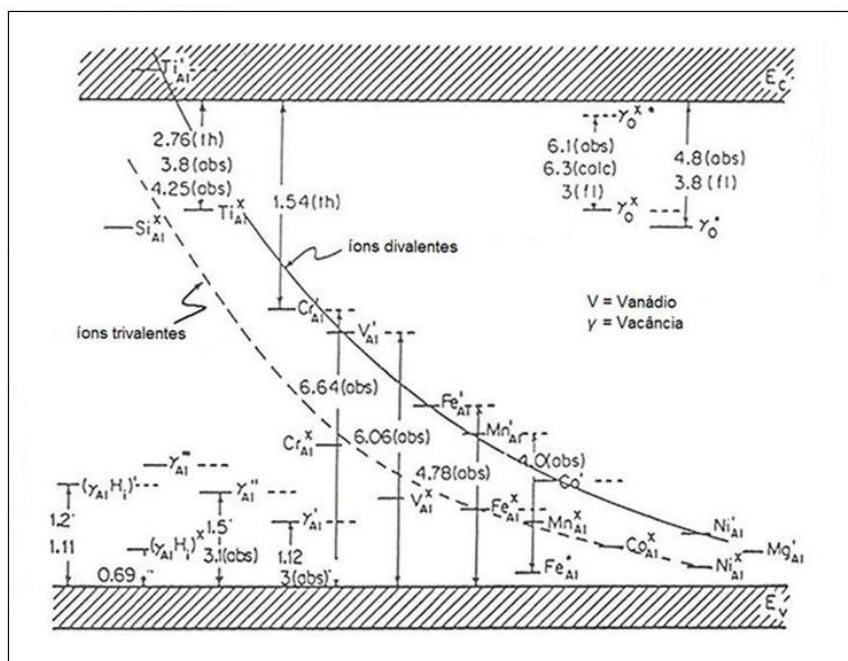


Figura 2-4: Níveis de energia de vários defeitos nativos e dopantes em Óxido de Alumínio

## 2.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM OXIDO DE ALUMINIO

O Óxido de Alumínio é um dos óxidos termodinamicamente mais estáveis. Correlações empíricas mostram que o seu desvio de estequiometria é extremamente baixo e, portanto, necessita de grande quantidade de energia para apresentar algum tipo de condução elétrica. A ativação térmica é uma das maneiras de induzir ao desequilíbrio termodinâmico.

Os estudos pioneiros de condutividade elétrica de Óxido de Alumínio datam da década de 30, mas somente na década de 60 surgiram as primeiras definições consistentes em relação à sua condutividade.

Oishi e Kingery [21] determinaram o coeficiente de autodifusão do Oxigênio em Óxido de Alumínio mono e policristalino em função da temperatura, utilizando o método de rastreamento de isótopo  $^{18}\text{O}$ , e definiram pela primeira vez as condições para as difusões intrínsecas e extrínsecas. Determinaram experimentalmente o coeficiente de autodifusão intrínseca para monocristais de Óxido de Alumínio para temperaturas superiores a  $1780^{\circ}\text{C}$ :

$$D = 1,9 \times 10^3 \exp(-152.000 \pm 25.000/RT) \quad (2.8)$$

Sugeriram também que a difusão nesta faixa de temperatura ocorre pela formação de defeitos Frenkel ou Schottky, mas preferencialmente por este último, devido ao tipo de empacotamento dos íons Oxigênio na estrutura do óxido.

A energia de ativação necessária para a formação deste defeito foi determinada: 157 kcal / mol. Determinaram também o coeficiente de autodifusão extrínseco para temperaturas inferiores a  $1600^{\circ}\text{C}$ :

$$D = 6,3 \times 10^{-8} \exp(-57.600/RT) \quad (2.9)$$

onde a energia de ativação (57,6 kcal / mol) foi atribuída à mobilidade dos íons do sistema.

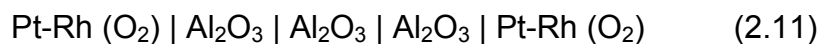
O coeficiente de difusão de íons oxigênio em amostras policristalinas é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que em monocristais, para temperaturas maiores que  $1450^{\circ}\text{C}$ :

$$D = 2,0 \exp(-110.000 \pm 15.000/RT) \quad (2.10)$$

Esta diferença foi atribuída à difusão nos contornos de grão, que é substancialmente maior que a difusão volumétrica. Conseqüentemente, a

difusão ocorre inicialmente ao longo dos contornos de grão e propaga para o volume do cristal.

A contribuição dos íons  $Al^{+9}$  na condutividade foi estimada experimentalmente por Kingery e Melling [22] por meio de observação da perda e ganho de massa nos eletrodos (catodo e anodo) de uma célula eletrolítica com a seguinte configuração:



ligada em série a um coulômetro de prata. Cada amostra, de monocristal de safira, foi pesada antes e após o experimento. As medições indicaram que o numero de transferência de íons  $Al^{+3}$  ( $t_{Al^{+3}}$ ) segundo a equação de Nernst-Einstein (2.4) é igual ou menor que 0,05, nestas condições experimentais, em comparação ao numero de transferência de íons Oxigênio de 0,0001, uma contribuição insignificante, determinado a partir de experimentos anteriores realizados por Oishi e Kingery [21].

Paladino e Kingery [23] estudaram o coeficiente de autodifusão dos íons de Alumínio em Óxido de Alumínio policristalino, na faixa de temperatura compreendida entre 1670 e 1905°C, utilizando o método de rastreamento de isótopo  $^{26}Al$ . Estimaram que os resultados obtidos fossem representativos para a difusão volumétrica, pois a difusão de cátions em sólidos iônicos não é fortemente dependente da presença de contornos de grãos, e nem da orientação do cristal para estruturas de alta simetria.

Apresentaram a relação:

$$D = 28 \exp\{-[(114.000 \pm 15.000)/RT]\} \quad (2.12)$$

e, em comparação com os dados obtidos por Oishi e Kingery [21], indicam que a mobilidade dos íons Alumínio em Óxido de Alumínio é maior que a mobilidade dos íons Oxigênio, que é consistente com a consideração da relação do tamanho iônico para a difusão.



Calcularam também o coeficiente de autodifusão para os respectivos íons, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Íon	Temperatura	Coeficiente de autodifusão
Oxigênio	acima de 1780°C	$10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s
Alumínio	a 1670°C	$10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /s
Alumínio	a 1905°C	$10^{-10}$ cm <sup>2</sup> /s

Tabela 2-1: Coeficiente de autodifusão de íons Oxigênio e Alumínio

Pappis e Kingery [24] apresentaram os resultados das medições de condutividade elétrica em Óxidos de Alumínio mono e policristalino na faixa de temperatura compreendida entre 1300 e 1750°C e pressão parcial de Oxigênio na faixa de  $10^{-10}$  atm; mostraram que o Óxido de Alumínio apresenta a semi-condutividade do tipo *p* a altas pressões de Oxigênio e semi-condução do tipo *n* a baixas pressões de Oxigênio, sugerindo que estes materiais são semi-condutores não estequiométricos anfotéricos.

A condução eletrônica intrínseca está presente no monocristal a temperaturas acima de 1600°C, as baixas ou moderadas pressões parciais de Oxigênio.

A partir destas publicações, vários trabalhos foram realizados, mas existem várias conclusões contraditórias, devido aos problemas experimentais ou ainda a interpretações dos mecanismos. A Figura 2.5 mostra os dados comparativos entre medições realizadas por vários autores, resumidos por Brook [25].

Kitazawa e Coble [26,27] listaram uma série de conclusões contraditórias, para uma mesma faixa de temperatura e atmosfera:

- Mitoff: mecanismo predominante é a condução eletrônica;
- Brook: transporte iônico com íons Al intersticiais como principal portador de carga a alta pressão de Oxigênio;
- Lackey: transição iônico-eletrônico com a temperatura.

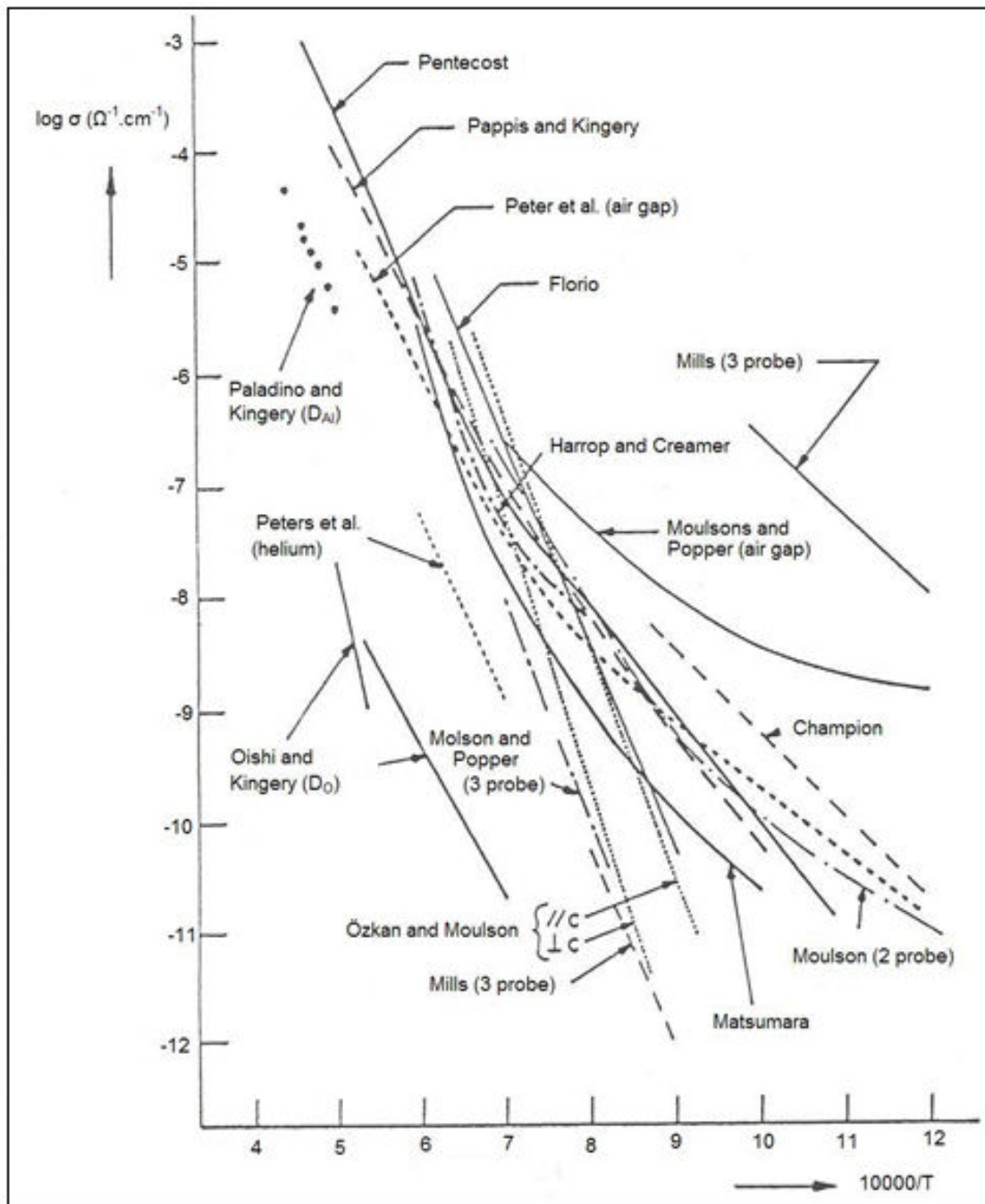


Figura 2-5: Comparação de medidas de condutividade realizadas por diversos autores

Apresentaram também a sua versão para a condutividade elétrica de Óxido de Alumínio, conforme Figura 2.6. Os efeitos da condução via superfície e via gasosa foram eliminados pela utilização do método das 4 pontas, e o

efeito da não estequiometria foi estimado pela variação das condições de pressão parcial do Oxigênio.

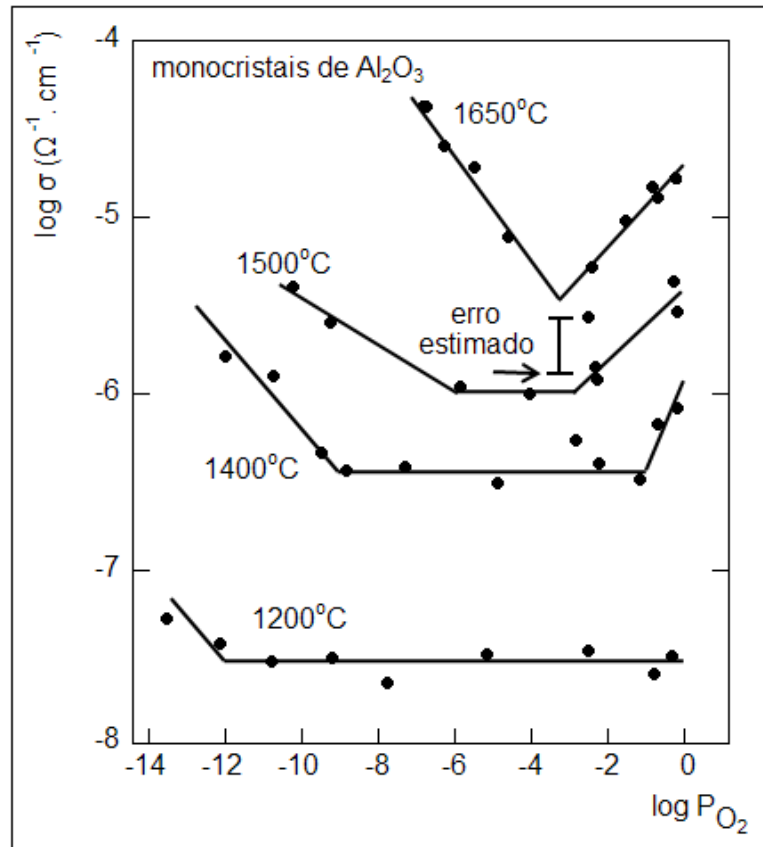


Figura 2-6: Efeito da pressão parcial de  $\text{O}_2$  na condutividade elétrica de monocristais de Óxido de Alumínio

A condução da região intermediária plana é predominantemente iônica, e eletrônica nas respectivas extremidades.

Apresentaram a curva  $\log \sigma \times 1 / T$  (Figura 2.7) e as energias de ativação para a formação de defeitos Frenkel, para a região intrínseca acima de 1400°C, (80 kcal / mol) onde a condução é eletrônica, e para a região extrínseca (57 kcal / mol), em atmosfera de  $\text{O}_2$  puro (1 atm). As aluminas policristalinas apresentaram valores de condutividade significativamente mais altos que em monocristais. Atribui-se este fato à condução eletrônica adicional nos contornos de grãos.

Finalmente, apresentaram um diagrama semi-quantitativo dos mecanismos de condução para monocristais de Óxido de Alumínio em função da temperatura e da pressão parcial de  $O_2$  (Figura 2.8).

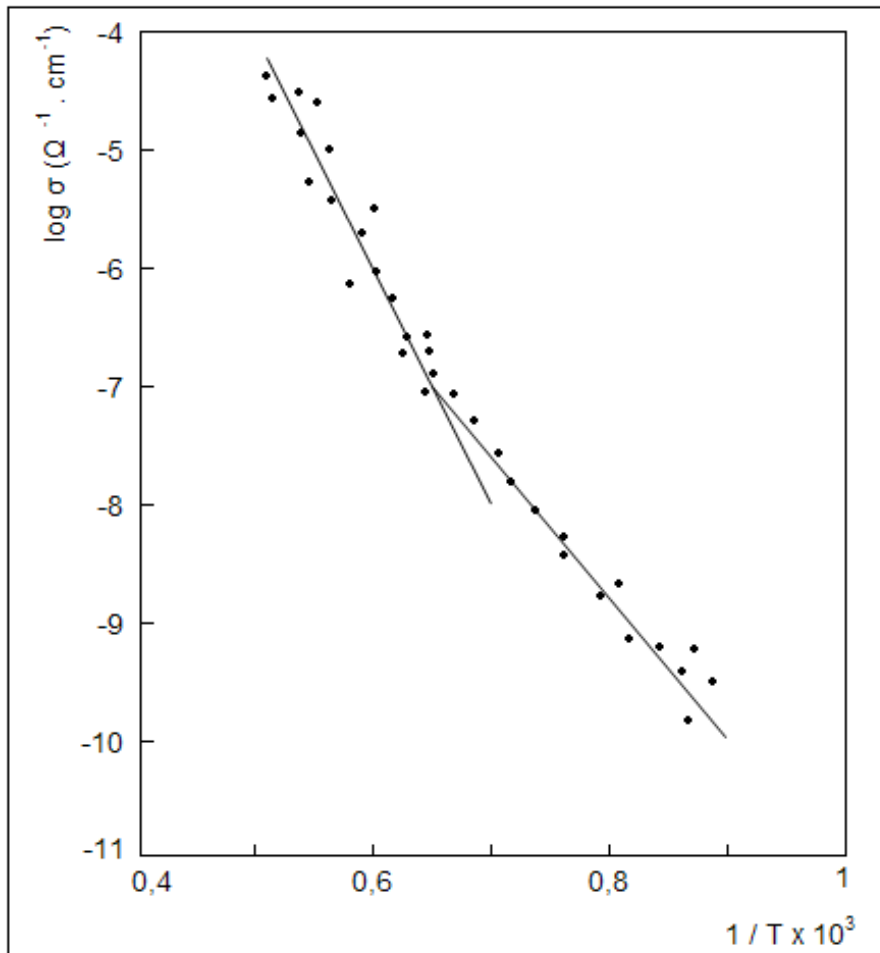


Figura 2-7: Condutividade elétrica de monocristais de Óxido de Alumínio em  $O_2$

O mecanismo de condução predominante para atmosferas redutoras é a condução via elétrons, via buracos para atmosferas oxidantes e condução iônica para as condições intermediárias. E, como a condutividade não depende da pressão parcial de Oxigênio para faixas intermediárias de pressão, a condução iônica tem origens extrínsecas. Portanto, a posição das linhas de contorno pode variar de acordo com a pureza da amostra.

Apesar dos diversos trabalhos publicados sobre a condutividade elétrica em aluminas, os verdadeiros mecanismos ainda não são totalmente conhecidos, conforme artigo publicado por Kröger [20].

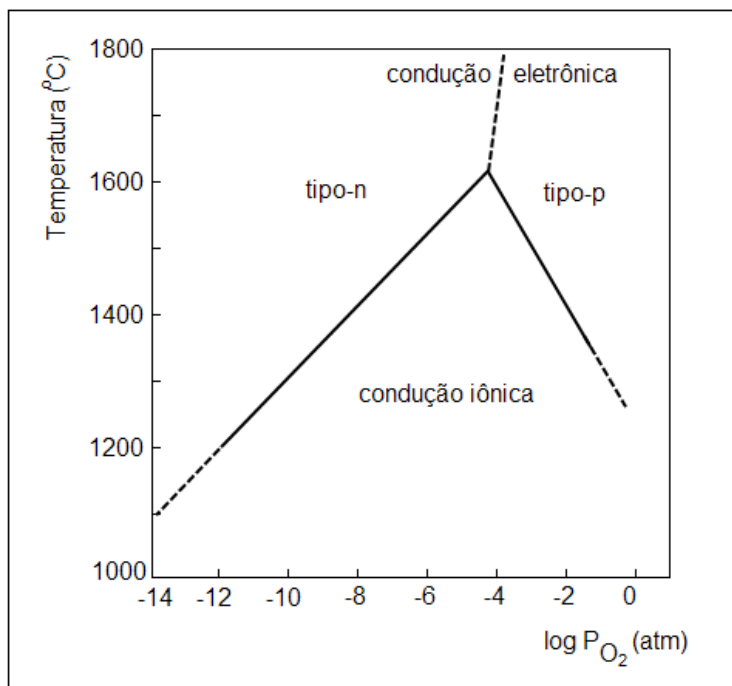


Figura 2-8: Diagrama dos mecanismos de condução em monocristais de Óxido de Alumínio

### 2.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS

Conforme descrito anteriormente, as características da condutividade elétrica de Óxido de Alumínio policristalino tornam-se bastante complexa, pois além dos defeitos estruturais dos monocristais, é comum a presença de outras fases, admitindo-se inclusive a porosidade como uma fase.

Assim, as características microestruturais que definem as propriedades dos materiais policristalinos podem ser:

- a) Numero e identificação das fases, quantidade relativa de cada fase e características de cada fase (tamanho, formato e orientação) [28];

b) A porosidade é definida como a fração volumétrica dos poros abertos e fechados, sendo tamanho, formato e distribuição comparados com as características de outras fases. Muitas propriedades, incluindo a condutividade elétrica, são fortemente dependentes da porosidade.

A condutividade total pode ser expressa pela relação:

$$1/\sigma_t = f_s/\sigma_s + f_p/\sigma_p \quad (2.13)$$

onde:

$\sigma_s$  = condutividade da fase sólida

$\sigma_p$  = condutividade do poro

f = fração volumétrica de cada fase

A energia de ativação para o processo de condução em sólidos porosos pode ser obtida pela relação [29]:

$$\sigma = \alpha \sigma_o [d^{2/3} \beta^{2/3} r^2 - 1] \exp(-Q/RT) \quad (2.14)$$

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica

$\alpha$  e  $\beta$  = constantes geométricas

d = densidade aparente do compacto

r = tamanho (raio) das partículas

R = constante dos gases

$\sigma_o$  = fator pré-exponencial

Ou seja: se a condutividade de um corpo poroso depende da temperatura, com o volume do poro mantendo-se constante durante a medição, a energia de ativação (Q) poderá ser determinada plotando-se  $\log \sigma$  em função do inverso da temperatura absoluta (T).

A influencia da porosidade obtida por diferentes meios de sinterização em aluminas foi recentemente estudada [30]. Amostras de

aluminas foram sinterizadas em atmosferas de CO / CO<sub>2</sub>. Nesta condição, as amostras atingiram uma densificação de 85%, enquanto que as aluminas sinterizadas ao ar atingiram a densificação de 99%. Medidas elétricas a 600°C mostraram um aumento de condutividade elétrica de 5 ordens de grandeza, em relação às aluminas sinterizadas ao ar. Atribui-se este fato à percolação da fase carbono nos contornos de grão, que é removida a temperaturas maiores que 600°C, conseqüentemente diminuindo novamente a sua condutividade.

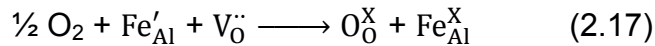
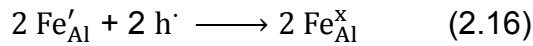
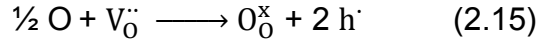
Uma das maneiras de diminuir a porosidade em cerâmicas policristalinas é a utilização de pequenas concentrações de dopantes, para a formação de fases vítreas nos contornos de grãos. No entanto, a presença destas fases, mesmo em pequenas concentrações, poderá acarretar modificações em suas características microestruturais. As impurezas podem modificar as características do contorno de grão, afetando as diferentes propriedades, tais como a deformação plástica a quente ou a condutividade elétrica. Estas fases em óxidos de alta resistividade podem ser detectadas pelas medidas de condutividade elétrica. Estas comparações são possíveis, pois a fase líquida em geral é boa condutora iônica, podendo provocar um grande aumento na condutividade elétrica em relação aos óxidos puros [31]. Podem também atuar diretamente no processo de sinterização, como aceleradores ou controladores de crescimento de grão. MgO é um conhecido aditivo controlador de sinterização em alumina [13].

Estas impurezas provocam também profundas modificações nas características estruturais dos cristais, como a difusão, mesmo em materiais que possuem baixa concentração de defeitos puntiformes intrínsecos, como a alumina. São classificados em impurezas aliovalentes receptores (Mg, Fe e Co) e doadores (Ti, H, Si, Y e Zr) [13]. As características ou as variações nas medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de Oxigênio indicam a forma pela qual estas impurezas agem para encontrar a condição de eletroneutralidade numa rede cristalina.

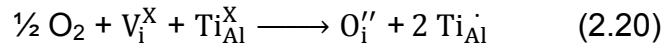
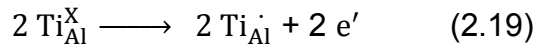
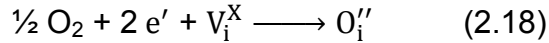
Portanto, os defeitos nativos criados pelas impurezas doadoras e receptoras serão diferentes:  $V_{Al}'''$  ou  $O_i''$  com condutividade eletrônica via

elétrons e  $Al_i'''$  ou  $V_O^\bullet$  com condutividade eletrônica via buracos, respectivamente (ver Apêndice B).

A reação de oxidação por exemplo, para  $Al_2O_3 : Fe$  é descrita por:



A reação de oxidação para  $Al_2O_3 : Ti$  é descrita por:



A reação de oxidação e redução em metais de transição, como Fe e Ti, é acompanhada de mudança nas valências de  $Fe^{+3}$  para  $Fe^{+2}$  e  $Ti^{+4}$  para  $Ti^{+3}$ , respectivamente. No caso de íons de impurezas de valência fixa como Mg [32], não ocorrerá a mudança de carga do Oxigênio próximo à impureza para alcançar a condição de neutralidade, aumentando a concentração de defeitos iônicos nativos  $Al_i^{3\cdot}$  ou  $V_O^\bullet$  com  $[Mg'_{Al}] \approx 3 [Al_i^{3\cdot}]$  ou  $2 [V_O^\bullet]$  e, em menor proporção, aumentando a concentração de buracos. A condutividade será iônica devido a  $V_O^\bullet$  ou  $Al_i^{3\cdot}$  a baixa  $pO_2$  e eletrônica a alta  $pO_2$ .

Propriedades de aluminas policristalinas pura e dopada com Fe e Ti foram investigadas em função do tamanho de grão, concentração de dopantes, pressão parcial de oxigênio e temperatura [33,34]. A condutividade iônica de alumina pura aumenta com o aumento do tamanho médio de grãos  $\bar{g}$ , tornando-se constante para  $\bar{g} > 10 \mu m$ , e a condutividade eletrônica diminuiu com o aumento de  $\bar{g}$ . As condutividades iônicas e eletrônicas para amostras com pequenas concentrações de Si são independentes de  $\bar{g}$ , fato justificado pela presença de segunda fase do tipo alumino-silicatos. Esta fase promove a



condutividade iônica com baixa energia de ativação, observadas a baixas temperaturas, independente da pressão parcial do Oxigênio. Para as amostras de aluminas dopadas com Ti, a condutividade iônica é praticamente independente de  $\bar{g}$ , enquanto que a condutividade eletrônica diminui com o aumento de  $\bar{g}$ . Desta maneira, vê-se, em certas condições, a preferência da condução eletrônica nos contornos de grãos e pouca influencia na condução iônica.

Kröger [20] afirma que a concentração de defeitos formados pela presença de pequenas concentrações de impurezas como 1 ppm já é o suficiente para provocar efeitos tão grandes quanto aos defeitos causados pela não estequiometria ou desordem atômica, sobretudo a altas temperaturas, como a 1600°C.

## 2.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Conceitualmente, o método de medição da condutividade elétrica é bem simples. Basta aplicar um campo elétrico  $\varepsilon$  a um dado material e medir o fluxo de corrente para uma dada unidade de área, ou seja, medir fluxo total de cargas de um lado da amostra para outro.

Primeiramente, devem ser eliminados quaisquer contatos ou barreiras não-ohmicas que impeçam ou dificultem este fluxo. Essa barreira pode ser até uma camada de ar aprisionada entre a amostra e o eletrodo. Para melhorar este contato, é comum a aplicação de uma pressão ou ainda a metalização da superfície da amostra na qual uma pequena camada do eletrodo difunde-se para a amostra.

O aspecto químico do material usado como eletrodo também é um fator importante para o perfeito acoplamento, ou seja, o material deve ser quimicamente inerte às condições de medição. As possíveis transformações de fase ou ainda o coeficiente de expansão térmica também são fatores que não devem ser esquecidos para a escolha ideal dos eletrodos [35].

A Tabela 2.2 mostra tipos de eletrodos e algumas de suas características.

Elemento	T.F. (°C)	Observações
Hg	-38,87	Pode ser usado como contato de metal líquido a baixas temperaturas.
Ga	29,78	Usado como agente de liga para formar contatos de baixa temperatura.
In	156,4	Podem ser utilizadas como eletrodos ou como soldas. Tendem a reagir com Oxigênio e com certos materiais às temperaturas próximas da fusão.
Sn	231,9	
Zn	419,5	
Sb	630,5	
Al	659,7	
Ag	960,5	Relativamente inerte em relação às atmosferas, podendo reagir com determinadas cerâmicas. Pode ser aplicado na forma de tintas ou por deposição a vácuo.
Au	1063	Inerte para a grande maioria dos materiais e atmosferas. Pode ser aplicado na forma de tintas ou por deposição a vácuo.
Cu	1083	Aplicado por deposição a vácuo. Nas atmosferas não inertes reage de forma danosa.
Ni	1455	Contatos deste elemento tendem a ser reativos a altas temperaturas. Às baixas temperaturas são usados em aplicações magnéticas, devido a sua alta permeabilidade. Pode ser aplicado por eletro galvanização.
Pd	1549	Usado para contatos elétricos a temperaturas maiores que 1200°C, facilmente aplicados por deposição a vácuo.
Pt	1773	Inerte, amplamente utilizado para altas temperaturas (~1500°C). Pode ser aplicado por sputtering ou por meio de tintas e pastas.
Rh	1966	Raramente utilizado individualmente, porém muito utilizado em ligas com platina.
Ir	2454	Muito frágil, mas totalmente inerte e pode ser utilizado em temperaturas muito altas.
C (grafite)	3500 (sublimação)	Pode ser aplicado na forma de suspensões coloidais. É bastante estável a altas temperaturas, mas devem-se evitar as atmosferas redutoras.

Tabela 2-2: Tipos de eletrodos e suas características

Vários métodos de medição de condutividade elétrica são conhecidos, e os principais, normalizados pela ABNT [36]. Existem dois métodos normalmente utilizados para a medição de resistividades altas: métodos diretos e métodos de comparação. No método direto realiza-se a medição simultânea da tensão contínua aplicada a um material de resistividade desconhecida e da corrente resultante (método voltímetro-amperímetro). O método comparativo estabelece uma relação entre a resistividade de um material conhecido e outro desconhecido, por meio de uma ponte, ou por

comparação das correntes através dos materiais, sob uma tensão estabelecida.

As principais técnicas do método direto serão descritos sumariamente, com as suas vantagens e desvantagens [37].

#### 2.4.1 METODO DC DAS DUAS PONTAS

A configuração básica deste método é esquematicamente mostrada na Figura 2.9, onde uma voltagem constante ou uma corrente constante é aplicada na amostra. A voltagem  $V$  e a corrente  $I$  são medidas e a condutividade  $\sigma$  é calculada:

$$\sigma = eI / AV \quad (2.21)$$

onde:

$e$  = espessura da amostra

$A$  = área da secção perpendicular à direção da corrente

Este método deve ser aplicado somente para amostras homogêneas e de altíssima resistividade ( $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

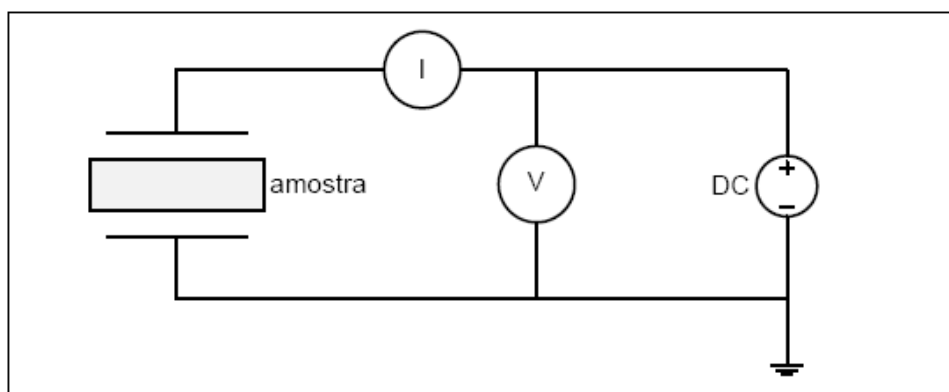


Figura 2-9: Circuito para método *DC* das duas pontas

### 2.4.2 METODO AC DAS DUAS PONTAS

Este método é utilizado quando existem resistências de contato ou quando existem quantidades apreciáveis de condutividade iônica. A Figura 2.10 mostra a representação esquemática deste método.

A variação da frequência permite eliminar os efeitos de contato e distinguir o fluxo eletrônico do iônico.

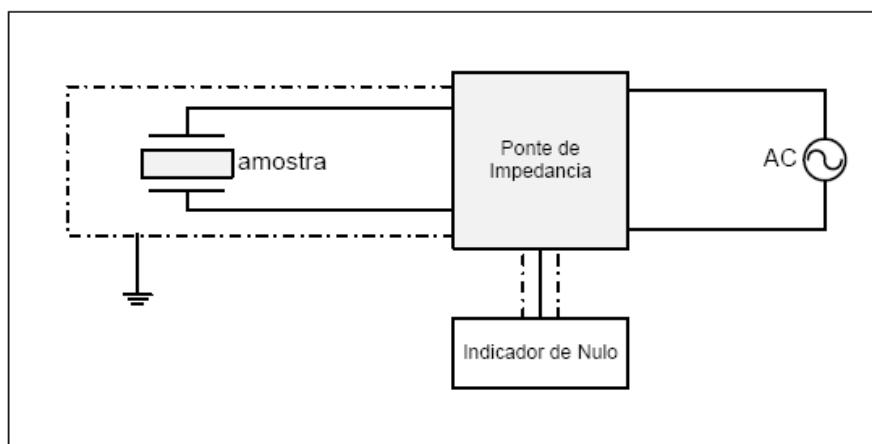


Figura 2-10: Circuito para método AC das duas pontas, onde a fonte AC é de frequência variável.

### 2.4.3 METODO AC E DC DAS TRES PONTAS

O método das três pontas pode ser utilizado para distinguir o processo de condutividade superficial do volumétrico.

A Figura 2.11 mostra a configuração dos eletrodos do método das três pontas para amostras planas e paralelas. O terceiro eletrodo é chamado de anel ou eletrodo de guarda cuja função é diminuir as perdas de corrente ocasionadas devido à resistência de contato entre a amostra e o eletrodo.

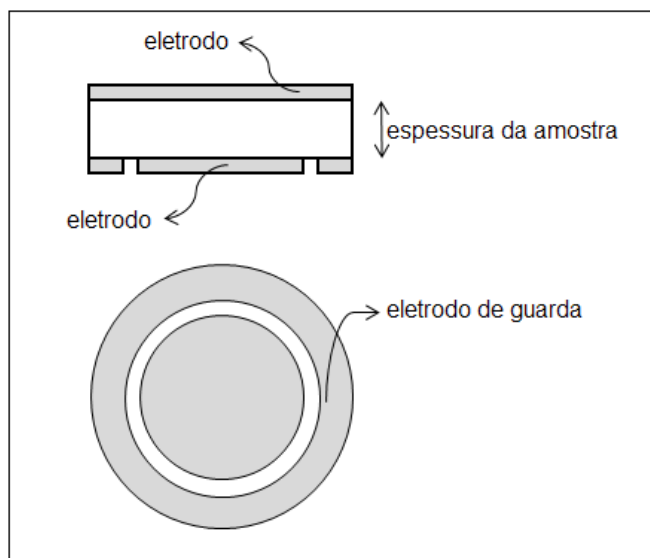


Figura 2-11: Configuração do eletrodo para método das três pontas.

A figura (a) da Figura 2.12 mostra a configuração do sistema para a medição da condutividade volumétrica e superficial de uma amostra de espessura  $e$ .

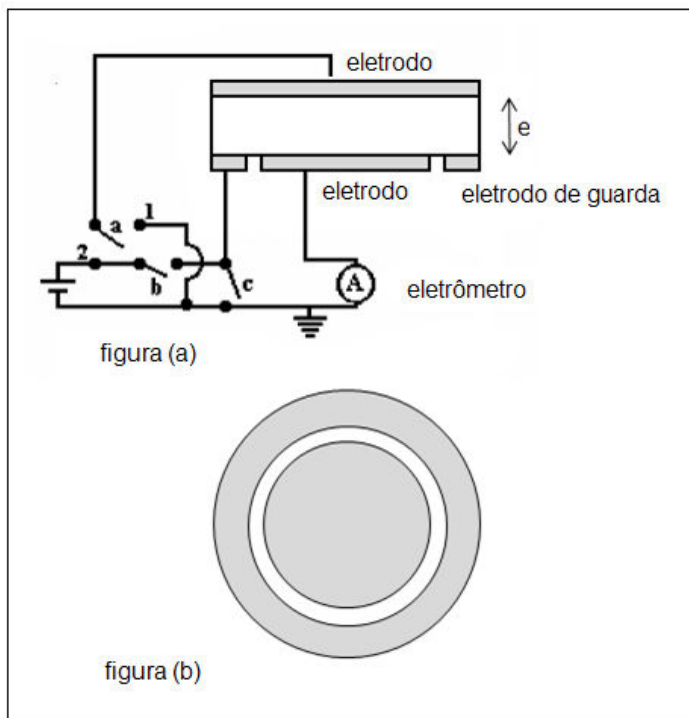


Figura 2-12: Sistema de medição da condutividade volumétrica e superficial

Para a medição da condutividade superficial fecha-se o circuito **a** em **1**, mantendo-se **b** fechado e **c** aberto. Para medição da condutividade volumétrica fecha-se o circuito **a** em **2**, mantendo-se **b** aberto e **c** fechado.

A figura (b) mostra a configuração do eletrodo de guarda.

#### 2.4.4 MÉTODO DAS QUATRO PONTAS

Este método é descrito como o mais eficiente para condutores metálicos ou semicondutores, nas suas mais diversas formas (cilíndricas, circulares, quadradas, etc.).

Com a utilização deste método, esquematizado na Figura 2.13, o efeito ôhmico dos contatos ou camadas de resistência entre o eletrodo e a amostra pode ser eliminado. O método é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados.

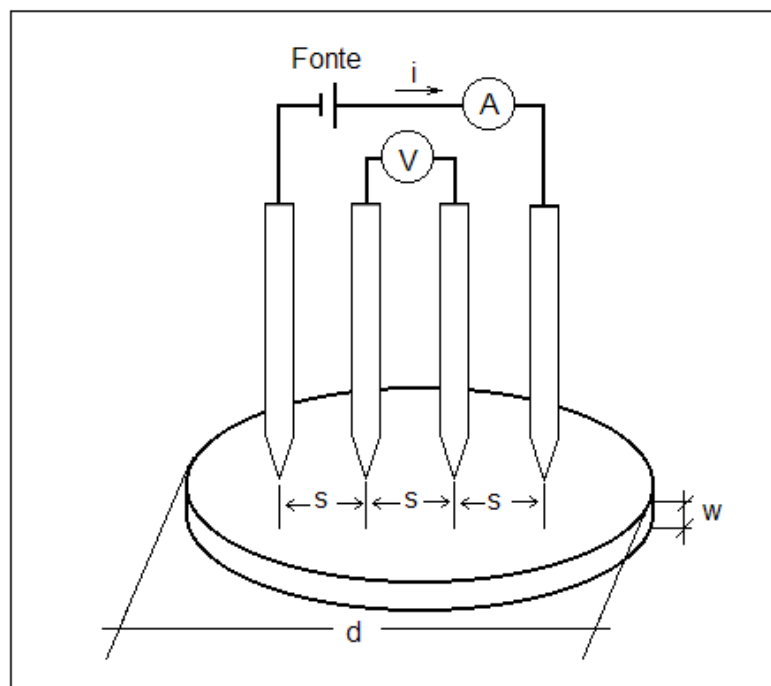


Figura 2-13: Circuito para método das quatro pontas para amostras de dimensões laterais semi-infinitas ( $d \geq 40s$ ) ou finitas ( $d < 40s$ ) com espessura  $w$ , depositadas sobre substratos não condutores.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para a preparação das amostras, adotou-se o procedimento convencional da técnica cerâmica, esquematizado no fluxograma da Figura 3.1.

##### 3.1.1 MATERIA PRIMA

As aluminas Bayer utilizadas são dois tipos comercialmente conhecidos como *C-75* (*Alcan – Canadá*) e *A-16* (*Alcoa – USA*), com as características básicas mostradas na Tabela 3.1.

Tipo	% Na <sub>2</sub> O	Tamanho Médio de Partículas (μm)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
<i>C-75</i>	0,01	2,8	0,49
<i>A-16</i>	0,06	0,6	6,5

Tabela 3-1: Características básicas das aluminas *C-75* e *A-16* <sup>(i)</sup>

A alumina do tipo *C-75* é classificada como não reativa de alta pureza, com aglomerados de fase alfa bastante uniformes. A área superficial apresentada corresponde à fase alfa na totalidade, pois esta alumina é calcinada a altas temperaturas. A alumina do tipo *A-16* é classificada como reativa de alta pureza. Contêm essencialmente aglomerados reativos e orientados, que indicam uma lenta precipitação. Contêm pequenas concentrações de fase não-alfa, pois são calcinadas a temperaturas reduzidas.

---

<sup>i</sup> Dados de catálogos dos fabricantes

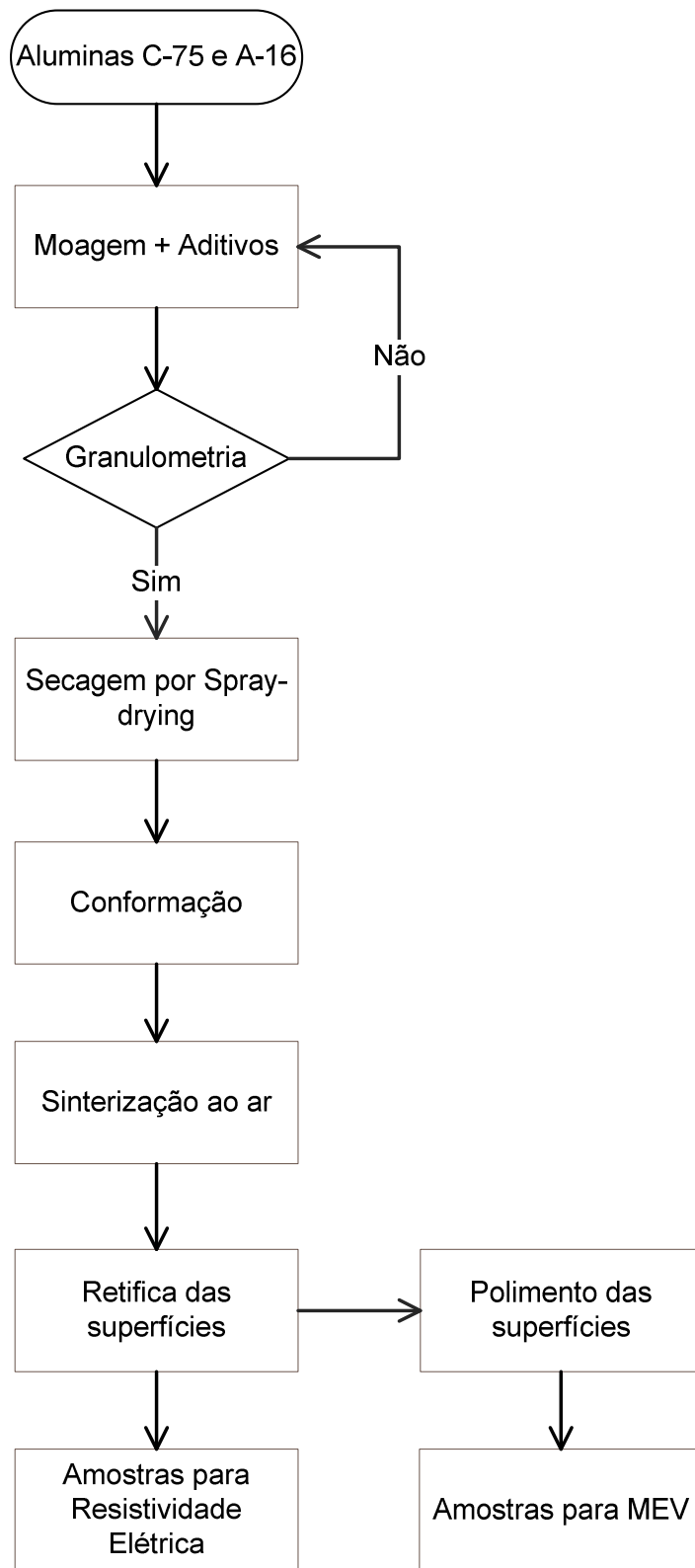


Figura 3-1: Fluxograma de preparação de amostras



### 3.1.2 MOAGEM E MISTURA

As aluminas “brutas”, assim como as amostras após a moagem, foram caracterizadas quanto a sua distribuição do tamanho de partículas por meio de um analisador de partículas tipo “SEDIGRAPH – MODELO 5100” da Micromeritics.

Estas aluminas “brutas” foram preparadas, seguindo-se o fluxograma da Figura 3.2.

A moagem a via úmida foi feita em moinhos de bolas com revestimentos e meios moageiros de alumina, com a proporção esfera : alumina fixada em 3 : 1 <sup>(ii)</sup>, que proporciona a relação ótima entre o espaço útil do moinho e o tempo de moagem.

Uma pequena concentração de defloculante à base de polímero de isobutileno e anidrido maleico, conhecido comercialmente por ISOBAN <sup>(iii)</sup> foi introduzida para possibilitar a rápida moagem e uma dispersão homogênea. A umidade final da barbotina foi fixada em 38%.

A alumina tipo C-75 foi moída durante 120 horas e a alumina tipo A-16 durante 20 horas. Após a caracterização granulométrica, dois tipos de auxiliares de prensagem foram adicionados e misturados durante 5 horas:

- a) Ligante para prensagem, à base de polímero de acrílico e ácido acrílico, comercialmente conhecido como HAMAKOTO <sup>(iv)</sup>, cuja principal função é a de conferir resistência mecânica ao corpo a verde, o suficiente para permitir manuseios ou eventuais processamentos;
- b) Lubrificante ou deslizante, à base de polietilenoglicol (PEG PM-4000) <sup>(v)</sup>, cuja principal função é a de auxiliar o deslizamento interpartículas e também com a parede do molde de prensagem.

---

<sup>ii</sup> Conforme Manual de Instruções para Moagem da NGK do Brasil S.A.

<sup>iii</sup> Kurare Chemicals, Japão

<sup>iv</sup> Hamano Kogyo Kabushiki Gaisha, Japão

<sup>v</sup> Grupo Ultra, Brasil

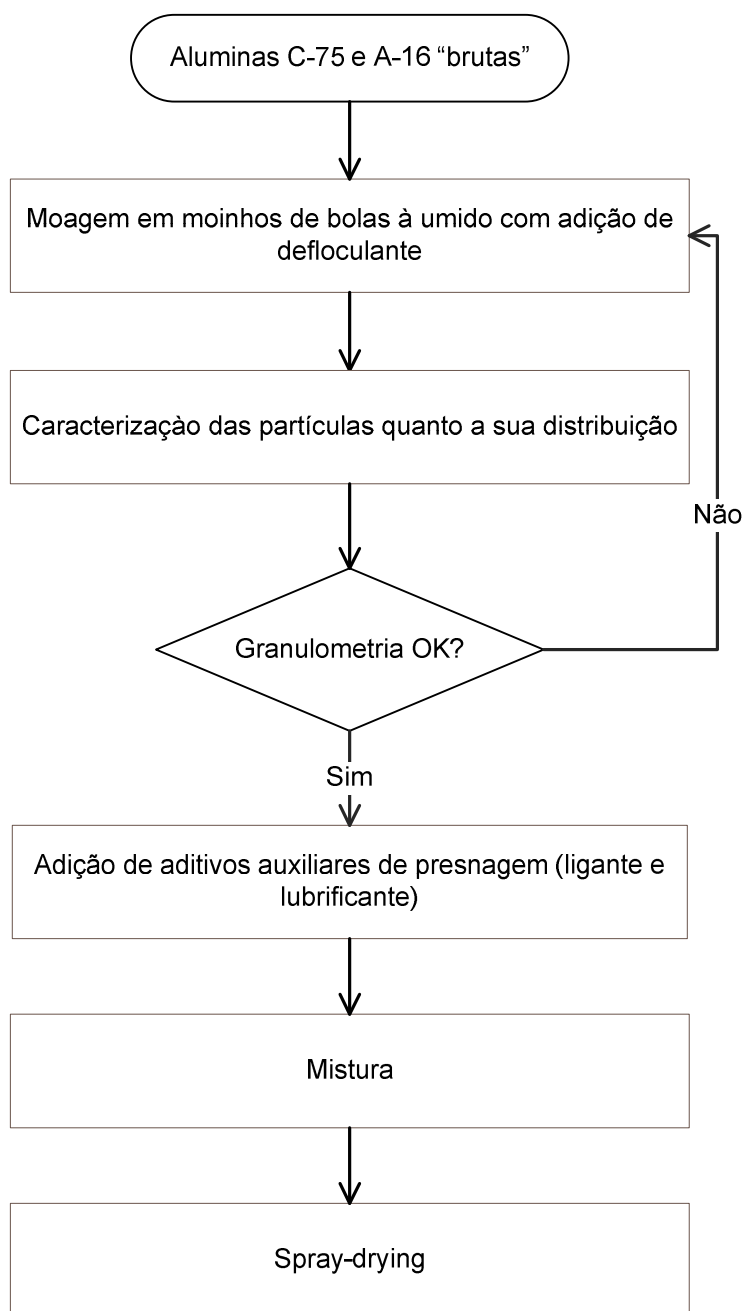


Figura 3-2: Fluxograma do processo de moagem e mistura de aluminas

Para uma boa combinação de diversos tipos de aditivos, alguns critérios devem ser respeitados para conferir características desejáveis:

- a) Na barbotina: compatibilidade química para evitar a formação de aglomerados ou espumas, instabilidade química e/ou biológica, etc.;

- b) No processo: temperaturas de transição vítrea dos componentes de modo a não haver degradação durante a secagem, boa fluidez do pó para um perfeito preenchimento das cavidades dos moldes, capacidade de lubrificação interpartículas e com a parede do molde, resistência mecânica a verde, etc.

Sheppard [38] chama a atenção na necessidade de controle na extração de aditivos na etapa de pré-sinterização, pois em alguns casos é possível observar cinzas ou carbonos residuais em aluminas mesmo sinterizadas a 98% da densidade teórica.

A concentração de cada aditivo utilizado é mostrada na tabela 3.2.

Defloculante ISOBAN (%)	Ligante HAMAKOTO (%)	Lubrificante PEG (%)
0,5	1,5	1

Tabela 3-2: Valores de concentração de aditivos em aluminas (valores representados em peso)

### 3.1.3 SECAGEM

A secagem foi realizada em um atomizador de laboratório, de marca WEMA, com sistema de pulverização por bicos, em contra fluxo ao ar aquecido. A temperatura de secagem foi controlada para que não ocorresse a degradação de aditivos durante a secagem.

Para a obtenção dos grânulos com características semelhantes para os diferentes tipos de barbotina, é necessário que se utilize barbotinas com características também semelhantes. Para fixar a viscosidade destas barbotinas na faixa de 180 a 200 centipoises, foi necessário adicionar mais 0,1% em peso (base sólida) de defloculante ISOBAN, para a alumina C-75.

### 3.1.4 CONFORMAÇÃO

Os pós obtidos por atomização foram conformados por prensagem uniaxial a seco, em sistema de molde flutuante a frio, com 1% de umidade do pó. O objetivo da conformação é o de conferir formatos intermediários ou finais ao pó, tornando-o uma unidade coesa, com porosidade reduzida. Durante a prensagem, os grânulos provenientes da atomização devem fraturar-se, aumentando os contatos interpartículas e conseqüentemente a interação entre as partículas, de forma uniforme dentro da cavidade dos moldes.

A densidade aparente do compacto a verde foi avaliada pelo método geométrico.

### 3.1.5 SINTERIZAÇÃO

As amostras prensadas foram sinterizadas ao ar em um forno MOTOYAMA – SUPER BURN com resistências de Super-Kanthal em três diferentes condições, mostradas na Tabela 3.3, para a obtenção de diferentes microestruturas.

Temperatura máxima (°C)	Patamar Condição 1 (h)	Patamar Condição 2 (h)	Patamar Condição 3 (h)
1250	1	1	1
1350	1	1	1
1450	1	1	1
1550	1	1	1
1600	1	1	1
1650	1	5	10
1700	1	1	1

Tabela 3-3: Diferentes condições de queima para a obtenção de diferentes microestruturas

A taxa de aquecimento para cada etapa de sinterização foi controlada eletronicamente conforme a Tabela 3.4.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi avaliada pelo método de imersão na água.

Etapas	Taxa
$T_{amb}$ a 110°C	400 °C/h
Patamar de 1 hora a 110°C	
110 a 1000°C	300°C/h
1000°C a $T_{máx.}$	150 °C/h
Patamar na $T_{máx.}$ conforme Tabela 3.3	
Resfriamento natural	

Tabela 3-4: Taxa de aquecimento para cada etapa de sinterização

### 3.1.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A superfície das amostras polidas e atacadas termicamente foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura. O equipamento utilizado foi o DIGITAL SCANNING MICROSCOPE – DSM 950 – ZEISS e as condições de ataque térmico são mostradas na Tabela 3.5.

A superfície das amostras polidas foi recobertas por uma fina camada de liga Ouro-Paládio pelo método de evaporação, que possibilita a interação do feixe de elétrons com a amostra.

## 3.2 RESISTIVIDADE ELETRICA

As medidas de resistividade elétrica das amostras foram feitas ao ar em um forno tubular com controlador de temperatura, permitindo a

estabilização de temperatura dentro de  $0,5^{\circ}\text{C}$  durante o tempo suficiente para se efetuar as medidas.

As amostras são inseridas em uma câmara porta amostra construída com tubos de alumina e terminais elétricos de Platina, que é montada dentro do forno tubular.

Temperatura de sinterização ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de ataque térmico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo de ataque (min)
1250	1235	90
1350	1330	75
1450	1420	60
1550	1500	20
1600	1550	15
1650	1600	15
1700	1600	25

Tabela 3-5: Diferentes condições de ataque térmico

A resistência elétrica é determinada pelo método de duas pontas de prova por meio de dois aparelhos: eletrômetro digital KEITHLEY – 616 para resistências na faixa de  $10^8 \Omega$  –  $10^{11} \Omega$  e medidor de altas resistências HEWLETT PACKARD – 4329<sup>a</sup> HIGH RESISTANCE METER para resistências na faixa de  $10^{11} \Omega$  a  $10^{15} \Omega$ ; a temperatura é determinada pela força eletromotriz do termopar por meio de um multímetro FLUKE 8050A. O diagrama de blocos simplificado é apresentado na Figura 3.3.

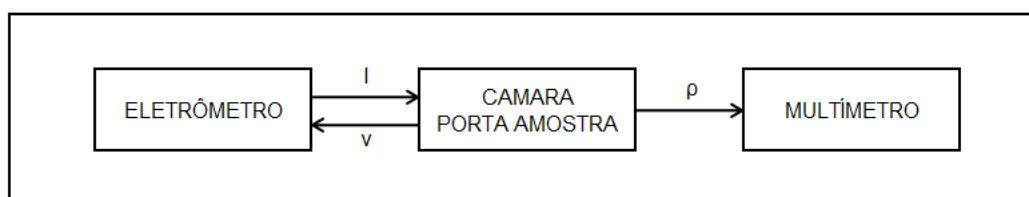


Figura 3-3: Diagrama de blocos simplificado do sistema para a medição de resistividade elétrica

Monocristais de Brometo de Potássio - KBr <sup>(vi)</sup> foram utilizados para a calibração do sistema de medidas.

As medidas de resistividade são feitas estabilizando a amostra a uma temperatura T, injetando-se uma corrente (I) dc, determinando-se o valor da voltagem nos eletrodos V e calculando-se:

$$\rho(T) = (V/I) \cdot (A/l) \quad (3.1)$$

onde:

$\rho$  = resistividade elétrica

T = temperatura absoluta

A = área seccional da amostra em contato com eletrodo

l = espessura da amostra

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura absoluta é expressa por meio da equação de Arrhenius:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(H/kT) \quad (3.2)$$

onde:

$\rho_0$  = constante

H = entalpia associada à condutividade elétrica

k = constante de Boltzmann ( $0,8617 \times 10^{-4}$  eV / K)

T = temperatura absoluta

A técnica de colocação e o tipo de material utilizado como eletrodo são também fatores importantes nas medições [35]. Neste trabalho adotou-se a técnica de aplicação de eletrodos de platina por *sputtering* em plasma de Argônio, pois fornecem os melhores resultados, do ponto de vista de espalhamento de valores.

---

<sup>vi</sup> Harshaw Chem. Co., USA





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO PÓ

Os resultados da análise espectrográfica semiquantitativa das amostras “brutas” e após as respectivas moagens são apresentados na Tabela 4-1.

Elementos	C-75 (A)	C-75 (D)	A-16 (A)	A-16 (D)
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
B	<1	1	<1	1
Cr	<20	10	<10	10
Ni	<10	<10	<10	<10
Zn	<20	<20	<20	<20
Si	50	>500*	35	>500*
Mn	0,5	5	1,5	10
Mg	10	>500*	100	>500*
Pb	<0,5	2	0,5	2
Sn	<2	<2	<2	<2
Bi	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
V	350	350	<20	<20
Cu	<0,5	0,5	0,5	0,5
Ca	500	>500*	150	>500*
Sb	<5	<5	<5	<5
Ga	35	50	10	20
Ti	500	500	<25	35
Na	150	500*	150	500*

Tabela 4-1: Análise espectrográfica semiquantitativa das aluminas onde (A) = amostras “brutas” e (D) = após a moagem, em  $\mu\text{g/g}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 (\*) = principais impurezas provenientes do meio moageiro

As contaminações majoritárias (Si, Mg, Ca e Na) são sabidamente provenientes do meio moageiro e podem causar efeitos desejáveis ou indesejáveis ao produto cerâmico final [39,40]. Neste trabalho, os efeitos foram indesejáveis, como será descrito posteriormente. Os demais elementos mostrados na análise são provenientes das matérias primas (V e Ti) ou introduzidos durante as etapas de fabricação da alumina Bayer como é o caso da alumina A-16 que contém MgO, que tem como função controlar o crescimento de grão.

Os resultados da análise granulométrica das aluminas “brutas” e após a moagem são apresentados nas Figuras 4-1 e 4-2. As curvas à esquerda representam as amostras “brutas” e à direita, as amostras após a moagem.

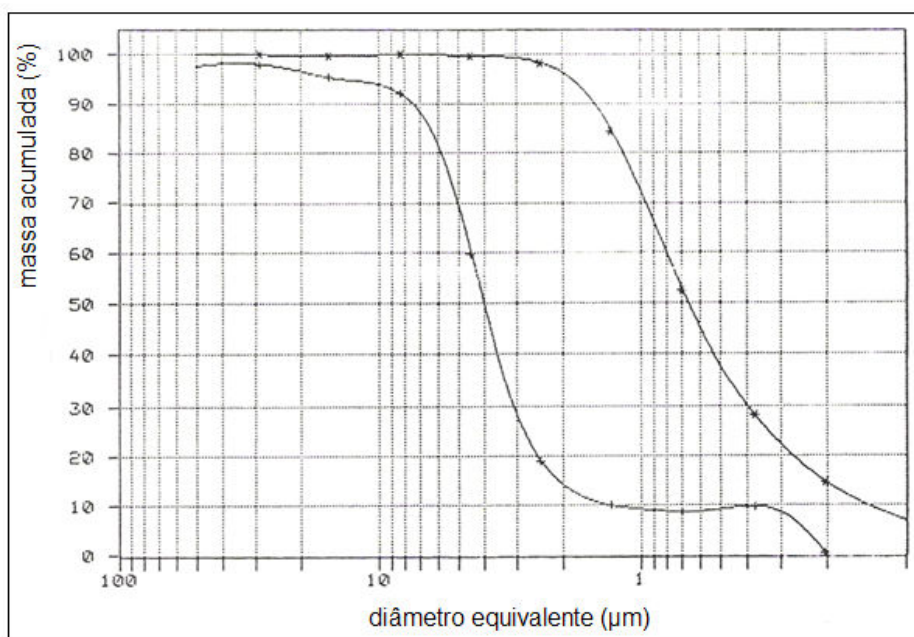


Figura 4-1: Análise granulométrica da alumina C-75, onde a curva da esquerda representa a alumina “bruta”, antes da moagem e a curva da direita representa a alumina após a moagem.

A tabela 4.2 mostra a distribuição típica dos grânulos obtidos por atomização, com uma margem de variação de  $\pm 10\%$ , em peneiras de referência TYLER.

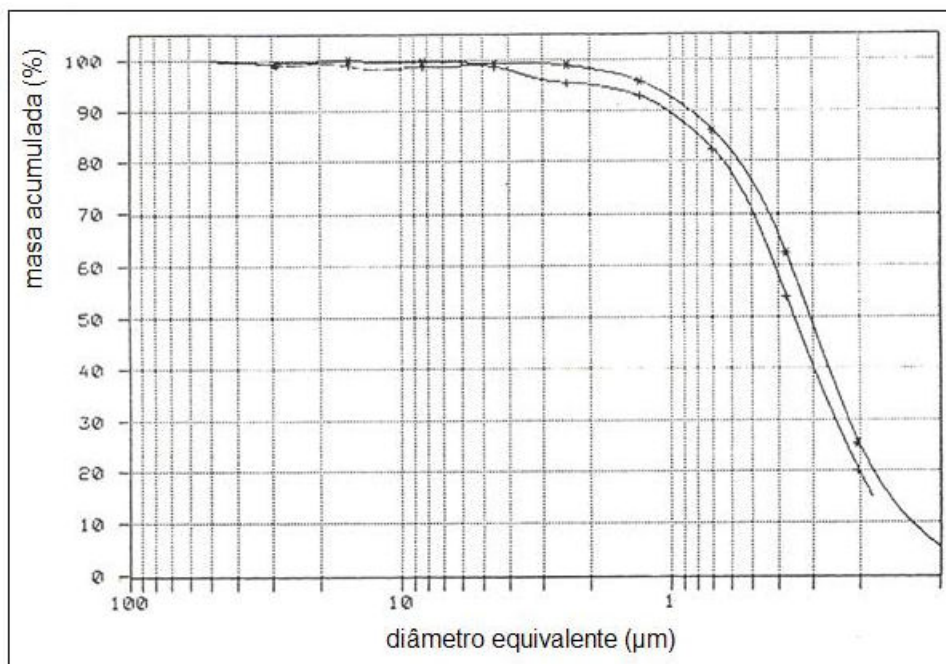


Figura 4-2: Análise granulométrica da alumina A-16, onde a curva da esquerda representa a alumina “bruta”, antes da moagem e a curva da direita representa a alumina após a moagem.

Esta distribuição do tamanho de grânulos deve conferir ao pó uma boa fluidez, no sentido de possibilitar o preenchimento homogêneo do molde de prensagem. Esta distribuição exerce uma influencia significativa na microestrutura do compacto a verde e na sua evolução durante a sinterização e, portanto, nas propriedades cerâmicas finais [41].

Ao iniciar a compactação, a força aplicada pelo movimento da punção deve ser transmitida através da interação de forças no contato entre partículas, como mostra a Figura 4-3.

Malha Tyler	%
80	1
100	2
150	25
200	35
250	20
325	15
<325	2

Tabela 4-2: Distribuição típica dos grânulos obtidos por atomização

## 4.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO COMPACTO

Quando a força aplicada aumenta durante a compactação, aumentam as tensões de contato e com isso também aumentam as forças normal e friccional conforme mostrado na Figura 4-3. O aumento do número de contato por unidade de volume e a grande deformação elástica nos contatos tendem a diminuir a multiplicação de tensões nos pontos de contato.

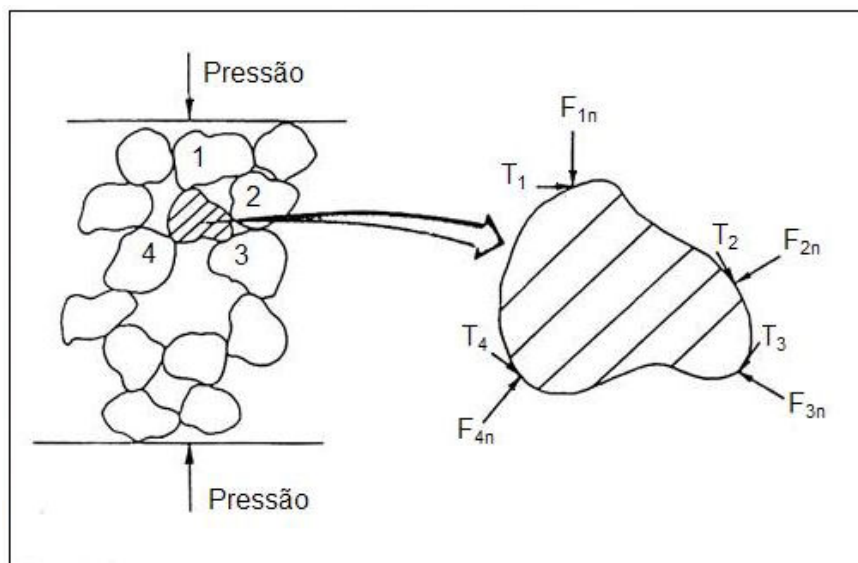


Figura 4-3: Distribuição de forças durante a compactação [42]

A alumina C-75 possui distribuição do tamanho e formato das partículas tal que o coeficiente de fricção entre partículas e a parede do molde, mesmo com a utilização de diferentes concentrações de deslizador (PEG), é maior que na alumina A-16. Este fato é atribuído à atuação significativa das forças friccionais tangenciais decorrentes da aplicação de forças normais. A abrasão com a parede lateral do molde (a tonalidade escura nas laterais do corpo de prova prensado demonstra o desgaste da parede do molde) e o “rangido” emitido durante a compactação são características que mostram a dificuldade de compactação.

Esta dificuldade de compactação pode ser observada pela micrografia da Figura 4-4, onde se vê a presença de grânulos que não foram totalmente fraturados. Vêm-se inclusive ocos remanescentes que provem dos ocos característicos de grânulos do processo de secagem por atomização. Já é possível prever a formação de grandes defeitos durante a evolução da sinterização.

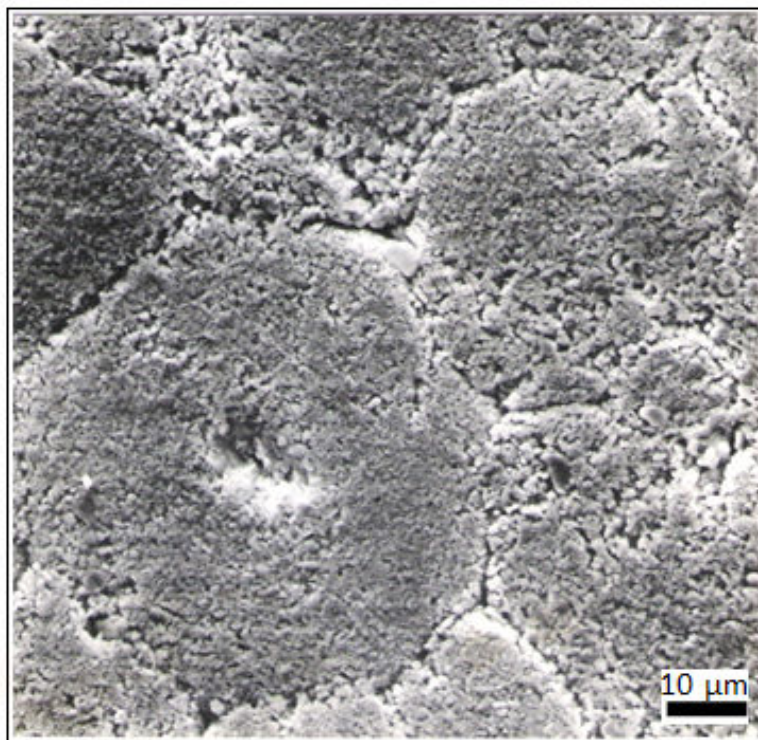


Figura 4-4: Micrografia de grânulos de atomização da alumina C-75 não totalmente fraturados durante a compactação, sinterizada a 1250°C

Ao se comparar a micrografia de alumina *C-75* da Figura 4-4 com a micrografia da alumina *A-16* da Figura 4-15 prensadas a mesma pressão de 1040 kgf/cm<sup>2</sup>, ficam evidentes as diferentes características de prensagem de cada tipo de alumina. Os grânulos de *A-16* foram totalmente fraturados, apresentando um aspecto homogêneo de compactação.

Para minimizar o efeito da compactação, foi necessária a utilização de pressão de prensagem de 1700 kgf/cm<sup>2</sup> (90% da capacidade da prensa) para a compactação da alumina *C-75*, atingindo-se 62% da densidade teórica, maior que a apresentada pela alumina *A-16* (57,5%) prensada a 1040 kgf/cm<sup>2</sup>.

A tabela 4-3 mostra a retração linear para cada etapa de sinterização das aluminas. A alumina *C-75* mesmo tendo a densidade à verde maior que a alumina *A-16* em aproximadamente 8%, possui menor retração linear durante a trajetória de sinterização.

	1250 (°C) (1)	1350 (°C) (1)	1450 (°C) (1)	1550 (°C) (1)	1600 (°C) (1)	1650 (°C) (1)	1650 (°C) (5)	1650 (°C) (10)	1700 (°C) (1)
Retração Linear (%) <i>C-75</i>	1,7	4,6	8,7	14,8	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Retração Linear (%) <i>A-16</i>	4,9	11,0	18,3	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9

Tabela 4-3: Retração linear das aluminas em função da temperatura de sinterização em %

A Figura 4-5 mostra a micrografia de um estágio mais avançado de sinterização da alumina *C-75*, onde se vê regiões com presença de porosidades intra e transgranulares nitidamente distintas, mesmo prensada a 1700 kgf/cm<sup>2</sup>, confirmando assim as dificuldades de compactação do pó e já prevendo-se os possíveis desvios no processo de sinterização.

Tendo em vista que a força motriz para a retração é a redução da energia livre superficial que leva a um equilíbrio geométrico, a configuração interfacial mais estável é aquela cuja energia livre total é mínima, portanto quanto maior a área de superfície (*A-16*), maior será a redução de poros

intergranulares e maior o rearranjo das partículas e conseqüentemente maior a retração volumétrica durante a sinterização.

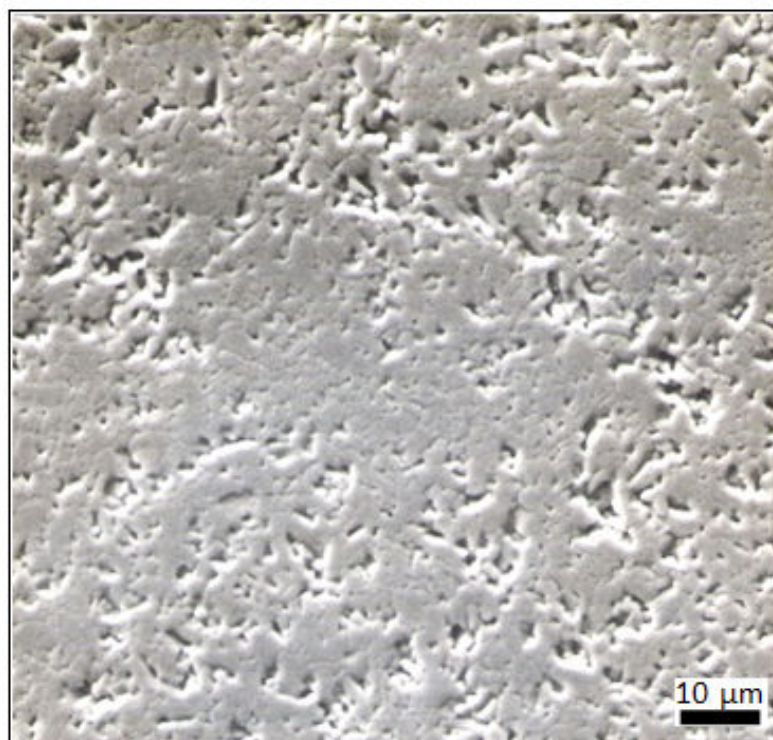


Figura 4-5: Micrografia de estágio mais avançado de sinterização da alumina C-75 prensada a  $1700 \text{ kgf/cm}^2$ , que apresentam distintas fases de porosidade, sinterizada a  $1550^\circ\text{C}$

As tabelas 4.4 e 4.5 mostram a evolução das densidades e porosidades aparentes (DA e PA) durante a sinterização das aluminas C-75 e A-16, respectivamente.

As micrografias desenvolvidas pelas aluminas durante a trajetória de sinterização entre  $1250^\circ\text{C}$  e  $1700^\circ\text{C}$  são mostradas nas Figuras 4-6; 4-7; 4-8; 4-9; 4-10; 4-11; 4-12; 4-13 e 4-14 para a alumina C-75 e 4-15; 4-16; 4-17; 4-18; 4-19; 4-20; 4-21; 4-22 e 4-23 para a alumina A-16.

C-75	1250 (°C) (1)	1350 (°C) (1)	1450 (°C) (1)	1550 (°C) (1)	1600 (°C) (1)	1650 (°C) (1)	1650 (°C) (5)	1650 (°C) (10)	1700 (°C) (1)
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,57	2,79	3,11	3,63	3,78	3,81	3,91	3,92	3,91
PA (%)	35,40	29,80	21,40	5,10	0,74	0,25	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabela 4-4: Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente durante a sinterização da alumina C-75 com os respectivos patamares de tempo de sinterização

A-16	1250 (°C) (1)	1350 (°C) (1)	1450 (°C) (1)	1550 (°C) (1)	1600 (°C) (1)	1650 (°C) (1)	1650 (°C) (5)	1650 (°C) (10)	1700 (°C) (1)
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,59	3,08	3,70	3,90	3,92	3,94	3,95	3,94	3,93
PA (%)	34,30	22,40	3,68	0,19	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabela 4-5: Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente durante a sinterização da alumina A-16 com os respectivos patamares de tempo de sinterização

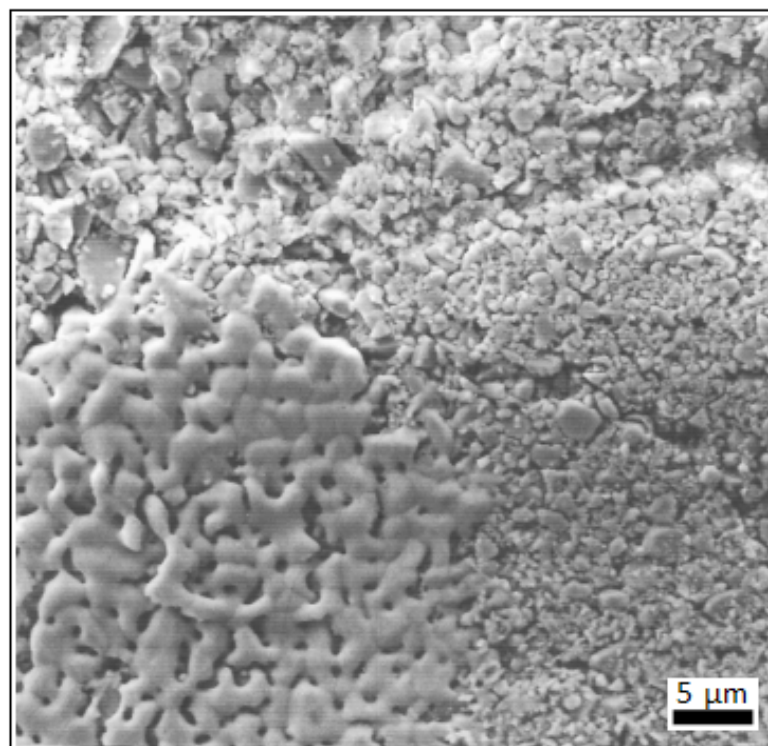


Figura 4-6: Micrografia de alumina C-75 sinterizada a 1250°C



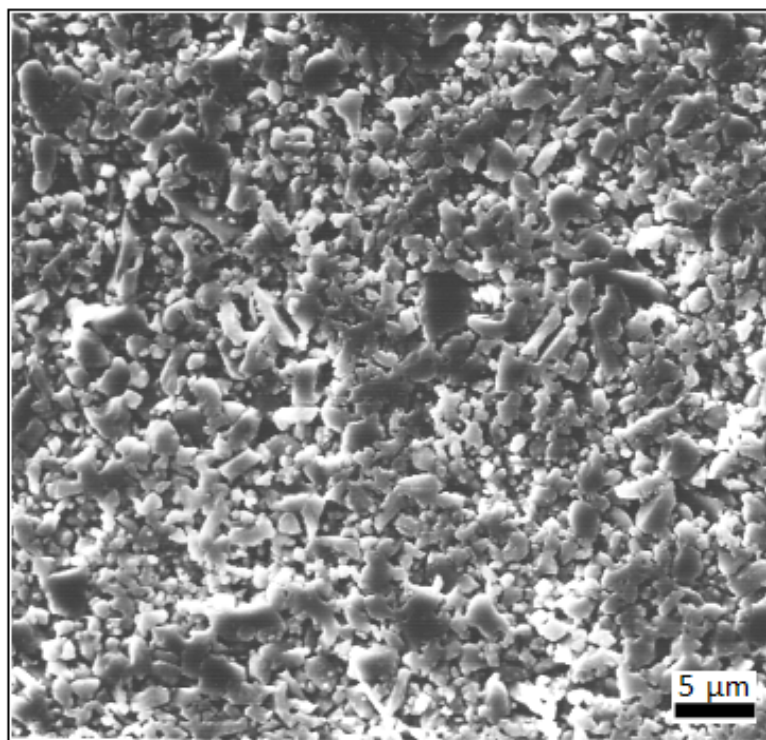


Figura 4-7: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1350°C

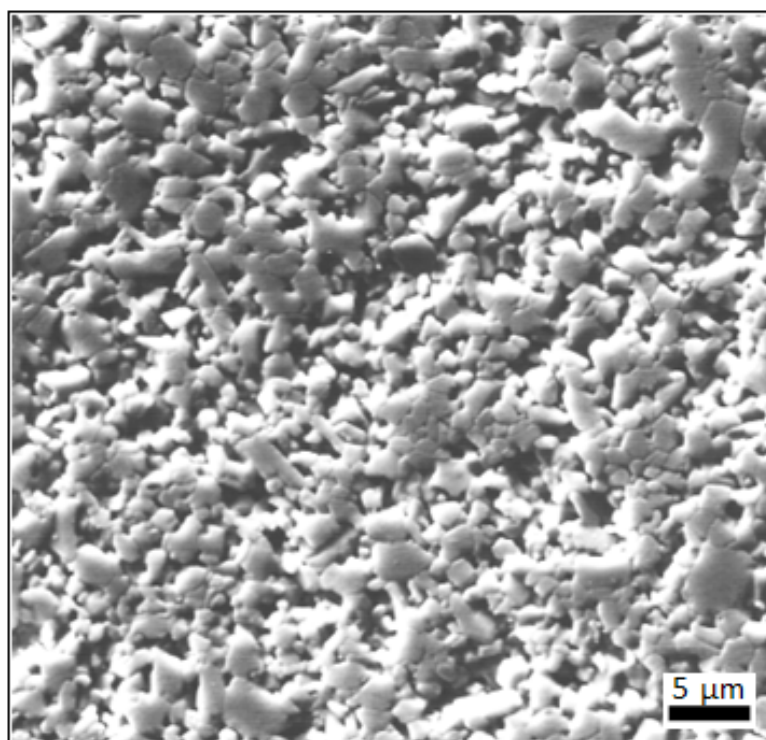


Figura 4-8: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1450°C

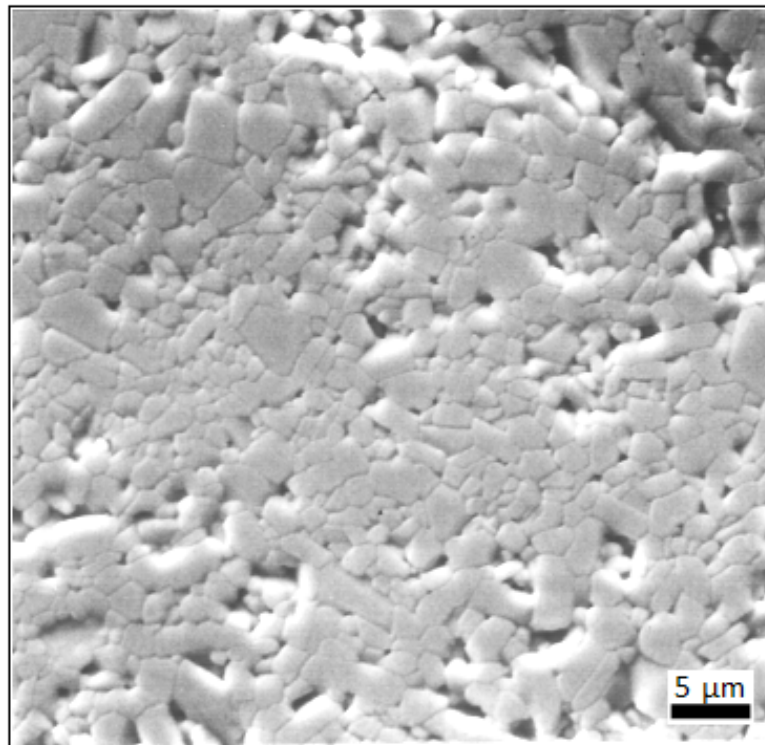


Figura 4-9: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1550°C

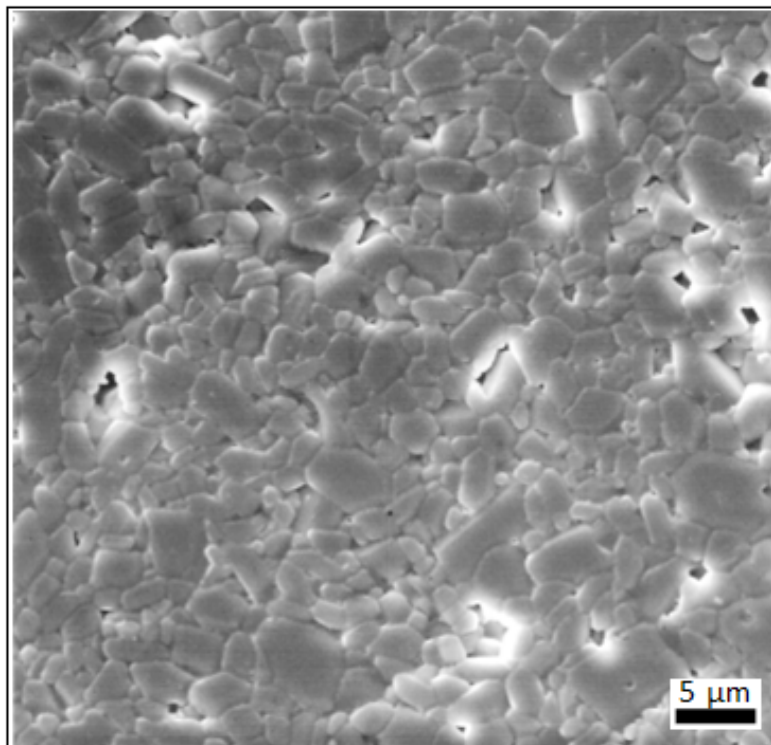


Figura 4-10: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1600°C

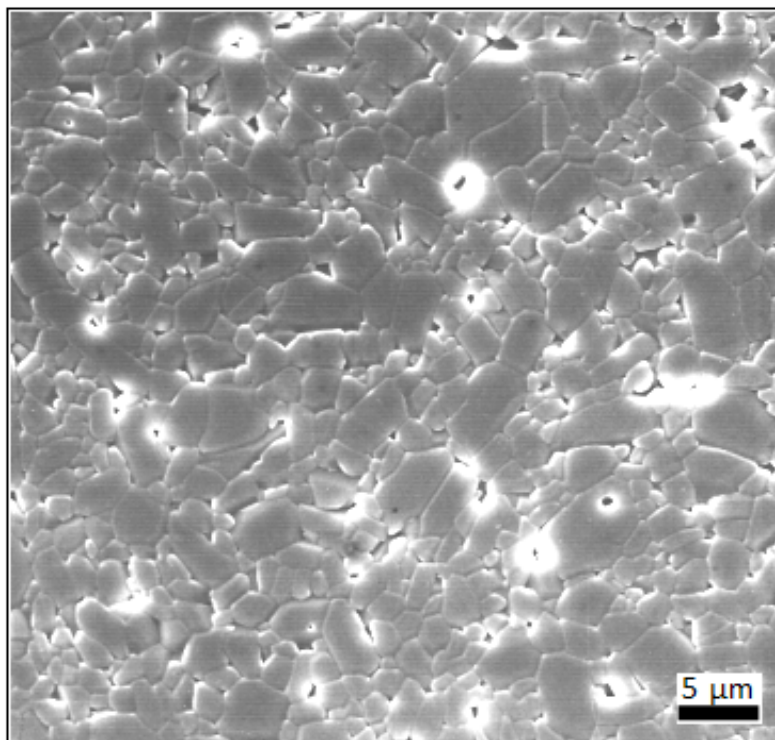


Figura 4-11: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/1 h

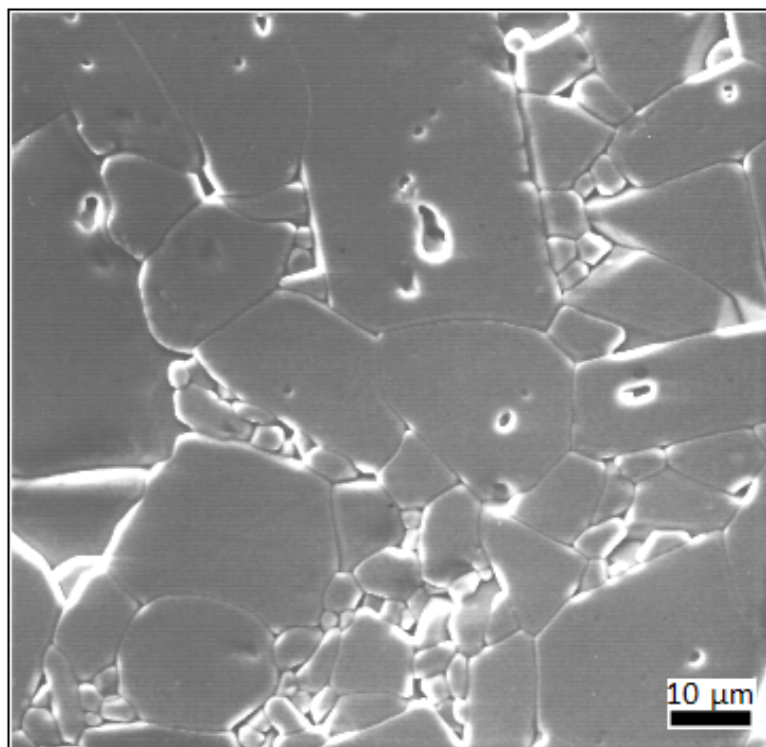


Figura 4-12: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/5 h

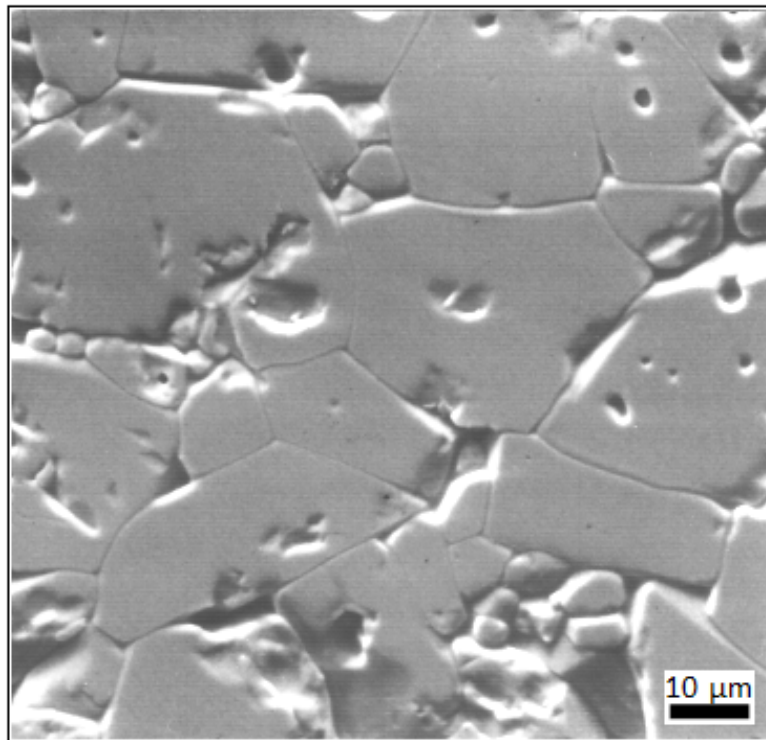


Figura 4-13: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1650°C/10 h

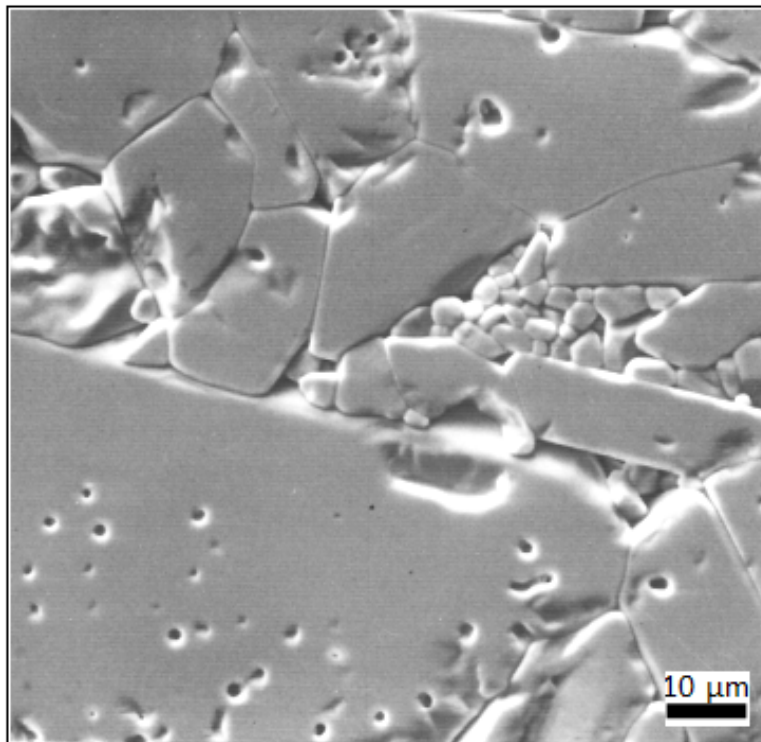


Figura 4-14: Micrografia da alumina C-75 sinterizada a 1700°C

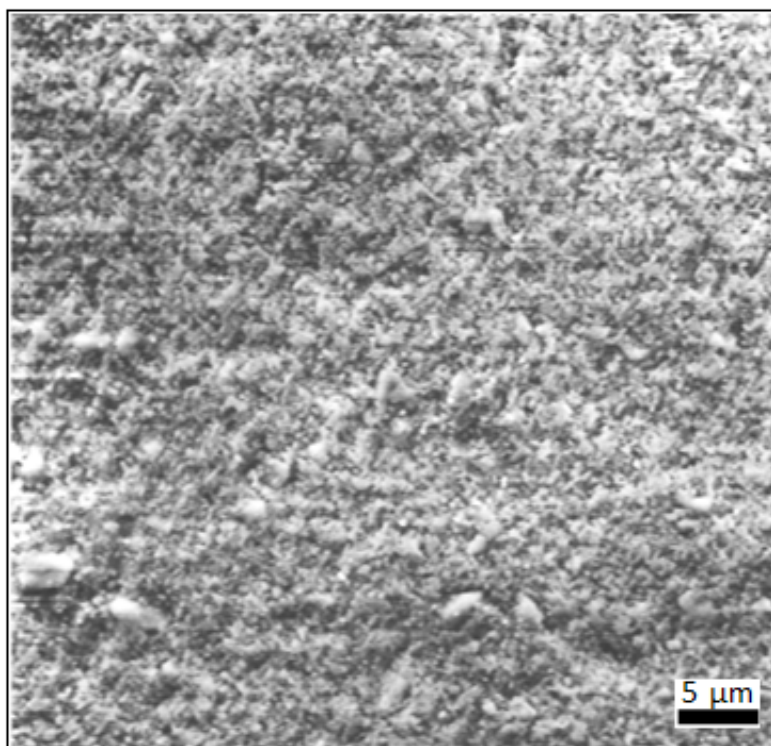


Figura 4-15: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1250°C

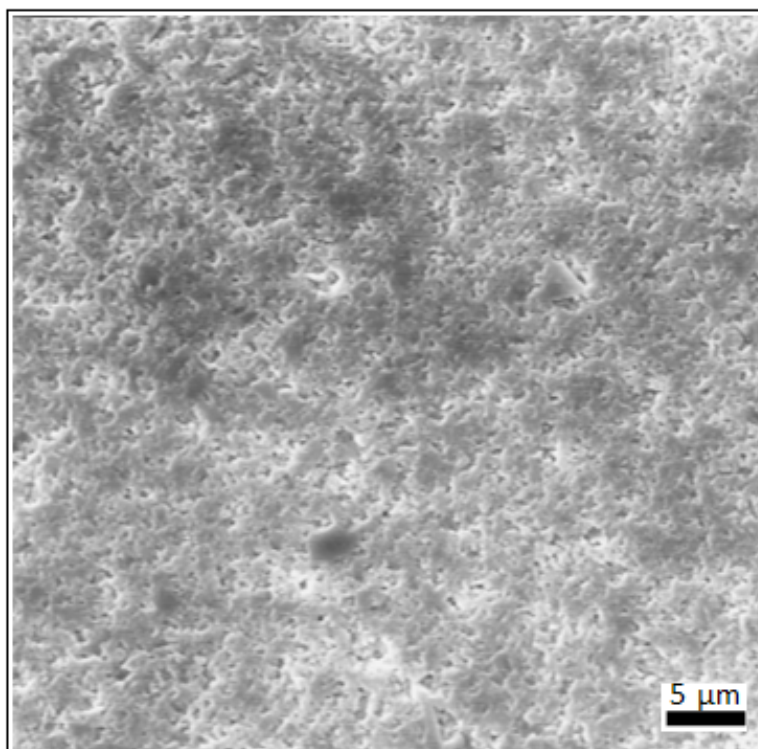


Figura 4-16: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1350°C

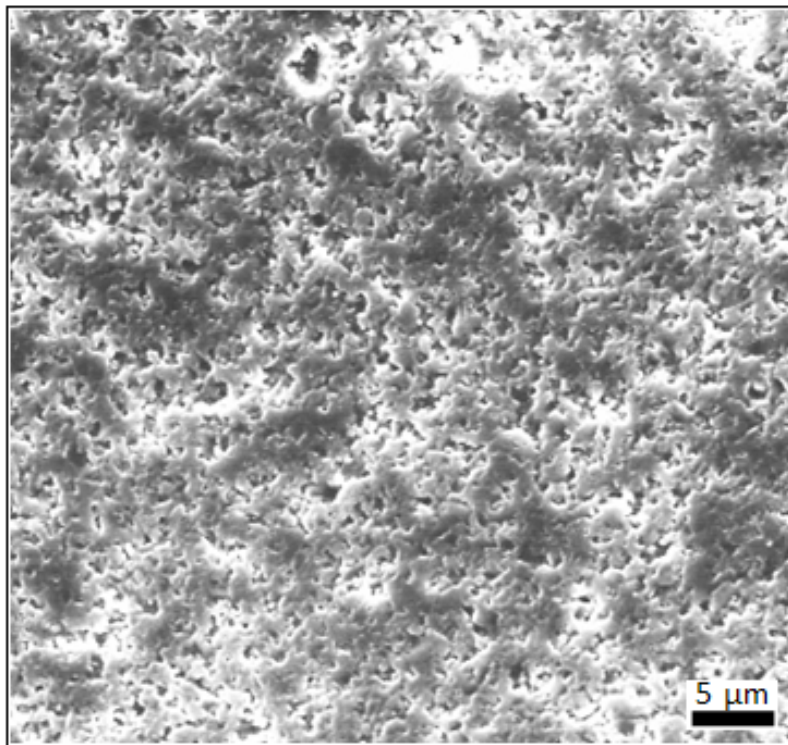


Figura 4-17: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1450°C

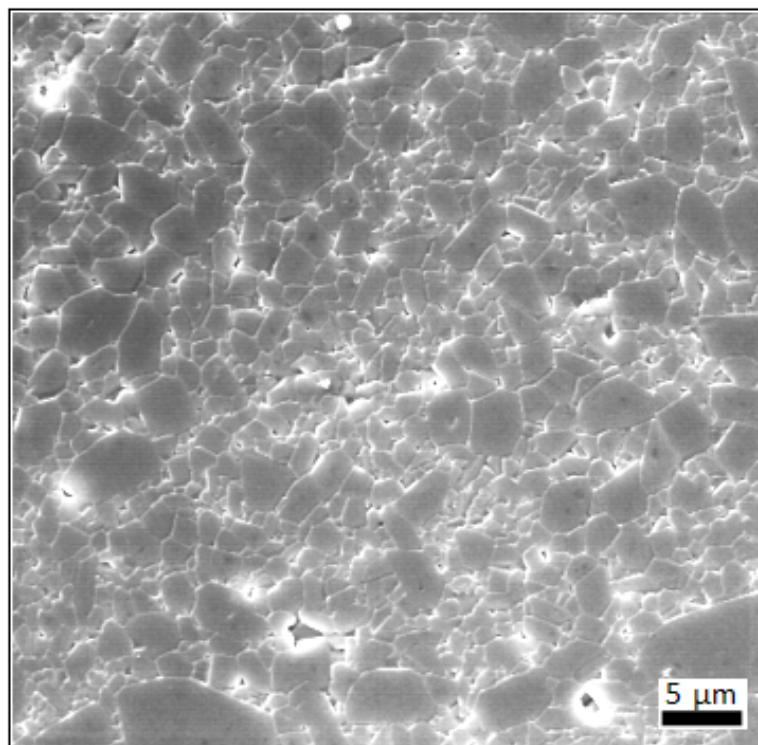


Figura 4-18: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1550°C

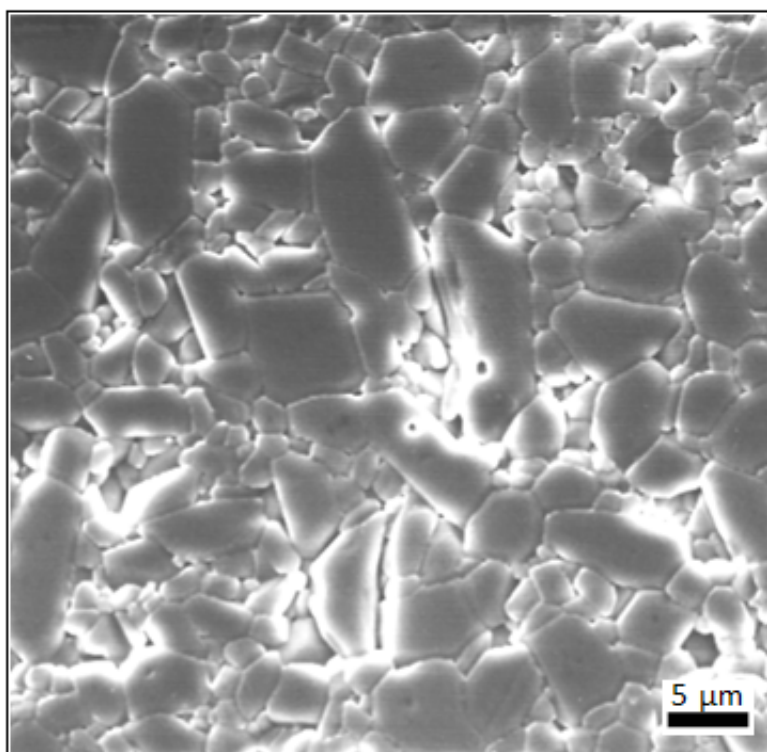


Figura 4-19: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1600°C

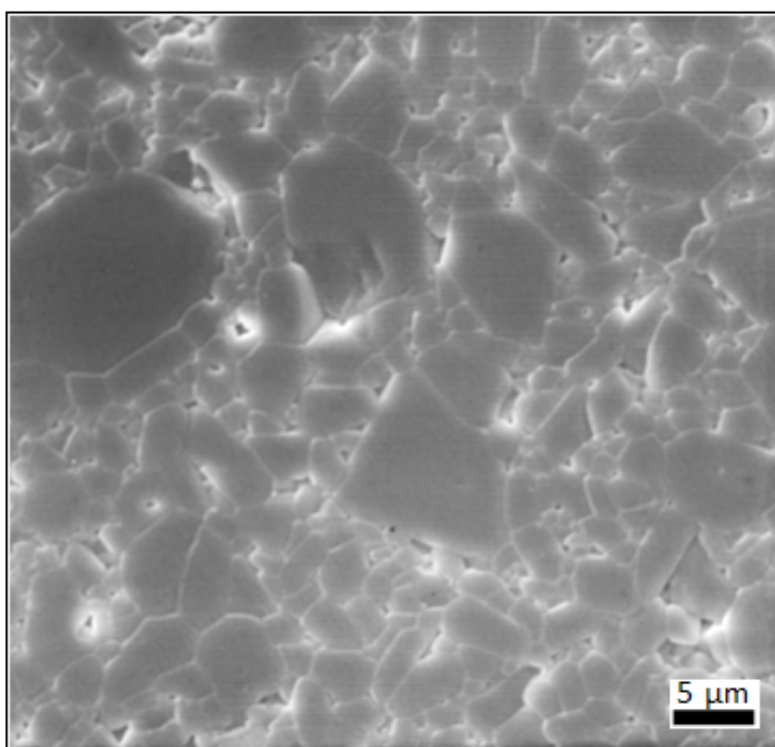


Figura 4-20: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/1 h

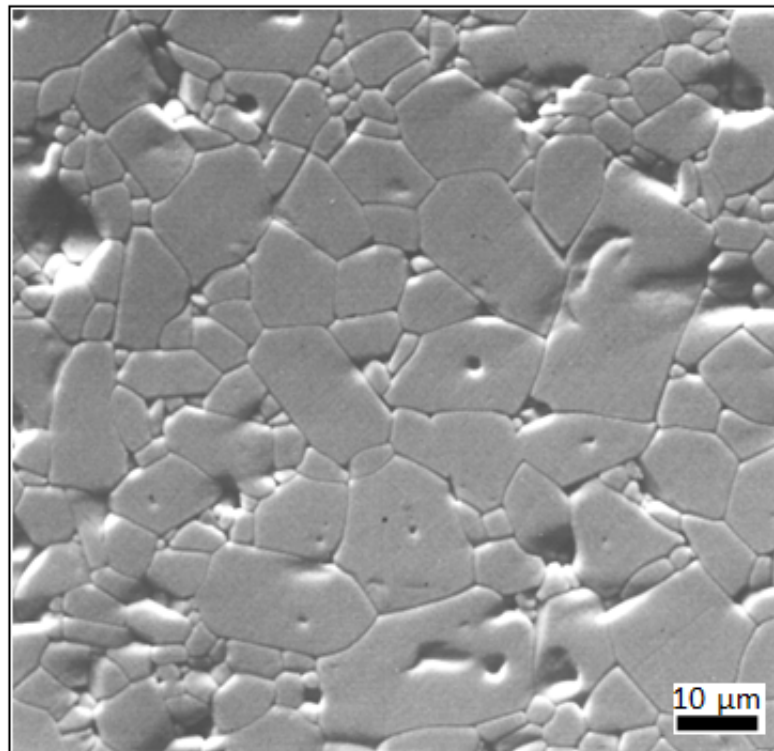


Figura 4-21: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/5 h

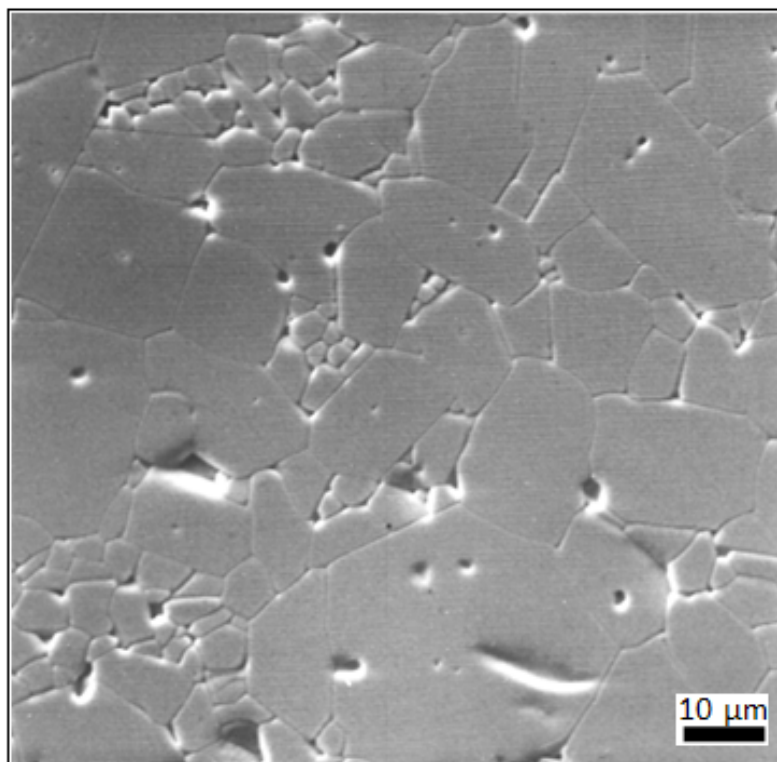


Figura 4-22: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1650°C/10 h



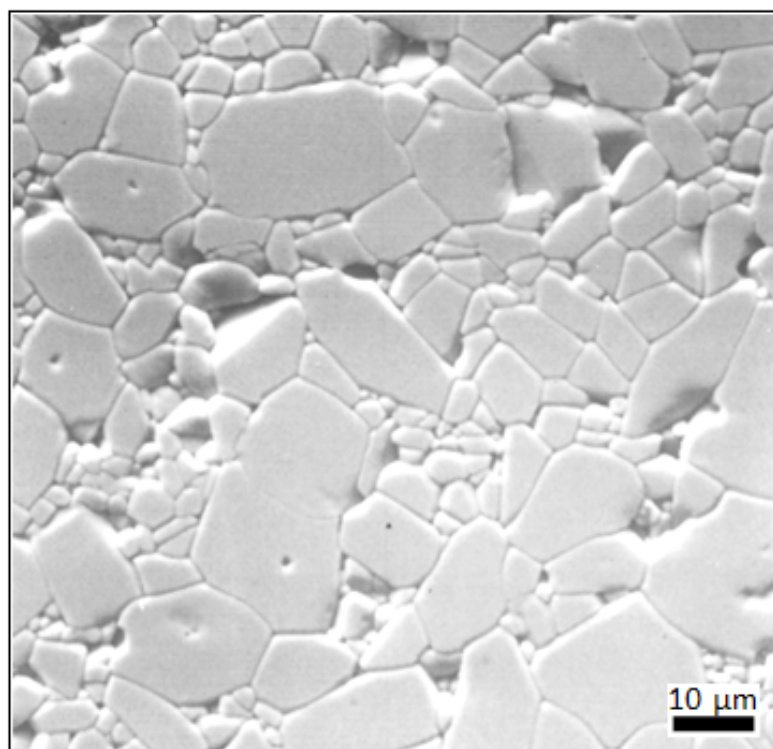


Figura 4-23: Micrografia da alumina A-16 sinterizada a 1700°C

Os respectivos tamanhos médios de grãos ( $\bar{g}$ ) foram avaliados (quando possível) pela média de 10 linhas tomadas ao acaso pelo método de análise linear, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4-6 e 4-7. As tabelas mostram que é possível correlacionar as microestruturas das aluminas com as suas respectivas densidades até certas condições de sinterização. Porém, a altas temperaturas, estas medidas deixam de ser representativas como parâmetros de sinterização.

C-75	1250 (°C) (1)	1350 (°C) (1)	1450 (°C) (1)	1550 (°C) (1)	1600 (°C) (1)	1650 (°C) (1)	1650 (°C) (5)	1650 (°C) (10)	1700 (°C) (1)
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,57	2,79	3,11	3,63	3,78	3,81	3,91	3,92	3,91
$\bar{g}$ (µm)	-	-	-	1,20	1,42	2,05	10,40	19,40	23,60

Tabela 4-6: Correlação entre densidade aparente e tamanho médio de grãos da alumina C-75 com respectivos patamares de tempo de sinterização

A-16	1250 (°C) (1)	1350 (°C) (1)	1450 (°C) (1)	1550 (°C) (1)	1600 (°C) (1)	1650 (°C) (1)	1650 (°C) (5)	1650 (°C) (10)	1700 (°C) (1)
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,59	3,08	3,70	3,90	3,92	3,94	3,95	3,94	3,93
$\bar{g}$ (μm)	-	-	-	1,77	4,05	4,62	7,13	9,82	6,24

Tabela 4-7: Correlação entre densidade aparente e tamanho médio de grãos da alumina A-16 com respectivos patamares de tempo de sinterização

Para o caso das aluminas, que possuem as principais aplicações no campo da mecânica e da eletroeletrônica, é desejável em geral, que se obtenha a sua completa densificação. No entanto, a densificação envolve uma série de mecanismos de difícil identificação individual. Brook [43] propõe as seguintes diretrizes para a obtenção de cerâmicas de alta densidade por sinterização:

a. A razão

$$\Phi = \frac{\text{taxa de densificação}}{\text{taxa de crescimento de grão}}$$

deve ser alta e as opções para mantê-la alta são:

- escolha da curva de queima adequada
- tamanho das partículas do pó de partida
- escolha de aditivos adequados

b. Os poros devem permanecer nos contornos de grãos. As opções para dificultar o movimento dos contornos de grãos são:

- escolha de aditivos adequados
- distribuição estreita de tamanho de partículas
- distribuição estreita de tamanho de poros

Durante a sinterização ocorre uma mudança microestrutural no sistema baseada nas opções consideradas por Brook [43], individualmente ou em combinações entre si. Portanto é favorável que se conheça os mecanismos que levam a esta mudança. O modelo típico do estágio inicial de sinterização é mostrado na Figura 4-24, onde o crescimento do “pescoço” é causado pelo movimento dos átomos para esta região, onde:

$D_L$  = difusão pela rede cristalina

$D_B$  = difusão pelo contorno de grão

$D_G$  = difusão por evaporação / condensação

$D_S$  = difusão superficial

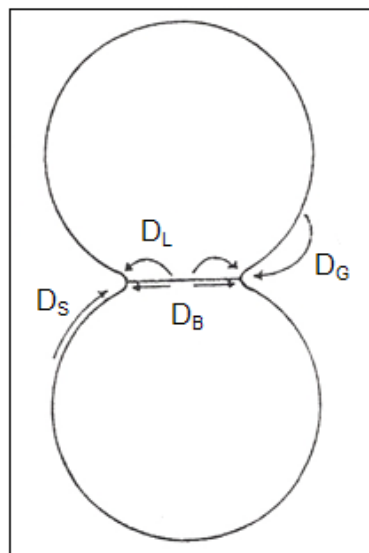


Figura 4-24: Estágio Inicial de sinterização – Modelo de duas esferas

Destes, somente os mecanismos  $D_L$  e  $D_B$  causam a aproximação dos centros das esferas, conseqüentemente a densificação, enquanto que  $D_G$  e  $D_S$  levam ao crescimento de grão sem a densificação. Portanto, se a razão  $\Phi$  é alta, a energia livre superficial poderá ser reduzida preferencialmente pelo mecanismo de densificação, obtendo-se desta forma produtos de alta densidade, com pequenos tamanhos de grãos.

A micrografia de Figura 4-25 pertence a uma região ampliada da Figura 4-6 que mostra a formação e o crescimento de “pescoços” - de forma muito anormal em relação ao resto dos grãos - entre grãos na alumina C-75 sinterizada a 1250°C.

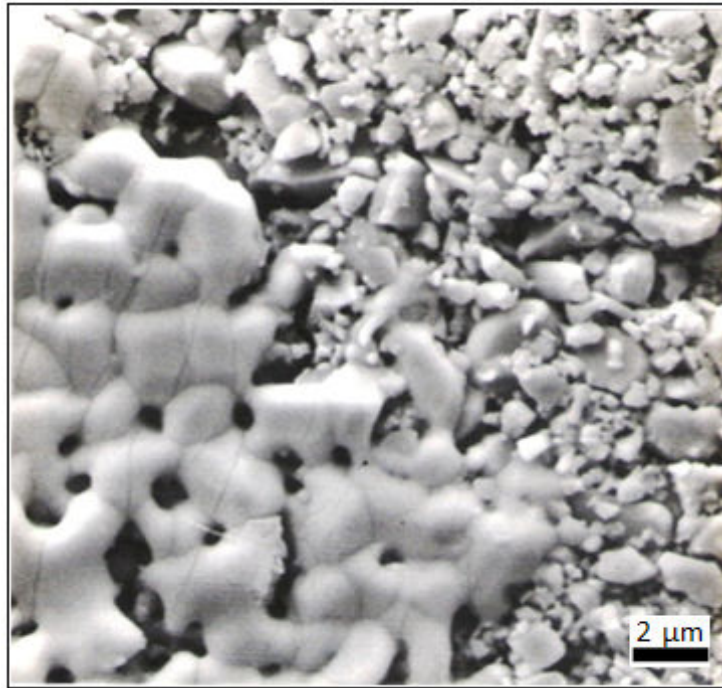


Figura 4-25: Micrografia de mostrando a formação e crescimento de “peçoço” num estágio inicial de sinterização da alumina C-75

Esta anormalidade poderá ao longo da trajetória da sinterização contribuir majoritariamente com  $D_G$  e  $D_S$ , gerando grãos excessivamente grandes, como se pode observar na micrografia da Figura 4-26, que mostra uma imagem reduzida da micrografia da Figura 4-14. Nesta imagem observa-se um grão com um tamanho maior que 120  $\mu\text{m}$  com muita porosidade aprisionada.

No estágio avançado de sinterização mostrado na Figura 4-27,  $D_L$  e  $D_B$  contribuem para transporte dos átomos do contorno de grão para os poros, conseqüentemente contribuindo para a densificação. Na parte inferior, as setas

indicam a direção dos movimentos dos contornos de grão (crescimento de grão).

O quadro superior à esquerda da Figura 4.28 mostra o movimento do contorno de grão, controlado pela presença de poro. Quantidade menor de energia é requerida para movimentar átomos ou íons de um grão de uma superfície convexa para uma superfície côncava. Portanto, os contornos de grão se movimentam para o centro da curvatura.

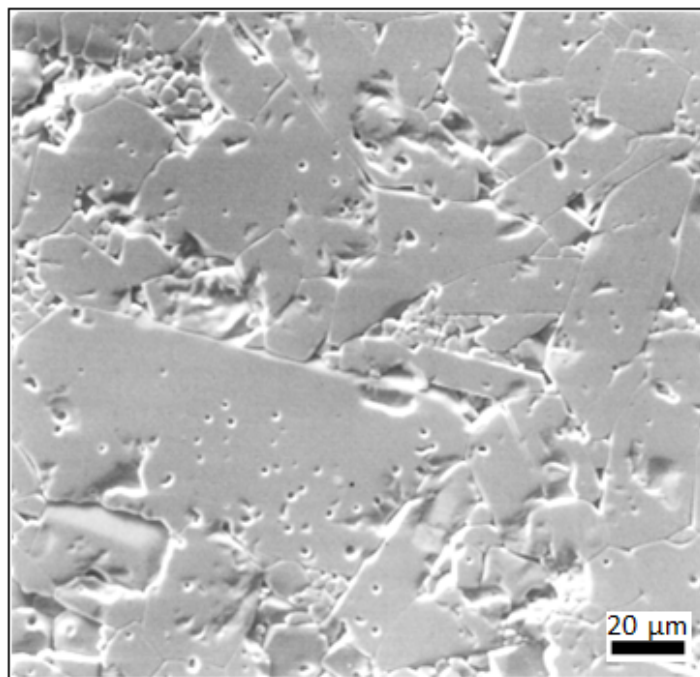


Figura 4-26: Micrografia de alumina C-75 sinterizada a 1700°C, com grãos gigantes de mais de 120 µm

Comparando-se as Tabelas 4-4 e 4-5 com as micrografias das Figuras 4-6 a 4-23, é possível verificar a variação da razão  $\Phi$  em função das diferentes etapas de sinterização.

A micrografia da Figura 4-14 da alumina C-75 mostra crescimentos anormais de grãos e uma grande quantidade de poros aprisionados intragrãos. Para analisar tal fenômeno recorreu-se ao mapa de desenvolvimento microestrutural proposto por Harmer (13), esquematizado na Figura 4-29, onde:

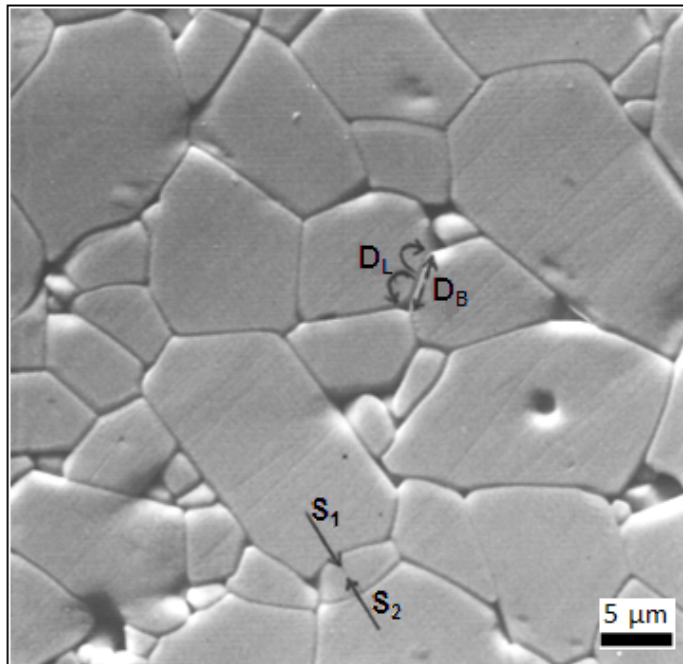


Figura 4-27: Ampliação da micrografia da Figura 4-21- estágio avançado de sinterização, onde  $D_L$  e  $D_B$  contribuem para a densificação, enquanto que as setas  $S_1$  e  $S_2$  mostram a direção do crescimento de grão

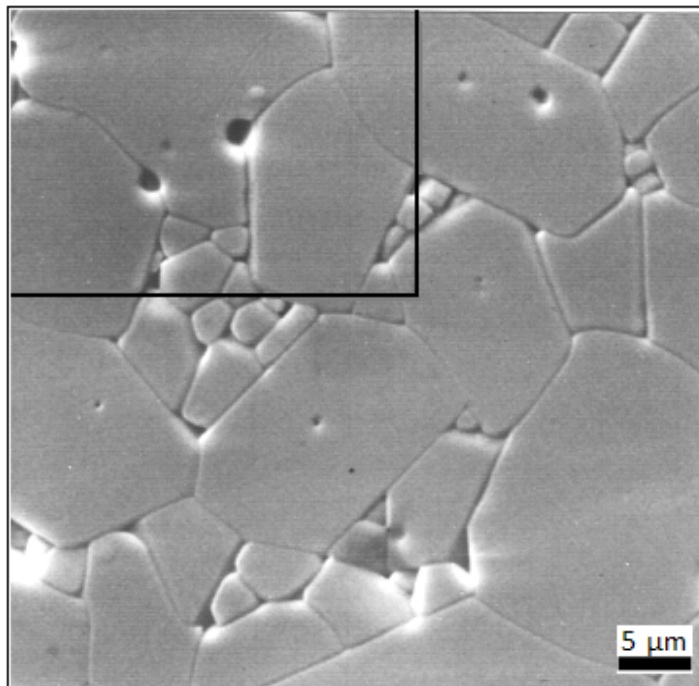


Figura 4-28: Movimento do contorno de grão controlado pela presença de poro

- DL = difusão pela rede cristalina
- DS = difusão superficial
- DB = difusão pelo contorno de grão
- G\* = tamanho de grão crítico
- d\* = densidade crítica

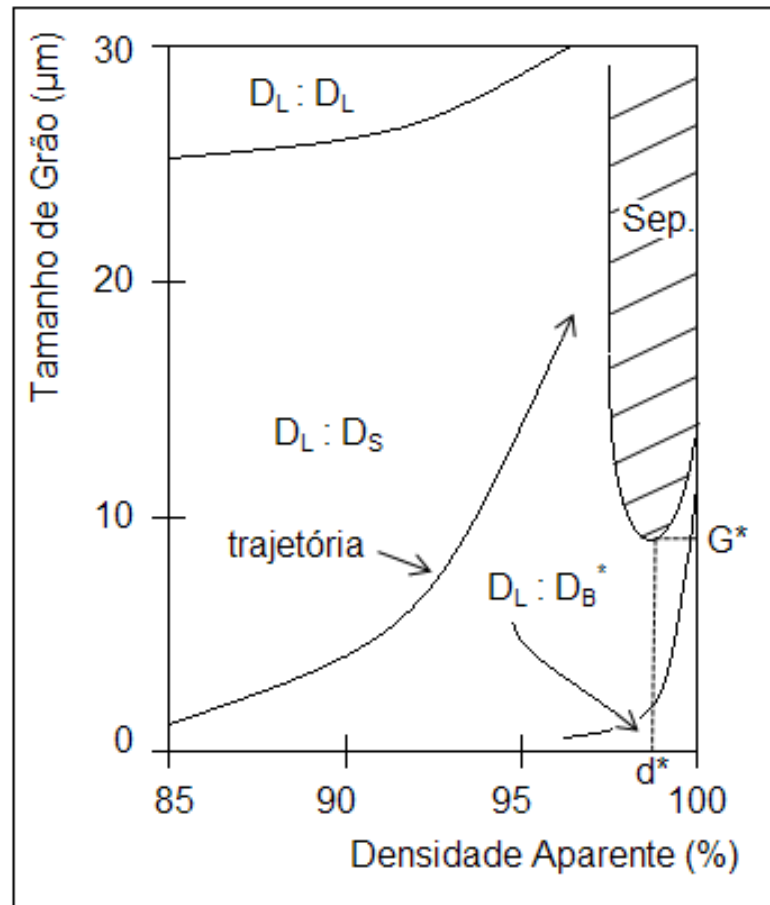


Figura 4-29: ilustração esquemática de um mapa de evolução microestrutural

O mapa é dividido em regiões de diferentes pares de mecanismos (densificação e crescimento de grão) que ocorrem simultaneamente, indicados pelos pares de coeficientes de difusão  $D_{\text{densificação}} : D_{\text{crescimento de grão}}$ . Por exemplo,  $D_L : D_S$  corresponde a densificação controlada pela difusão através da rede cristalina e crescimento de grão controlado pela difusão superficial. A região de separação aparece no canto superior direito. Para se evitar o

aprisionamento de poros intragrãos e crescimento anormal de grãos, a trajetória *tamanho de grão – densidade* deve passar abaixo de  $G^*$ .

Existem algumas maneiras de se evitar a zona de separação:

- a) Utilização de aditivos para aumento de  $D_L$  e/ou  $D_B$ ;
- b) Utilização de aditivos para reduzir  $M_b$  (mobilidade do contorno de grão);
- c) Controle do tamanho inicial de partículas e
- d) Controle da distribuição do tamanho de partículas.

As micrografias das figuras 4-12; 4-13; 4-14; 4-21; 4-22 e 4-23 mostram “colônias” de pequenos grãos aprisionados entre os grãos maiores. Atribui-se este fato da alumina C-75, em parte à distribuição do tamanho de partículas que é mais aberta que a alumina A-16 conforme gráficos das curvas de distribuição granulométrica das Figuras 4-1 e 4-2.

No caso da alumina A-16 o efeito do MgO pode estar parcialmente anulado pela ação das impurezas provenientes do meio moageiro, pois sabe-se que a utilização de MgO possibilita a obtenção de microestruturas bastante uniformes [13,44,45], o que não ocorreu com as amostras deste trabalho.

Ao observar as micrografias das Figuras 4-12; 4-13; 4-14; 4-21; 4-22 e 4-23 pode-se estimar também o efeito do crescimento de grão no formato e retração dos poros durante a sinterização. As micrografias mostram a presença de dois tipos de poros: poros abertos de primeira geração (Figura 4-9) e poros de segunda geração que se originam na aglomeração de partículas e irregularidades de empacotamento das partículas (Figura 4-10). Os poros grandes apresentam dificuldades para serem eliminados durante a sinterização, por duas razões básicas:

- a) A cinética prediz um longo tempo para o preenchimento de grandes vazios por meio de difusão atômica;
- b) Um poro grande pode ser termodinamicamente estável, dependendo do valor do ângulo diedral e a razão tamanho do poro: tamanho do grão.



Para um dado ângulo diedral e tamanho do poro existe um tamanho de grão crítico, acima do qual o poro é instável e abaixo do qual é estável [46].

A Figura 4-30 mostra as condições de estabilização dos poros [47, 48,49], onde:

A: configuração de poros termodinamicamente estáveis, com tamanho de grãos menores que o crítico e após o tratamento térmico, os grãos podem crescer e os poros mudarem a sua superfície convexa para côncava [48];

B: configuração de poros termodinamicamente instáveis, com tamanho de grãos maiores que o crítico.

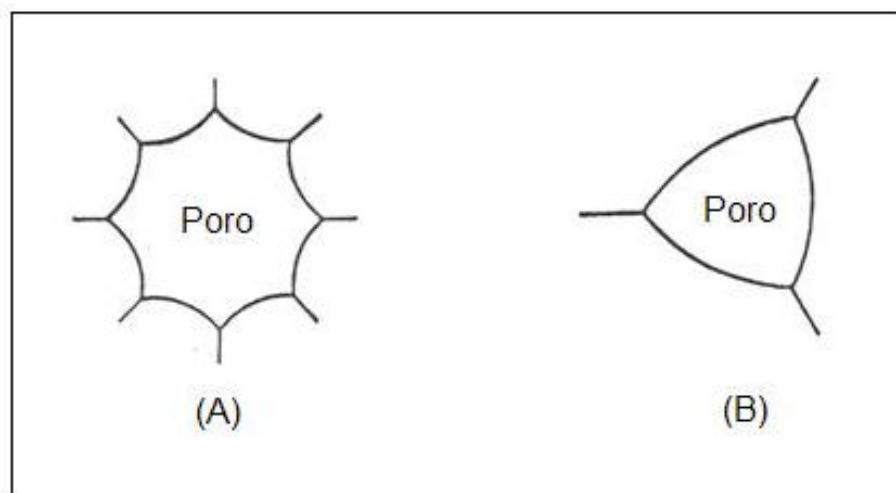


Figura 4-30: Condição de estabilização de poros

Observa-se na Figura 4-22 microestrutura com considerável crescimento de grão e poro com formato favorável à retração (superfície côncava). No entanto este poro não desaparecerá devido aos fatores cinéticos que limitam a difusão dos átomos.

As análises aplicadas para o estudo dos poros podem ser aplicadas para a análise de grãos em contato com outros grãos, na ausência de poros. A Figura 4-31 representa o movimento dos grãos (indicado por setas) em relação a um grão referencial [50], onde:

A: configuração na qual um grão é cercado por seis grãos, ângulo diedral de  $120^\circ$  e os contornos de grão em linha reta. Não haverá movimento dos contornos (ver micrografia da Figura 4-32);

B: configuração na qual um grão é cercado por quatro grãos, com ângulo diedral de  $120^\circ$  e contornos de grãos curvilíneos. Haverá crescimento de grãos externos em relação ao grão referencial (ver micrografia da Figura 4-33);

C: esta configuração leva ao crescimento do grão referencial na direção dos grãos externos. O contorno com maior raio de curvatura tende a crescer mais rapidamente, criando grãos com tamanhos desuniformes (ver micrografia da Figura 4-34).

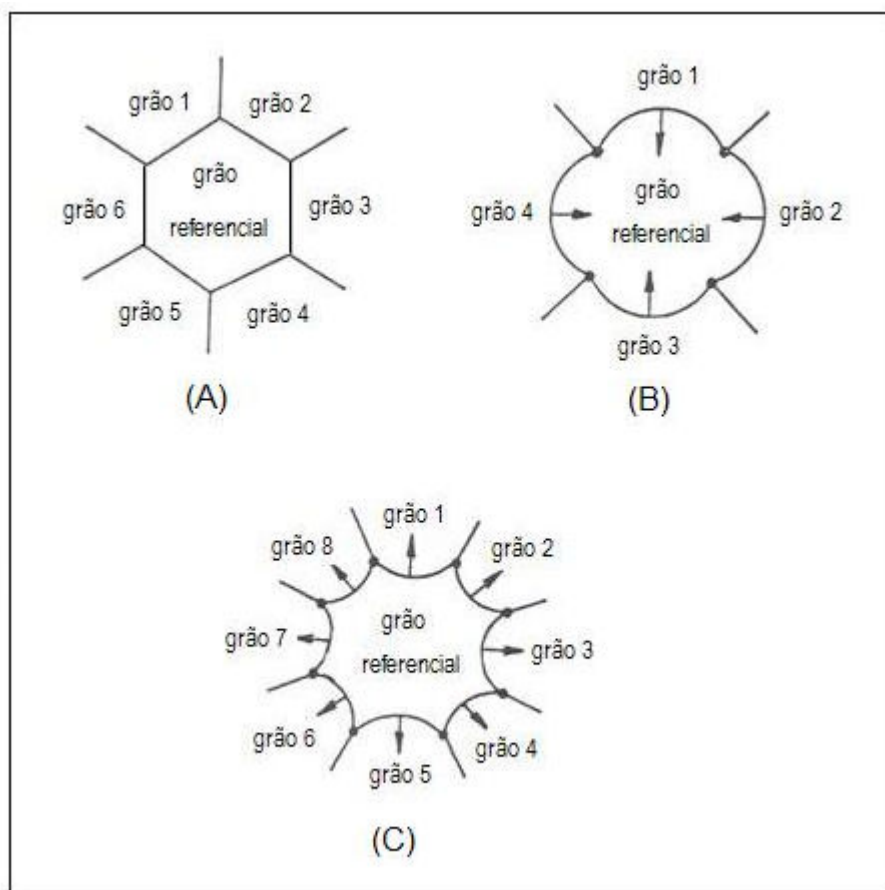


Figura 4-31: Movimento dos grãos em relação a um grão referencial

As micrografias das Figuras 4-32, 4-33 e 4-34 mostram exemplos de movimento dos grãos descritos na referencia bibliográfica 51 aplicada para a alumina A-16.

O quadro superior à esquerda da micrografia da Figura 4-32 mostra os contornos em linha reta, o quadro central da micrografia da Figura 4-33 mostram os contornos côncavos e o quadro central da micrografia da Figura 4-34 mostra os contornos convexos.

Ao comparar as micrografias das aluminas C-75 e A-16, evidenciam-se as diferentes trajetórias de sinterização, ou seja, a estrutura do compacto a verde – tamanho e distribuição de poros – exerce uma influencia significativa no desenvolvimento da microestrutura e cinética de sinterização [43,44].

Portanto, reforça-se a tese da necessidade de uma escolha adequada de matérias-primas para uma escolha adequada do processamento para a obtenção das propriedades desejadas.

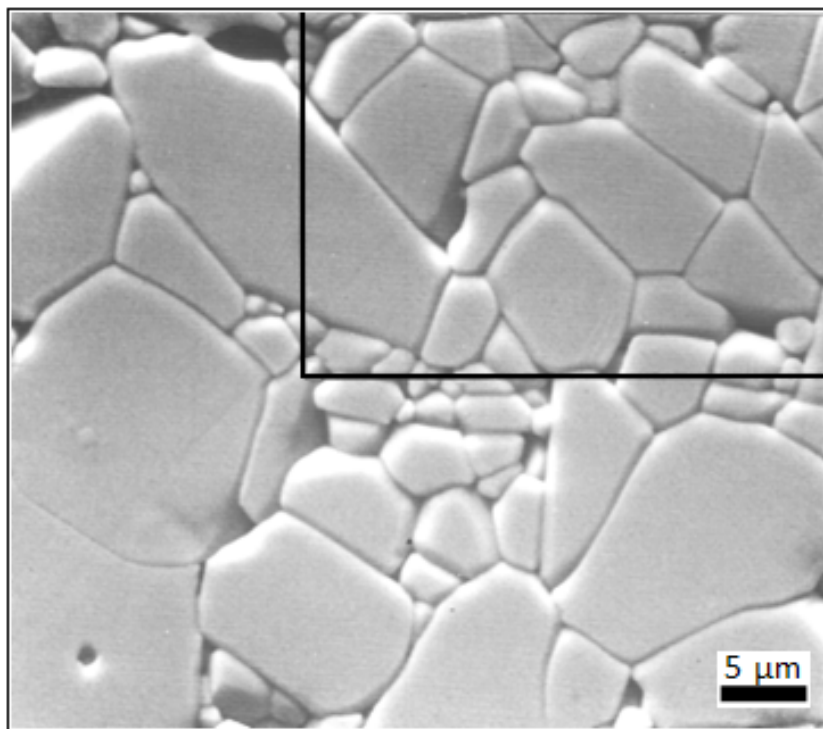


Figura 4-32: Ampliação da micrografia da Figura 4-23 - Micrografia apresentando contornos em linha reta

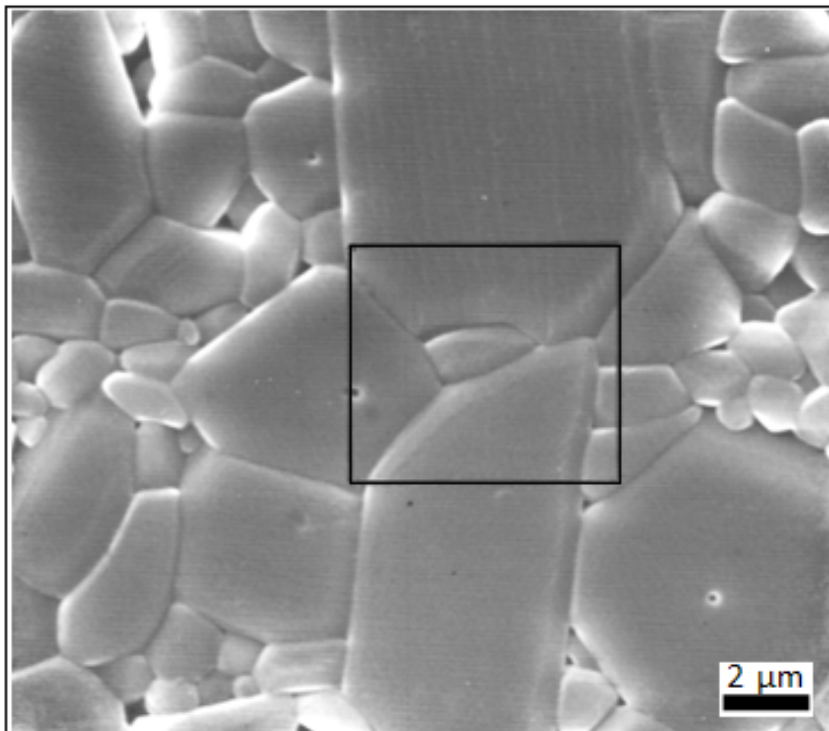


Figura 4-33: Ampliação da micrografia da Figura 4-21 - Micrografia apresentando contornos côncavos

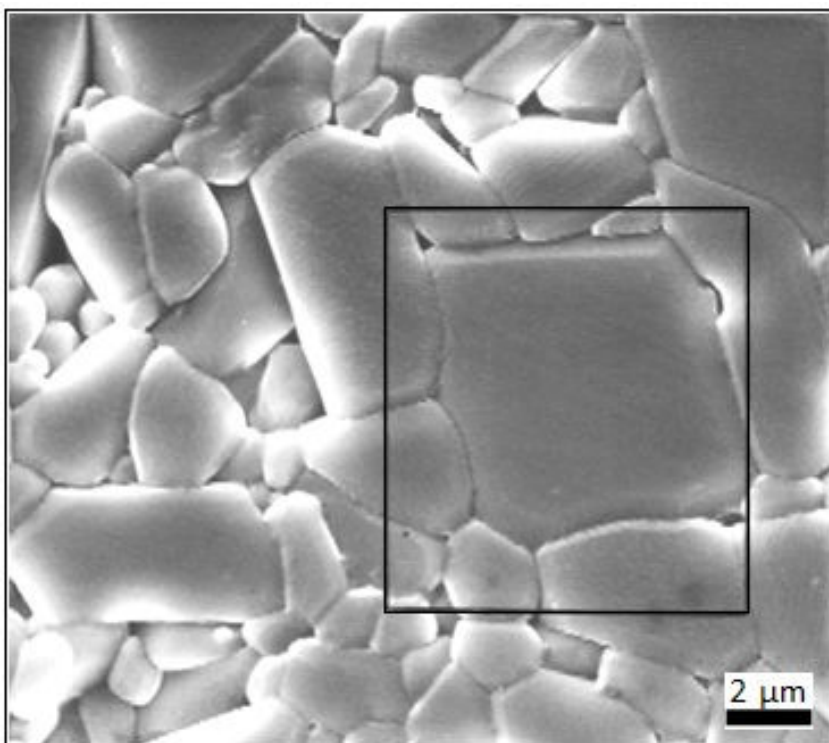


Figura 4-34: Ampliação da micrografia da Figura 4-19 - Micrografia apresentando contornos convexos

### 4.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Neste trabalho, as aluminas tratadas termicamente conforme a Tabela 3-3 foram caracterizadas quanto a sua resistividade elétrica com objetivo de correlacioná-la com as suas propriedades microestruturais, incluindo a porosidade [9], tamanho de grãos, defeitos da rede cristalina, etc.

#### 4.3.1 CENTRO DE CORES

Observaram-se diferentes tonalidades de cores para diferentes etapas de sinterização, variando-se de branca para baixas temperaturas e amarela e rosa para temperaturas intermediárias e altas, conforme a Tabela 4-8. As bandas de absorção responsáveis pelas diferentes tonalidades de cores podem ser correlacionadas com a microestrutura (tamanho médio dos grãos e concentração de poros) e/ou com os precipitados formados pelas impurezas nos contornos de grãos ou ainda com o estado de oxidação dos elementos dopantes.

Microestruturas porosas em alumina policristalina produzem materiais opacos, enquanto que microestruturas isentas de poros produzem materiais translúcidos. Desta forma, a translucidez pode ser considerada como indicativo para a avaliação da porosidade residual em materiais cerâmicos monofásicos de alta densidade [51].

As amostras de *A-16* apresentaram translucidez maior que as amostras de *C-75*, compatível em termos de diferentes concentrações de poros e regularidade na distribuição do tamanho de grão, fatos que podem ser observados através de micrografias de MEV. As amostras de *C-75* amarelas apresentaram também o fenômeno de fotosensibilidade, ou seja, quando estas são expostas em certos tipos de radiação apresentam uma mudança de tonalidade, fenômeno conhecido como solarização. A mudança no espectro de radiação eletromagnética pode ser associada às características da estrutura de defeitos (Apêndice C).

Temperatura (°C)	Tonalidade de Cor	
	C-75	A-16
1250 (1 h)	branca	branca
1350 (1 h)	branca	branca
1450 (1 h)	branca	branca
1550 (1 h)	branca	amarela 2
1600 (1 h)	branca	amarela 2 ↑
1650 (1 h)	branca	amarela 2 ↑↑
1650 (5 h)	amarela 1	rosa
1650 (10 h)	amarela 1 ↑	rosa ↑
1700 (1 h)	amarela 1	rosa

Tabela 4-8: Tonalidade das aluminas em função da temperatura de sinterização; número entre parênteses indica o patamar de tempo de sinterização em horas; amarela 1 mais clara que amarela 2 e ↑ indica a intensidade.

A referência bibliográfica [52], mostra o estudo da influência de pequenas concentrações de  $\text{TiO}_2$  na coloração e nas propriedades termomecânicas de cerâmicas de alumina, cujo objetivo é a eliminação do escurecimento da sua superfície, que deixava as peças com um aspecto “sujo”. Constatou-se que pequenas concentrações do elemento Ti alteram a coloração amarelada instável para coloração branca estável, sem, no entanto, alterar as propriedades termomecânicas, quando sinterizadas ao ar.

Os centros de cores podem também ser indicativos do estado de oxidação dos elementos dopantes majoritários que poderá influenciar as propriedades elétricas do material. Por exemplo, aluminas dopadas com  $\text{TiO}_2$  apresentam tonalidade rosa quando tratadas termicamente em atmosferas redutoras e mudam para branca em atmosferas oxidantes, ou seja,  $\text{Ti}^{+3}$  é oxidado para  $\text{Ti}^{+4}$  [53].

Os resultados de resistividade elétrica e de micrografia de MEV não possibilitam mostrar os mecanismos predominantes nas alterações de cores das amostras, mas a presença de diversos elementos químicos como contaminantes majoritários como Si, Mg, V, Ca, Ti e Na mostrados na Tabela 3-1 podem criar defeitos nativos, tipo  $V_{\text{Al}}'''$  ou  $O_i''$  e  $Al_i'''$  ou  $V_o\cdot$  que podem

provocar alterações nas cores da alumina policristalina e também no mecanismo de movimentação dos portadores de carga.

### 4.3.2 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores de resistividade elétrica, foram obtidos através da média de 8 medições por amostra, com inversão de polaridade a cada medida. Os gráficos da Figura 4-35 mostram os resultados da resistividade elétrica obtida à temperatura ambiente e a 600°C.

Apesar de apresentarem uma tendência ao aumento da resistividade em função do aumento do tamanho médio dos grãos, as medidas a temperatura ambiente não são conclusivas, provavelmente pelo efeito de condutividade superficial. Porém, a 600°C é possível detectar os diferentes valores de resistividade.

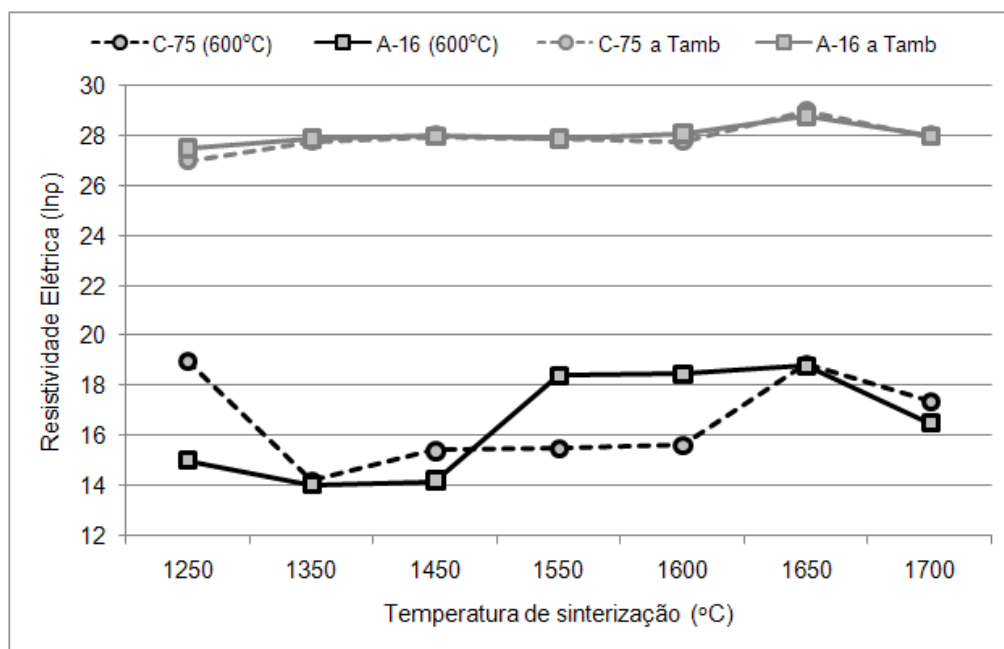


Figura 4-35: Resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função da temperatura de sinterização

As amostras da alumina porosa, sinterizadas a 1250°C apresentam alta resistividade para ambos os tipos de alumina, provavelmente devido a grande influencia da resistividade dos poros, conforme mostrado na equação 2-13, na qual a condutividade total é uma função da fração e da configuração das fases presentes, incluindo os poros.

A micrografia e também o índice de retração linear (Figura 4-36) da alumina *A-16* indicam uma estrutura mais compacta e homogênea que a da alumina *C-75*. A concentração dos pontos de contato entre as partículas para os diferentes tipos de alumina justifica os diferentes valores de resistividade elétrica.

A alumina *C-75* apresenta um pico de resistividade a 1650°C, enquanto que a alumina *A-16* apresenta os valores máximos de resistividade a partir de 1550°C, com um pequeno aumento até 1650°C, diminuindo a 1700°C assim como na alumina *C-75*.

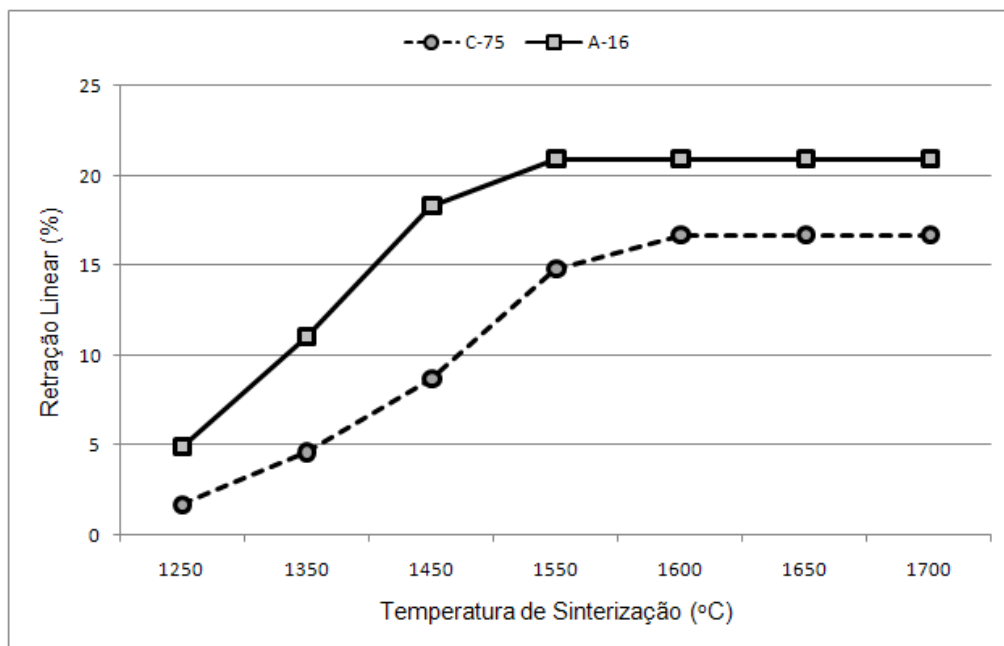


Figura 4-36: Retração linear das aluminas *C-75* e *A-16* em função da temperatura de sinterização (°C)



### 4.3.3 POROSIDADE

A Figura 4-37 mostra a comparação entre a porosidade aparente e a resistividade elétrica das aluminas estudadas.

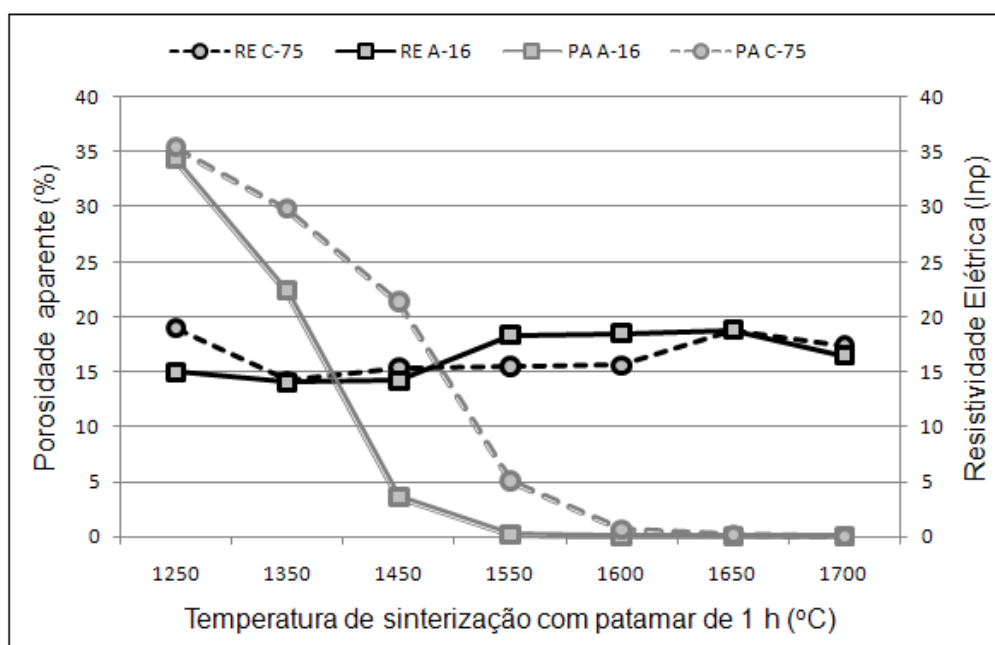


Figura 4-37: Porosidade aparente de aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização e resistividade elétrica medida a 600°C

Em ambas as aluminas, observam-se o aumento da resistividade elétrica com a diminuição da porosidade. No caso da alumina C-75, a porosidade torna-se menor que 0,25% a partir de 1650°C, quando a sua resistividade elétrica equivale ao ponto máximo enquanto a porosidade da alumina A-16 torna-se menor que 0,2% já a partir de 1550°C, temperatura na qual a resistividade elétrica já atinge valores próximos ao do pico, mostrando assim que o comportamento da resistividade elétrica das aluminas C-75 e A-16 estão de acordo com os resultados obtidos anteriormente [9], na faixa de 1350°C a 1650°C. A partir de temperaturas superiores a 1650°C, tanto a alumina C-75 quanto a A-16 apresentam diminuição na resistividade elétrica

enquanto que à temperatura inferior a 1350°C os valores de resistividade elétrica aumentam, sugerindo a atuação de outros mecanismos de movimentação dos portadores de carga.

#### 4.3.4 TAMANHO MEDIO DE GRÃOS

A Figura 4-38 mostra o aumento da resistividade elétrica com o aumento do tamanho médio de grãos na faixa de temperatura de 1550°C a 1650°C. A partir de 1650°C, mesmo com o aumento do tamanho médio de grãos, há diminuição da resistividade elétrica tanto para a alumina C-75 quanto para a alumina A-16, sugerindo a interferência dos contornos de grãos na resistividade elétrica.

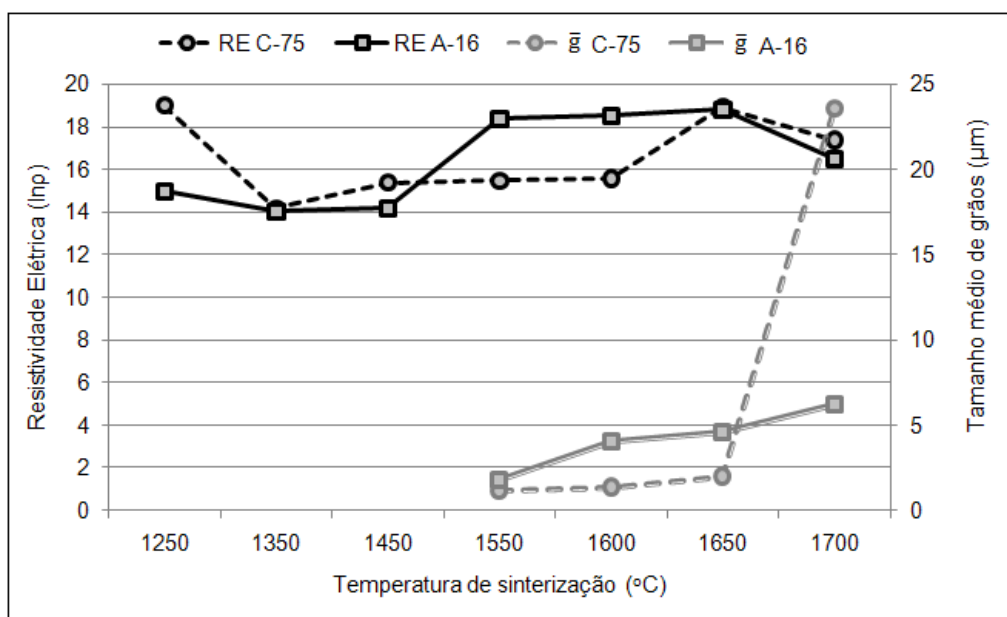


Figura 4-38: Correlação entre resistividade elétrica e tamanho médio de grãos da alumina C-75 e A-16 em função da temperatura

### 4.3.5 DENSIDADE APARENTE

O gráfico da Figura 4-39 mostra a relação da densidade aparente das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização. Ao compará-la com os valores de resistividade elétrica e com os valores do tamanho médio dos grãos, conforme mostrado na Figura 4-38, a densidade aparente passa a ser somente um indicativo do grau de sinterização, não sendo possível visualizar com exatidão as diferentes trajetórias de sinterização como proposto por Harmer [13].

Estas medições podem ser eficientes para a comparação entre, por exemplo, diferentes lotes de um mesmo material numa etapa de controle de qualidade.

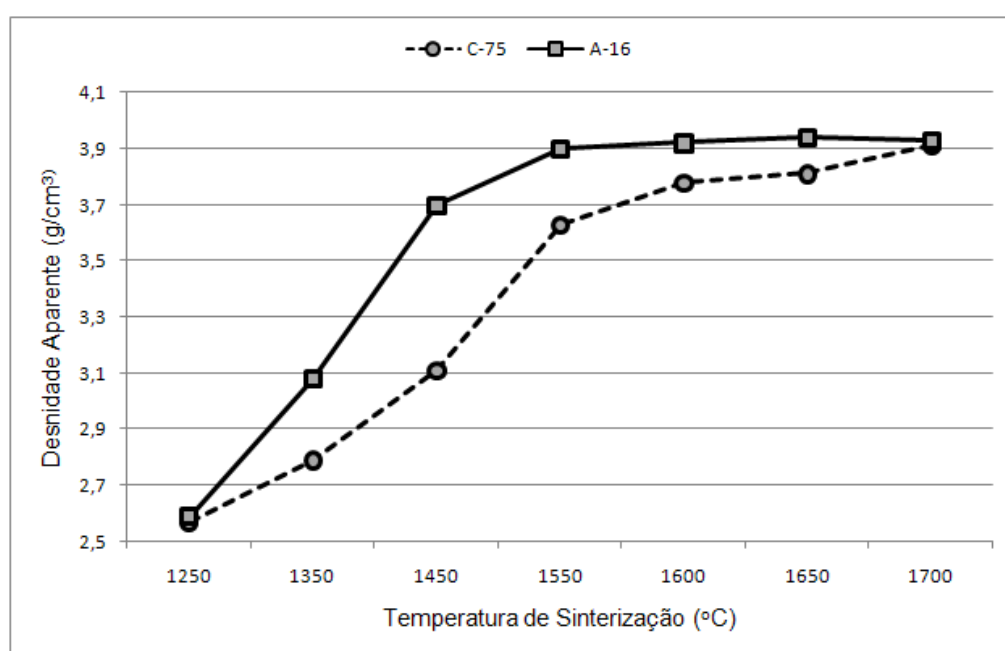


Figura 4-39: Densidade aparente das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização (°C)

#### 4.3.6 DIFERENTES PATAMARES DE TEMPO NA SINTERIZAÇÃO

Ao incluir os dados de resistividade obtidos para os diferentes patamares de tempo na sinterização na análise, observam-se resultados que apontam outros mecanismos de sinterização e também diferentes resultados da resistividade elétrica.

As curvas da Figura 4-40 incluem os valores de resistividade com diferentes patamares de tempo de sinterização a 1650°C.

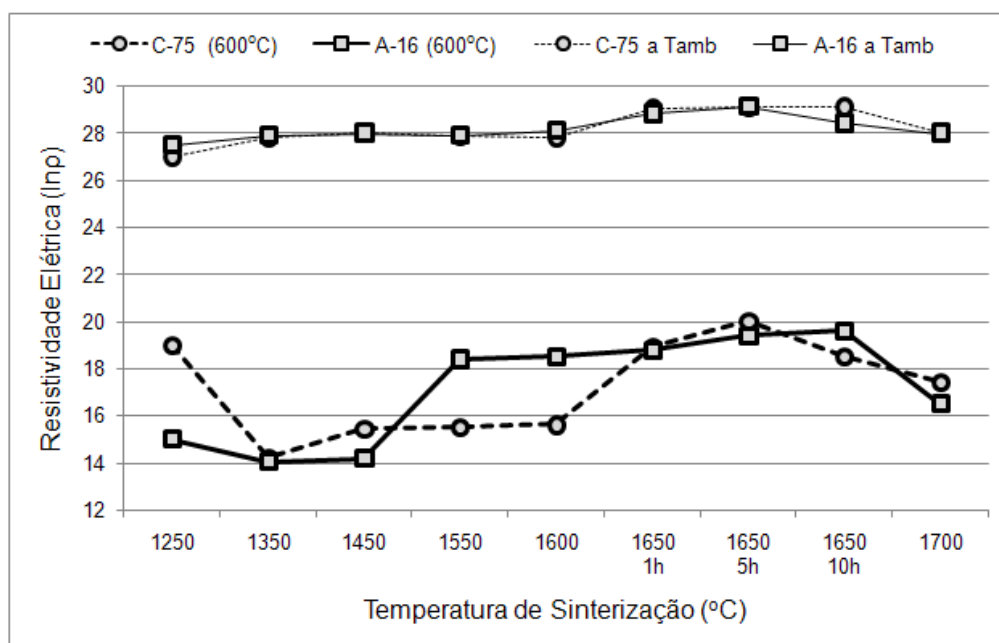


Figura 4-40: Resistividade elétrica de alumina C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo

A alumina C-75 passa a apresentar um pico de máxima resistividade a 1650°C com 5 horas de patamar, diminuindo na sequência até 1700°C com 1 hora de patamar. A alumina A-16 apresenta a tendência de aumento de resistividade até 1650°C com 10 horas de patamar, diminuindo a 1700°C.

Estes dados mostram que existem diferentes cinéticas de crescimento de grãos para as diferentes trajetórias de sinterização, mostradas

na Figura 4-29, não somente em função da origem da matéria prima (desde o processo de precipitação dos minérios na obtenção de alumina, pureza, tamanho de grão entre outros fatores) até a temperatura de sinterização dos compactos, mas também em função do patamar de tempo considerado na temperatura de sinterização.

A cinética da trajetória de sinterização relacionada com um aumento de 50°C, por exemplo, de 1650°C com 1 hora de patamar a 1700°C com 1 hora de patamar é diferente da cinética da trajetória de sinterização que tenha diferentes patamares de tempo de sinterização, por exemplo, de 1650°C com 1 hora de patamar e 1650°C com 10 horas de patamar.

A Figura 4-41 mostra a correlação da resistividade elétrica com o tamanho médio de grãos, incluindo-se os diferentes patamares de tempo a 1650°C.

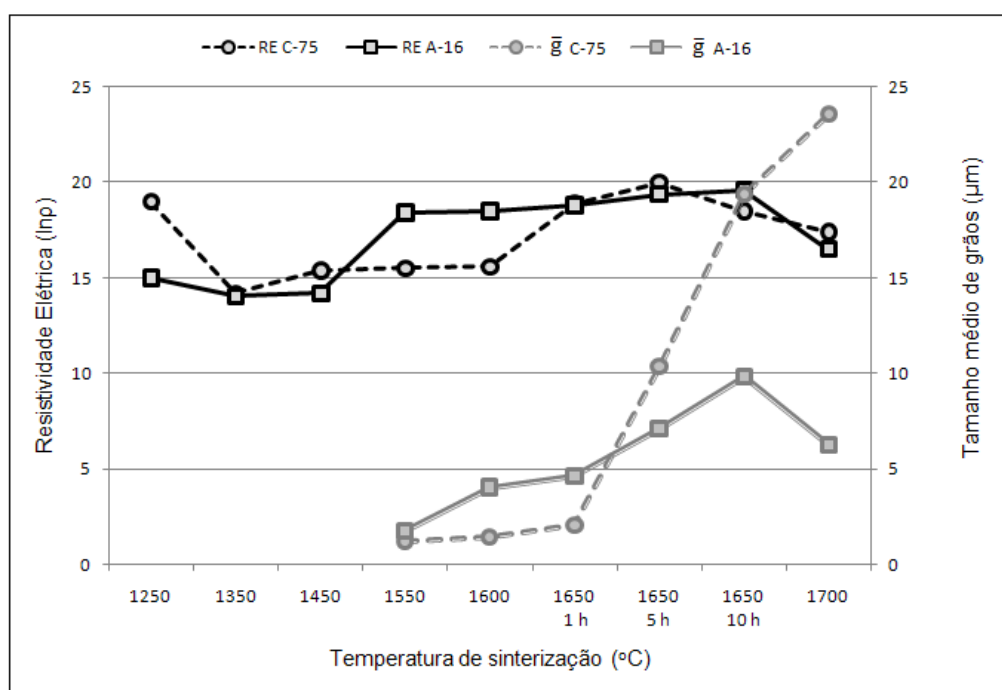


Figura 4-41: Resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 medidas a temperatura ambiente e a 600°C em função do tamanho médio de grãos e da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo

A alumina C-75 atingiu a sua máxima resistividade a 1650°C com 5 horas de patamar, com tamanho médio de grãos equivalente a 10 µm, enquanto que a A-16 tem o seu processo de aumento de resistividade até 1650°C com patamar de tempo de 10 horas para o mesmo tamanho médio de grãos de 10 µm.

A Figura 4-42 mostra os dados de densidade aparente em função da temperatura de sinterização, agora incluídos os dados de diferentes patamares de tempo de sinterização. Estes dados vêm a confirmar que somente os dados da densidade aparente não permitem visualizar com exatidão as diferentes trajetórias de sinterização.

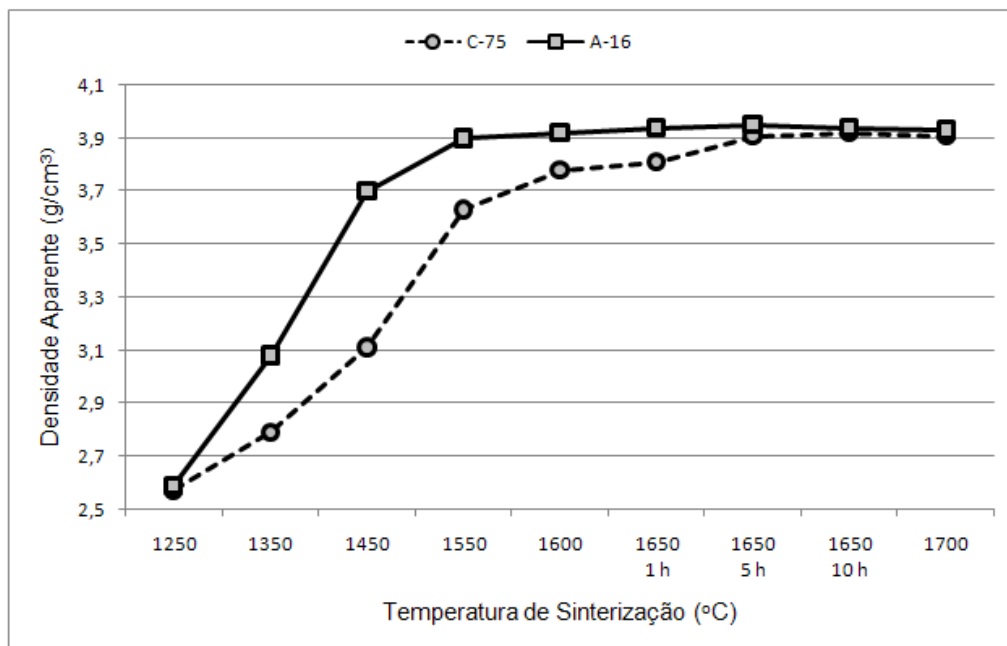


Figura 4-42: Densidade aparente das aluminas C-75 e A-16 em função da temperatura de sinterização (°C) e com amostras de diferentes patamares de tempo

Os gráficos da Figura 4-43 mostram que a resistividade elétrica da alumina C-75 a 1700°C é a mesma que a resistividade elétrica a aproximadamente a 1620°C e 1300°C (indicada pelos círculos).

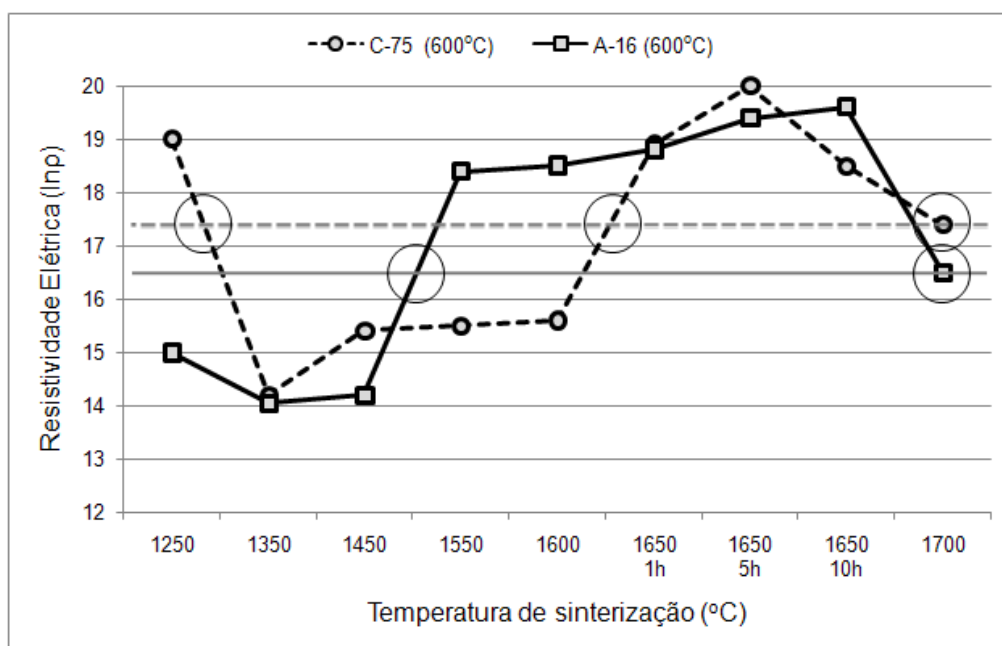


Figura 4-43: Detalhe do Gráfico 4-39, mostrando as medidas de resistividade elétrica de aluminas C-75 e A-16 a 600°C em função da temperatura de sinterização e com amostras de diferentes patamares de tempo

Os dados de porosidade aparente e as observações nas micrografias de MEV mostram uma combinação de diversos fatores que determinam os valores de resistividade elétrica. É marcante a presença de grande quantidade de poros abertos a 1300°C, enquanto que a 1620°C, a quantidade de poros abertos é muito baixa, mas é predominante a presença de uma grande quantidade de grãos muito grandes com porosidade intragrãos. Já a 1700°C é predominante a presença de grãos exageradamente grandes, com grande quantidade de poros intragrãos, convivendo com “colônias” de pequenos grãos que deverão ser na seqüência da sinterização, absorvidos por esses grãos maiores.

Já na alumina A-16 a resistividade elétrica continua aumentando até o patamar de tempo de sinterização de 10 horas. Neste caso, o patamar de tempo de sinterização contribuiu mais para o crescimento de grão que o aumento de temperatura de 1650°C a 1700°C, conforme pode ser observado

nas micrografias das Figuras 4-22 e 4-23. E mesmo que o tamanho médio de grãos da alumina A-16 a 1700°C seja equivalente ao tamanho médio de grãos a 1650°C com 5 horas de patamar, a resistividade elétrica a 1700°C é menor que a 1650°C. Como nessa faixa de temperatura, a porosidade aparente já se apresenta estável, abaixo de 0,1% outros mecanismos passam a prevalecer no transporte de portadores de carga, que não foram possíveis de serem identificados pelas observações de micrografias e nem com as medições de resistividade elétrica.



## 5 CONCLUSÕES

- Foi constatado que para a obtenção de cerâmicas de alumina que possam ser utilizados como bons isolantes elétricos, como por exemplo, em velas de ignição, existem roteiros otimizados de processo, ou seja:

- a) A obtenção de uma microestrutura ideal para cerâmicas de uma particular aplicação industrial, portanto de baixo custo e reprodutivas, depende de uma escolha adequada das matérias primas e das variáveis de processamento;
- b) A estrutura do compacto a verde define toda a trajetória de sinterização e cada etapa desta trajetória apresenta uma característica própria; e
- c) Medidas de resistividade elétrica permitem se aferir a qualidade das aluminas para a fabricação de isolantes elétricos de velas de ignição, de forma mais eficiente que, por exemplo, as medições isoladas de densidade aparente, que são utilizadas com muita frequência para a análise do grau de sinterização. Porém a combinação das medidas de resistividade elétrica com medições de outras propriedades elétricas como a rigidez dielétrica [54] completam a qualidade das informações para a aferição da qualidade das aluminas utilizadas.

- Os dois tipos de aluminas utilizadas, com composição química, tamanho e distribuição de partículas diferentes, possuem diferentes trajetórias de sinterização. Do ponto de vista elétrico, a sinterização de A-16 a 1550°C com patamar de uma hora é suficiente para se obter corpos cerâmicos com resistividade elétrica alta o suficiente para ser utilizada adequadamente no processo de fabricação de cerâmicas para utilização como isolantes elétricos.

- Estudos mostraram que a resistividade elétrica aumenta com a diminuição da porosidade e que no limite de porosidade nula, a resistividade tende à do monocristal [53]. No entanto, este trabalho mostrou resultados contraditórios a estes estudos, atribuindo-se os desvios apresentados

principalmente aos desvios decorrentes do processo tais como as contaminações de moagem ou das características do compacto a verde e também pelas diferentes origens das aluminas estudadas.

A alumina C-75 a 1650°C com uma hora de patamar ainda apresenta poros de primeira geração enquanto que a temperaturas maiores, passam a apresentar uma grande quantidade de poros intra e intergranulares de segunda geração, além de apresentar grãos extremamente grandes. Pôde-se correlacionar a resistividade elétrica com o tamanho de grão somente no intervalo entre 1 e 5 horas de patamar a 1650°C. Abaixo deste intervalo a porosidade aberta controla a resistividade elétrica enquanto que a 1650°C com 10 horas de patamar ou a 1700°C os mecanismos  $D_G$  e  $D_S$  atuam de forma significativa, levando a um crescimento exagerado de grãos. Os portadores de carga devem, portanto, utilizar os poros e os contornos de grãos como trajetória entre os eletrodos no caso das aluminas estudadas.

A resistividade elétrica da alumina A-16 pode ser correlacionada com o tamanho médio de grãos no intervalo compreendido entre 4 e 10  $\mu\text{m}$ , onde a porosidade avaliada pelo método de imersão em água é menor que 0,1%, porém apresentam diferentes cinéticas de sinterização a 1650°C com 5 horas de patamar e a 1700°C, em relação às demais temperaturas. Sugere-se, portanto, que houve formação de uma nova estrutura de defeitos pela difusão de átomos de impurezas do contorno de grão para a rede cristalina, propiciado pelo aumento de  $D_G$  e  $D_S$  e esta nova composição do contorno de grão podem facilitar o movimento dos portadores de carga.

Através da combinação de resultados obtidos neste trabalho, é possível identificar os diferentes processos do transporte de cargas, porém ainda não foi possível identificar os mecanismos predominantes para cada etapa.

Portanto, para se definir com precisão os mecanismos de condução elétrica de aluminas é necessário que haja uma melhor caracterização da origem das matérias primas assim como a identificação das atividades de cada um dos componentes, mesmo minoritários.

São necessários também métodos acurados de medição de resistividade elétrica, onde além da temperatura, pressão parcial de Oxigênio ou tensões mecânicas, principais variáveis externas que agem em um isolador de velas de ignição possa ser controlada

.



## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] VEIGA, M. M., et al. Estudo do mercado brasileiro de cerâmicas avançadas. *Cerâmica*. São Paulo, Vol. 234, n. 35, pp. 6A-20A. 1989.
- [2] FLOCK, W. M. Bayer-processed Aluminas. In: HENCH G. Y.; ONODA JR, L. L. (Org). *Ceramic processing before firing*. John Wiley & Sons, 1978, p. 85.
- [3] DORRE, E.; HUBNER, H. *Alumina - Processing, properties and applications*. Berlin : Springer-Verlag, 1984. p. 41.
- [4] STUIJTS, A. L. Ceramic microstructures. In: PASK R. M.; FULRATH J. A. (Org). *Ceramic microstructures*. Boulder : Westview Press, 1977.
- [5] VASILOS, T.; PASSMORE, E. M. Effect of microstructure on deformation of ceramics. In: PASK R. M.; FULRATH J. A. (Org). *Ceramic microstructures*. New York : Robert E. Krieger Publishing Company, 1976, p. 406.
- [6] INSLEY, R. H. Electrical properties of alumina ceramics. In: HART, Le ROY D. *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Ohio : American Ceramic Society, 1990.
- [7] KAWASAKI, J. M. *Desenvolvimento de refratários de mulita/cordierita*. NGK do Brasil : Comunicação Interna da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento, 1991.
- [8] KAWASAKI, J. M. *Desenvolvimento de aluminas de alta resistência mecânica*. NGK do Brasil : Comunicação Interna da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento, 1988.
- [9] KAWASAKI, J. M., et al. *Efeito dos poros nas propriedades elétricas de alumina*. In: XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Sessões Técnicas Científicas. Serra Negra - SP. Maio, 1989.
- [10] HELLER, R. *Os Supermarketes*. São Paulo : Editora Harbra, 1990.
- [11] PORTER, M. E. *Estratégia Competitiva*. Rio de Janeiro : Editora Campus, 1986. ISBN 85-7001-337-X.
- [12] BOSCHI, A. O. *Effects of different forming processes on the sinterability of rutile*. 1986. Tese de Doutorado : University of Leeds, Leeds.

- [13] HARMER, M. P. Use of solid-solution additives in ceramic processing. In: W. D. Kingery. *Advances in ceramics - volume 10: structure and properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. Ohio : American Ceramic Society, 1984, p. 679.
- [14] BARRINGER, E., et al. Processing monosized powders. In: ULRICH, L. L.; HENCH, D. R. *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*. New York : John Wiley & Sons, 1984, p. 315.
- [15] BENIERE, F. Diffusion in ionic crystals. In: HLADIK, J. *Physics of eletrolytes, Vol.1 - Transport processes in solid eletrolytes and in electrodes*. London : Academic Press, 1972, p. 295.
- [16] FREER, R. Bibliography - Self-diffusion and impurity diffusion in oxides. *Journal of Materials Science*. New York, Vol. 15, pp. 803-820. 1980.
- [17] OISHI, Y., et al. Effect of surface condition on oxygen self-diffusion coefficients for single-crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 66, n.8, pp. C130-C131. 1983.
- [18] BERGMANN, E.; TANNENBERGER, H. Interface phenomena. In: HAGENMULLER, P.; VAN GOOL, W (Org). *Solid eletrolytes*. New York : Academic Press, 1978, p. 173.
- [19] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Electrical conductivity. *Introduction of ceramics*. 2nd Edition. New York : John Wiley & Sons, 1976, p. 847.
- [20] KROGER, F. A. Defect related of doped alumina. *Solid State Ionics*. New York, Vol. 12, pp. 189-199. 1984.
- [21] OISHI, Y.; KINGERY W. D. Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide. *Journal of Chemical Physics*. Ohio, Vol. 33, n.2, pp. 480-486. 1960.
- [22] KINGERY, W. D.; MEILLING, G. E. Transference number measurements for aluminum oxide. *Journal of Applied Physics*. New York, Vol. 32, p. 556. 1961.
- [23] PALADINO, A. E.; KINGERY W. D. Aluminum ion diffusion in aluminum oxide. *Journal of Chemical Physics*. New York, Vol. 37, n.5, pp. 957-962. 1962.

- [24] PAPPIS J.; KINGERY W. D. Electrical properties of single-crystal and polycrystalline alumina at high temperatures. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 44, n.9, pp. 459-464. 1961.
- [25] BROOK, R. J.; YEE, J.; KROGER, F. A. Electrochemical cells and electrical conduction of pure and doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 54, n.9, pp. 444-451. 1971.
- [26] KITAZAWA, K.; COBLE, R. L. Electrical conduction in single-crystal and polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at high temperatures. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 57, n.6, pp. 245-250. 1974.
- [27] KITAZAWA, K.; COBLE, R. L. Chemical diffusion in polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as determined from electrical conductivity measurements. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 57, n.6, pp. 250-253. 1974.
- [28] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Microstructure of ceramics. *Introduction to ceramics*. 2nd Edition. New York : John Wiley & Sons, 1976, p. 516.
- [29] RAMANAN, T.; CHAKLADER, A. C. D. Electrical resistivity of hot-pressed compacts. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 58, n.11-12, pp. 476-481. 1975.
- [30] MIRANZO, P.; TABERNERO, L.; MOYA, J. S.; JURADO, J. R. Effect of sintering atmosphere on the densification and electrical properties of alumina. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 73, n.7, pp. 2119-2121. 1990.
- [31] MORGAN, P. E. D.; KOUTSOUTIS, M. S. Electrical conductivity measurements to defects suspected liquid phase in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{mol}\%\text{TiO}_2 - 0,5\text{mol}\%\text{NaO}_{1/2}$  and other systems. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 69, n.10, pp. C254-C255. 1986.
- [32] MOHAPATRA, S. K.; KROGER, F. A. Defect structure of alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped with magnesiun. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 60, n.34, pp. 141-148. 1977.
- [33] TIKU, S. K.; KROGER, F. A. Effect of space charge, grain-boundary segregation, and mobility differents between grain-boundary and bulk on the conductivity of polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 63, n.3-4, pp. 183-189. 1980.

- [34] EL-AIAT, M. M.; HOU, L. D.; TIKU, S. K.; WANG, H. A.; KROGER, F. A. High temperature conductivity and creep of polycrystalline  $Al_2O_3$  doped with Fe and/or Ti. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 64, n.3, pp. 174-182. 1981.
- [35] MUCCILLO, R. *Efeitos de eletrodos na medida de resistividade elétrica em alumina*. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Anais - Vol-1. pp. Blumenau - SC, Maio, 1990. p. 57.
- [36] NBR-5403 *Materiais isolantes elétricos sólidos: determinação da resistividade volumétrica e superficial*. Metodo de Ensaio, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1983. 26p.
- [37] BLUMENTAL, R. N.; SEITZ, M. A. Experimental techniques. In: TALLAN N. M. (Org). *Electrical conductivity in ceramics and glass, part A*. New York : Marcel Dekker, 1974, p. 35.
- [38] SHEPPARD, L. M. The changing demand for ceramic additives. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 69, n.5, pp. 802-806. 1990.
- [39] CASTANHO, S. R. H. M.; PASCHOAL, J. O. A. *Influencia de impurezas e de tamanho de partículas na sinterabilidade e microestrutura de alumina*. In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Sessões Técnicas-Científicas. Natal - RN. abril, 1988.
- [40] KAWASAKI, J. M. *Influencia das contaminações na sinterização de aluminas*. NGK do Brasil : Comunicação Interna da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento, 1986.
- [41] MARUYAMA, N. H.; WIZENTIER, S.; AGNOLON, E. M. J.; BOSCHI, A. O. *Efeito do tamanho dos granulos na microestrutura a verde e sua evolução durante a sinterização*. In: XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Sessões Técnicas-Científicas. Serra Negra - SP. Maio, 1989.
- [42] REED, J. S.; RUNK, R. B. Dry pressing. In: WANG, FRANKLIN F. Y. (Org). *Treatise on materials science and tecnology, volume 9*. New York : Academic Press, 1976, p. 71.
- [43] BROOK, R. J. Processing technology for high performances ceramics. *Materials Science and Engineering*. Vol. 71, pp. 305-312. 1985.



- [44] BERRY, K. A.; HARMER, M. P. Effect of MgO solute on microstructure development in  $Al_2O_3$ . *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 69, n.2, pp. 143-149. 1986.
- [45] HANDMERKER, C. A.; MORRIS, P. A.; COBLE, R. L. Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in  $Al_2O_3$ . *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 72, n.4, pp. 130-136. 1989.
- [46] KINGERY, W. D. Firing - the proof test for ceramic processing. In: ONODA JR, G. Y.; HENCH, L. L. (Org). *Ceramic processing before firing*. New York : John Wiley & Sons, 1978, p. 291.
- [47] ZHAO, J.; HARMER, M. P. Effect of pore distribution microstructure development: I, matrix pores. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 71, n.2, pp. 113-120. 1988.
- [48] ZHAO, J.; HARMER, M. P. Effect of pore distribution microstructure development: II, first and second-generations pores. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 71, n.7, pp. 530-539. 1988.
- [49] ZHAO, J. Grain coordination and pore removal in alumina. *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 66, n.8, p. 1232. 1987.
- [50] McCOLM, I. J.; CLARK, N. J. Introduction and identification of study areas: interface and defects science. In: *Forming, shaping and working of high-performance ceramics*. London : Blackie and Sons, 1988, p. 1.
- [51] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Optical properties. *Introduction to ceramics*. 2nd edition. New York : John Wiley & Sons, 1976, p. 646.
- [52] FREIRES, A. P.; ZANOTTO, E. D.; KAWASAKI, J. M. *Comportamento termo-mecanicas de aluminas policristalinas*. In: XXXII Congresso Brasileiro de Cerâmica. Sessões Técnicas-Científicas. Natal - RN. Abril, 1989.
- [53] WANG, H. H.; KROGER, F. A. Chemical diffusion in polycrystalline  $Al_2O_3$ . *Journal of American Ceramic Society*. Ohio, Vol. 63, n.11-12, pp. 613-619. 1980.
- [54] PEGOLO JR, M. E.; KAWASAKI, J. M. *Influencia de alguns parametros na rigidez dielétrica de alumina*. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Cerâmica. Sessões Técnicas-Científicas. Serra Negra - SP. Maio, 1989.



## APENDICE A

### Notação de Kröger e Vink

O sistema de símbolos adotado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), para a descrição dos defeitos foi proposto por Kröger e Vink e descrito da seguinte forma:

$V_o$  = vacância de Oxigênio

$V_M$  = vacância catiônica

$O_i$  = Oxigênio intersticial

$M_i$  = cátion intersticial

A carga dos defeitos é sempre indicada como carga efetiva (carga em relação à da rede original), da seguinte forma:

( $\cdot$ ) = para cada unidade de carga positiva

( $'$ ) = para cada unidade de carga negativa

( $^X$ ) = para defeito neutro (carga efetiva igual a zero)

Alguns exemplos de notação de Kröger e Vink:

$V_o^{\cdot\cdot}$  = vacância de oxigênio com carga efetiva +2

$V_M'$  = vacância catiônica com carga efetiva -1

$V_o^X, V_M^X$  = vacâncias neutras

$M_M^{\cdot}$  = cátion monovalente oxidado

$M_M'$  = cátion monovalente reduzido

$O_i''$  = íon oxigênio intersticial

$M_i^{\cdot\cdot}$  = cátion intersticial com carga efetiva +2

$O_o^X, M_M^X$  = constituintes neutros da rede cristalina

$Mf_M^{\cdot\cdot}$  = cation substitucional com carga efetiva +2

$e'$  = elétrons livres

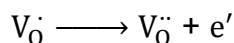
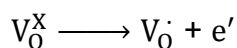
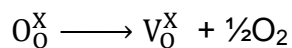
$h'$  = buracos livres

Para a formulação correta das reações de defeitos, existem três regras básicas que devem ser obedecidas:

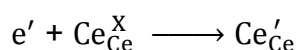
- A razão do número de cátions para o número de ânions numa rede cristalina deve permanecer constante;
- A soma das cargas efetivas antes, durante e após a reação de formação de defeitos deve ser a mesma (princípio de eletroneutralidade);
- O número de átomos, assim como a sua massa, deverá permanecer constante antes, durante e após a reação de formação de defeitos (balanço de massa). Vacâncias possuem massa zero e a massa dos defeitos eletrônicos é desprezível.

A concentração destes defeitos é descrita por meio de colchetes. Por exemplo,  $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$  indica a concentração de vacâncias de Oxigênio com carga efetiva +2. No caso dos elétrons e dos buracos, a concentração é descrita por  $n$  e  $p$ , respectivamente. Um exemplo de reação de formação de defeitos pode ser descrito da seguinte maneira (reação de formação de vacâncias de Oxigênio em  $\text{CeO}_2$ ):

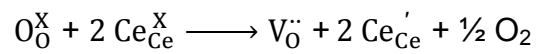
- Formação de vacâncias de Oxigênio e sua ionização:



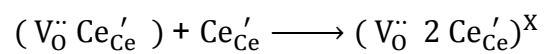
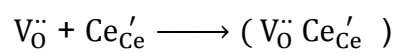
- Redução do cátion pelo elétron quase-livre:



c) Reação total para a formação de  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$  :



d) Devido às cargas opostas, as vacâncias de oxigênio e os cátions reduzidos poderão, em certas condições, formar agrupamentos por interações eletrostáticas:



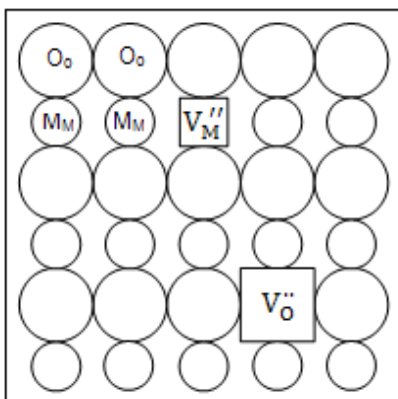


## APENDICE B

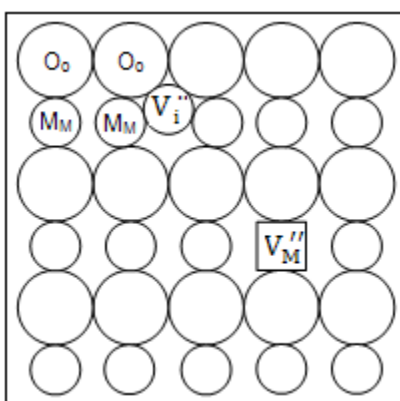
### Descrição de Estrutura de Defeitos

#### A.1 - Estrutura de defeitos em óxidos estequiométricos

A.1.1 – Defeitos Schottky em um óxido MO apresentam concentrações equivalentes de vacâncias catiônicas e aniônicas:



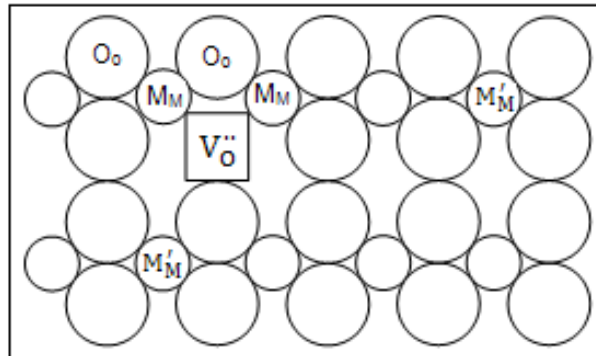
A.1.2 – Defeitos Frenkel em um óxido MO apresentam a mesma concentração de vacâncias catiônicas e íons intersticiais:



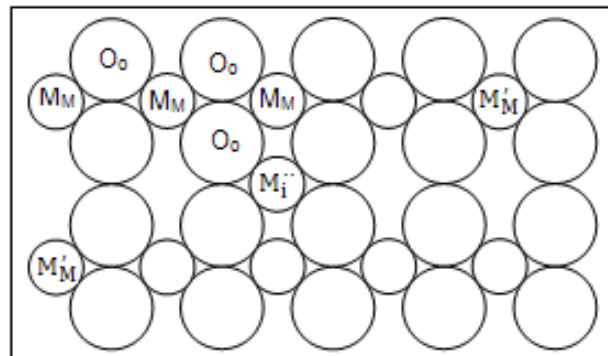
Defeitos Schottky e Frenkel podem estar presentes simultaneamente em um composto estequiométrico, porém freqüentemente somente um dos tipos é predominante.

## A.2 - Estrutura de defeitos em óxidos não estequiométricos

A.2.1 – Óxidos  $MO_{2-x}$ , com vacâncias de Oxigênio de carga dupla. Os elétrons estão localizados no átomo M da posição regular da rede cristalina.

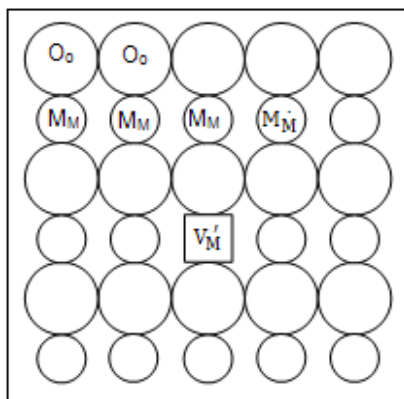


A.2.2 – Óxidos  $M_{1+y}O_2$ , com cátions intersticiais de carga dupla. Os elétrons estão localizados nos átomos M da posição regular da rede cristalina.

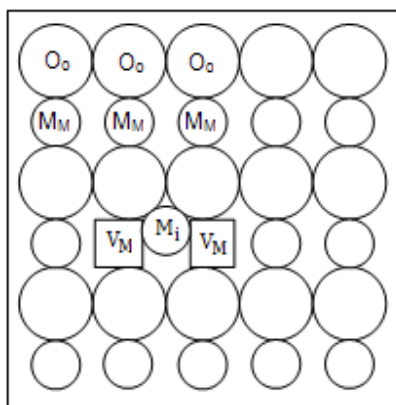


A.2.3 – Óxidos  $M_{1-y}O$ , com vacâncias catiônicas de carga simples. Os buracos eletrônicos estão situados nos átomos M da posição regular da rede cristalina.





A.2.4 – Óxidos  $M_{1-y}O$ , com defeitos de complexos formados por um íon intersticial cercado por duas vacâncias.



A.2.5 – Óxidos  $MO_{2+x}$ , com defeitos de complexos formados por dois oxigênios intersticiais associados a uma vacância de Oxigênio.

