

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

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DENSOS DE Al_2O_3
CONTENDO INCLUSÕES NANOMÉTRICAS DE ZrO_2

Luciene Cristina Chiari Déo

São Carlos – SP
2009

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

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DENSOS DE Al_2O_3
CONTENDO INCLUSÕES NANOMÉTRICAS DE ZrO_2

Luciene Cristina Chiari Déo

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Roberto Tomasi

Agência Financiadora: CNPq Processo 142457/2006-0

São Carlos – SP
2009

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1999).

Graduação em Engenharia de Materiais pela
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1995).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LUCIENE CRISTINA CHIARI DÉO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 22 DE JUNHO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. ROBERTO TOMASI
ORIENTADOR
PPG-CEM / UFSCar



Dr. ANSELMO ORTEGA BOSCHI
PPG-CEM / UFSCar



Dr. MARCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM / UFSCar



Dra. CATIA FREDERICCI
IPT



Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO
IAE / CTA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Vânia Trombini Hernandes pelo companheirismo e auxílio nas atividades experimentais de laboratório.

Aos colegas de laboratório Nadetsa e Pierre e às alunas de doutorado Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza e Pollyene Souto.

Ao técnico do Laboratório de Caracterização Estrutural Jônatas Réscio Gama pela atenção e presteza na realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

À engenheira de materiais Tatiani Falvo e ao técnico em cerâmica Jair Julio Factor pela realização dos ensaios de área superficial específica.

Aos técnicos de laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar Walter A. Mariano, Luiz Augusto Staffa, José Roberto Binotto e José Rodrigues da Silva.

Aos meus amigos Mario, Mônica e Adriano que em diferentes momentos participaram do meu percurso durante a realização do trabalho de tese.

Ao meu marido Marcio pelo companheirismo e compreensão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de desenvolver este estudo e aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia de Materiais que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 142457/2006-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A busca por materiais que possuem dureza, resistência à altas temperaturas e estabilidade química excepcionais ampliaram as áreas de aplicação e uso de materiais cerâmicos. O desenvolvimento de pesquisa a respeito de compósitos contendo em sua matriz inclusões nanométricas aumentaram devido aos resultados de melhora significativa em propriedades mecânicas de compósitos formados por matriz de alumina com inclusões nanométricas de SiC. Os mecanismos que possibilitam o aprimoramento dessa propriedade não foram completamente justificados. Foi constatado que a presença de inclusões nanométricas retardam o início da densificação e retração de amostras ao elevar a temperatura de sinterização. Esse fato foi a principal motivação para a realização deste trabalho que teve como objetivo estudar a cinética de sinterização no estágio inicial de amostras de alumina com e sem a presença de inclusões nanométricas de zircônia. O método de estudo utilizado foi o proposto por Woolfrey e Bannister baseado no trabalho de Young e Cutler. Com a aplicação deste modelo foram identificados possíveis mecanismos atuantes no sistema. As amostras foram obtidas pela desaglomeração de pós e posterior mistura em moinho, prensagem isostática e sinterização em dilatômetro sob taxas de aquecimento constantes de 3, 5, 9 e 15°C/min ao ar, com temperaturas máximas de sinterização de 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C. As amostras foram caracterizadas quanto a sua densidade aparente, área superficial específica e microestrutura. Foi identificada a mudança do mecanismo atuante no estágio inicial de sinterização para as amostras contendo inclusões nanométricas de zircônia.

Palavras-chave: Compósito; Sinterização; Alumina; Inclusões Nanométricas.

STUDY OF SINTERING OF DENSE COMPOSITES OF Al_2O_3 WITH NANOMETRIC INCLUSIONS OF ZrO_2

ABSTRACT

The search for materials that possess exceptional hardness, resistance to high temperatures and chemical stability had expanded the areas of application and use of ceramic materials. The development of research about composites containing nanometric inclusions in its matrix increased due to the results of significant improvement in the mechanical properties of composites formed by an alumina matrix with nanometric inclusions of SiC. The mechanisms that enable the improvement of this property have not been fully justified. It was found that the presence of nanometric inclusions delay the beginning of the densification and shrinkage of the samples by raising the temperature of sintering. This fact was the main motivation for the accomplishment of this work, that had as objective to study the sintering kinetics in the initial stage of alumina samples with and without the presence of nanometric inclusions of zirconia. The study method used was that proposed by Woolfrey and Bannister based on the work of Young and Cutler. With the application of this model, possible mechanisms acting in the system were identified. The samples had been gotten by the desagglomeration of the powders and posterior mixture in mill, isostatic pressing and sintering in dilatometer under constant rates of heating of 3, 5, 9 and 15°C/min in air, with maximum sintering temperatures of 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 and 1500°C. The samples had been characterized how much its apparent density, specific superficial area and microstructure. A change in the mechanism acting in the initial stage of sintering was identified for samples containing nanometric inclusions of zirconia.

Keywords: Composite; Sintering; Alumina; Nanometric Inclusion ZrO_2 .

PUBLICAÇÕES

CHIARI, L. C.; TOMASI, R. *Estudo da Sinterização de Nanocompósitos Densos de Matriz de Al_2O_3 com Inclusões Nanométricas de ZrO_2* In: Anais do VI Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, São Carlos – SP. Outubro, 2007.

CHIARI, L. C.; TOMASI, R. *Estudo da Sinterização de Nanocompósitos Densos de Matriz de Al_2O_3 com Inclusões Nanométricas de ZrO_2* In: Anais do 17º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Foz do Iguaçu – PR. Novembro, 2006.

CHIARI, L. C.; TOMASI, R. *Estudo da Sinterização de Nanocompósitos Densos de Matriz de Al_2O_3 com Inclusões Nanométricas de ZrO_2* In: XIV Jornadas de Jovens Pesquisadores da AUGM, Campinas – SP. Setembro, 2006.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Materiais nanoestruturados e nanocompósitos de matriz cerâmica	3
2.2 Processamento de pós nanométricos	10
2.3 Sinterização	13
2.3.1 Sinterização no estado sólido	14
2.3.2 Relação entre retração linear e densidade	25
2.3.3 Crescimento de grão	28
2.3.4 Efeito da atmosfera na sinterização	32
2.3.5 Efeito de aditivos na sinterização da Al ₂ O ₃	33
2.3.6 Efeito da curva de queima na sinterização	35
2.3.7 Sinterização de pós finos	36
2.4 Análise Teórica da Sinterização	40
2.4.1 Modelos para o estágio inicial de sinterização	42
2.4.1.1 Modelo de Kuczynski	42
2.4.1.2 Modelo de Coble	43
2.4.1.3 Modelo de Young-Cutler	47
2.4.1.4 Modelo de Woolfrey-Bannister	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Matérias primas	52
3.2 Caracterização dos pós	55
3.2.1 Determinação da distribuição de tamanho de partículas	55

3.2.2 Determinação da área superficial específica (ASE) dos pós	56
3.3 Desaglomeração e preparação das misturas de pós	57
3.4 Conformação dos corpos de prova	59
3.5 Caracterização dos corpos de prova a verde	59
3.6 Sinterização	60
3.7 Caracterização Física e Microestrutural	62
3.7.1 Porosidade e Densidade Aparente	64
3.7.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.7.2.1 Preparação das amostras	65
3.7.2.2 Medida de tamanho de grão e distribuição de tamanho de grão	66
3.7.3 Área superficial Específica (ASE)	68
3.8 Aplicação do modelo de Woolfrey-Bannister na determinação da energia de ativação	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 Distribuição de tamanho de partículas após desaglomeração do pó de zircônia	71
4.2 Caracterização física das amostras	72
4.2.1 Densidade a verde	72
4.2.2 Densidade aparente após sinterização	73
4.2.3 Variação da área superficial específica (ASE) com a temperatura e taxa de aquecimento	78
4.3 Resultados de dilatométrica	78
4.4 Caracterização microestrutural	83
4.5 Correlação entre retração linear e densidade das amostras	93
4.6 Determinação do estágio inicial de sinterização para aplicação de modelo analítico	95
4.7 Aplicação do modelo de Woolfrey-Bannister na determinação da energia de ativação para sinterização	99
5 CONCLUSÕES	107
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Comparação da porcentagem volumétrica de contorno de grão entre materiais nanocristalinos e convencionais	5
Tabela 2.2 – Mecanismos atuantes no crescimento do pescoço	24
Tabela 2.3 – Valores das constantes apresentadas nas equações 2.7 e 2.8 para o estágio inicial de sinterização	27
Tabela 2.4 – Principais abordagens usadas na análise teórica da sinterização	41
Tabela 3.1 – Composição química da AKP-53 (fornecida pelo fabricante) ..	53
Tabela 3.2 – Valores de diâmetro equivalente de 50% em massa da distribuição de tamanho de partículas (D_{50}), área superficial específica (ASE) e tamanho médio de partícula calculado da ASE para a alumina AKP-53	53
Tabela 3.3 – Valores de diâmetro equivalente de 50% em massa da distribuição de tamanho de partículas, área superficial específica (ASE) e tamanho médio de partículas calculado da (ASE) para a zircônia nanométrica	54
Tabela 3.4 – Estágios de sinterização da teoria clássica e sua relação com a redução da área superficial específica	68
Tabela 4.1 – Valores de densidade aparente em relação à densidade teórica para alumina com e sem inclusões de zircônia	72
Tabela 4.2 – Comparação entre densidades relativas obtidas pelas equações 3.12 e 3.13 para alumina sinterizada sob taxa de aquecimento de 3°C/min e temperatura máxima de 1500°C	93
Tabela 4.3 – Comparação entre densidades relativas obtidas pelas equações 3.12 e 3.14 para alumina com 1% vol zircônia sinterizada sob taxa de aquecimento de 3°C/min e temperatura máxima de 1500°C	94
Tabela 4.4 – Dados obtidos por dilatométrica para a sinterização das amostras de alumina sem inclusões	95
Tabela 4.5 – Dados obtidos por dilatométrica para a sinterização das amostras de alumina com 1% volume de zircônia	96

Tabela 4.6 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina com 3% volume de zircônia	96
Tabela 4.7 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina com 5% volume de zircônia	96
Tabela 4.8 – Resultados de retração linear das amostras sob diferentes taxas de aquecimento	97
Tabela 4.9 – Valores de energia de ativação e mecanismo de sinterização n para as amostras de alumina e alumina com zircônia	101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os átomos no centro dos cristais estão indicados em preto, enquanto os que estão nas regiões do contorno de grão são representados por círculos abertos	4
Figura 2.2 – Classificação de materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma dos constituintes	6
Figura 2.3 – Classificação de nanocompósitos de matriz cerâmica conforme dispersão de inclusões	7
Figura 2.4 – Discordâncias após (A) sinterização e após (B) recozimento ..	8
Figura 2.5 – Representação esquemática de (a) pós aglomerados e (b) pós agregados	10
Figura 2.6 – Diagrama esquemático ilustrando a força motriz de sinterização devido a redução da energia superficial livre	14
Figura 2.7 – Processos envolvidos na sinterização	15
Figura 2.8 – Representação esquemática das mudanças da estrutura dos poros durante a sinterização	17
Figura 2.9 – Comparativo do aspecto do contorno de grão no (a) compacto a verde e (b) e os contornos de grão formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema	18
Figura 2.10 – Estrutura de poros na forma de canais cilíndricos, localizados nas junções entre três grãos, típica de estágio intermediário de sinterização	18
Figura 2.11 – Rotação das partículas e formação de novos pontos de contato. As setas indicam os pontos onde novos contatos são formados	20
Figura 2.12 – Representação de tensões atuando na região do pescoço	22
Figura 2.13 – Modelo de esferas para duas partículas de raio r , sendo x o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço	23

Figura 2.14 – Duas classes de mecanismos possíveis de sinterização: <i>transporte superficial</i> (E-C: evaporação-condensação; SD: difusão superficial; VD: difusão volumétrica) e <i>transporte pela rede</i> (PF: fluxo plástico; GB: difusão pelo contorno de grão; VD: difusão volumétrica)	25
Figura 2.15 – Parâmetros geométricos do modelo de duas esferas durante o estágio inicial de sinterização apresentados nos casos de mecanismos (a) não densificantes e (b) densificantes	27
Figura 2.16 – Apresentação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão	28
Figura 2.17 – Aumento do tamanho de partículas a partir do transporte de massa das partículas menores para as maiores. Dois mecanismos distintos podem controlar a taxa de transferência de massa: (a) reação na interface entre as partículas e o meio e (b) difusão através do meio	31
Figura 2.18 – Dependência da taxa de densificação e taxa de crescimento de grão com a temperatura para um sistema no qual $\Delta_{\text{densificação}} > \Delta_{\text{crescimento de grãos}}$	36
Figura 2.19 – Coalescimento de partículas e reempacotamento na região II	39
Figura 2.20 – Modelo de Coble para duas esferas em que se apresenta a geometria de duas esferas considerando a difusão de vacâncias durante o estágio inicial de sinterização. A região sombreada indica a massa redistribuída do contorno de grão para a superfície do pescoço; x e s, os raios principais de curvatura do pescoço	44
Figura 3.1 – Diagrama em blocos das etapas que compõem o procedimento experimental	52
Figura 3.2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução de alumina AKP-53: (a) varredura e (b) transmissão	54
Figura 3.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução de zircônia nanométrica: (a) varredura e (b) transmissão	55

Figura 3.4 – Curvas apresentando resultados obtidos diretamente do dilatômetro: (a) temperatura e (b) retração linear em relação ao tempo de execução de ensaio para um corpo de prova de alumina sem adição de inclusões	63
Figura 3.5 – Exemplo de histograma de distribuição de tamanho de grãos e curva de distribuição log-normal correspondente	67
Figura 4.1 – Comparação entre curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de zircônia antes e após desaglomeração por 12 horas	71
Figura 4.2 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	73
Figura 4.3 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 5°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	74
Figura 4.4 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 9°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	74
Figura 4.5 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 15°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	75
Figura 4.6 – Densidade aparente da alumina em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC	76
Figura 4.7 – Densidade aparente da alumina com 1% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC	76
Figura 4.8 – Densidade aparente da alumina com 3% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC	77

Figura 4.9 – Densidade aparente da alumina com 5% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC	77
Figura 4.10 – Área superficial específica em função da temperatura da alumina e alumina com 1, 3 e 5% vol ZrO ₂ para TAC de (a) 3°C/min e (b) 15°C/min	79
Figura 4.11 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina sem inclusões	80
Figura 4.12 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 1% volume ZrO ₂	81
Figura 4.13 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 3% volume ZrO ₂	81
Figura 4.14 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 5% volume ZrO ₂	82
Figura 4.15 – Taxa de retração linear versus temperatura para todas as amostras sob TAC de 3°C/min	82
Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min	83
Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da superfície polida das amostras sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C	84
Figura 4.18 – Distribuição de tamanho de grãos para amostras de alumina sinterizada sob TAC de 3°C/min em diferentes temperaturas	85
Figura 4.19 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para a amostra de alumina sinterizada sob TAC de 3°C/min	85
Figura 4.20 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 1% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min	86
Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 1% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C	87

Figura 4.22 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 3% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C	87
Figura 4.23 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 5% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C	88
Figura 4.24 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para amostras de alumina e alumina com 1% volume de zircônia sinterizadas sob TAC de 3°C/min	88
Figura 4.25 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de alumina contendo (a) 1%, (b) 3% e (c) 5% em volume de zircônia obtidas na temperatura máxima de 1500°C e TAC de 3°C/min	90
Figura 4.26 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 3% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	91
Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 5% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização	92
Figura 4.28 – Curvas de retração linear para as amostras de alumina com e sem inclusões sob TAC de 3°C/min	98
Figura 4.29 – Detalhe da Figura 4.16, em destaque a região de início de retração linear das amostras	99
Figura 4.30 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear para as diferentes taxas de aquecimento para a alumina	100
Figura 4.31 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1200 a 1260°C para a amostra de alumina	101
Figura 4.32 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 1% vol de zircônia	102

Figura 4.33 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 1% volume de zircônia	102
Figura 4.34 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 3% vol de zircônia	103
Figura 4.35 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 3% volume de zircônia	103
Figura 4.36 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 5% vol de zircônia	104
Figura 4.37 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 5% volume de zircônia	104

1 INTRODUÇÃO

Ciência e tecnologia de materiais nanoestruturados compõem área extensa e interdisciplinar de pesquisa e desenvolvimento que apresenta crescimento relevante [1]. Um importante subgrupo é o dos nanocompósitos cerâmicos que ganharam destaque após a divulgação de trabalhos do grupo de pesquisadores liderado por Niihara [2]. O compósito de matriz de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de SiC apresentou aumento de até 300% na resistência à flexão e 40% na tenacidade à fratura quando comparado com a matriz de alumina sem inclusões.

Propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura dependem, por exemplo, da composição química e da microestrutura do material, o que leva alguns pesquisadores a afirmar que no caso de materiais nanoestruturados, a obtenção de resultados particulares como os de Niihara podem ser atribuídos a um ou mais efeitos relacionados à dimensão nanométrica da microestrutura ou dos constituintes do material [3]. Na tentativa de justificar essas características, são propostos modelos que em muitos casos não são bem-sucedidos em justificar simultaneamente todas as novas propriedades observadas [4].

Em alguns tipos de nanocompósitos cerâmicos, a microestrutura é caracterizada pela dispersão de partículas nanométricas de segunda fase nos grãos da matriz ou no contorno de grão da matriz. Essas microestruturas são obtidas mais comumente por meio da sinterização de pós submicrométricos ou nanométricos. Nos estudos desses materiais, constatou-se que a presença de pequenas quantidades de inclusões nanométricas na matriz de um compósito provoca o aumento da temperatura de início de retração linear, o que motiva estudos a respeito do processo de sinterização a baixas temperaturas durante a sinterização [5].

Segundo Olevsky [6], o tratamento insuficiente de várias questões a respeito de sinterização é uma das razões básicas no retardamento do uso efetivo da teoria formulada a respeito. Isto se deve ao fato da sinterização ser amplamente conhecida como complexa [7], já que nela ocorrem processos físicos múltiplos e simultâneos. No caso específico de sinterização de pós

nanométricos, existem dúvidas sobre a utilização da teoria clássica de sinterização para identificação dos mecanismos atuantes ou se algum novo fenômeno ocorre [8]. Além disso, ainda não há um consenso sobre o que efetivamente ocorre no material quando há a presença de inclusões nanométricas, levando a alguns autores [4, 8, 9] comentarem sobre a necessidade de estudos para avaliar e testar hipóteses sobre quais são os possíveis mecanismos que ocorrem para a inibição do processo de densificação. Considerando-se então esses fatos, conclui-se que o estudo sobre o processamento e sinterização de compósitos cerâmicos torna-se necessário na busca do entendimento dos mecanismos atuantes, principalmente no caso de materiais em que é adicionada à matriz uma segunda fase composta por inclusões nanométricas.

Nesse contexto, este trabalho de tese teve como objetivo principal estudar a sinterização sem aplicação de pressão de pós submicrométricos de alumina com adição de inclusões nanométricas de ZrO_2 . A motivação para a escolha deste sistema em particular foi o conhecimento adquirido em outros trabalhos [10, 11] de que a presença de pequenas quantidades de zircônia nanométrica em alumina causa a elevação da temperatura de sinterização em que ocorre o início da retração e densificação do corpo. Para o entendimento deste fenômeno, foi realizado o estudo a partir dos dados coletados durante a queima de amostras em dilatômetro e posterior avaliação da evolução da microestrutura em diferentes estágios de sinterização.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais nanoestruturados e nanocompósitos de matriz cerâmica

A área de materiais nanocristalinos (ou nanoestruturados ou nanofásicos) começou a ter destaque em Ciência dos Materiais a partir dos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores liderados por Gleiter na década de 1980 de síntese de materiais ultrafinos pela consolidação *in situ* de clusters em nanoescala atômica [1]. Em artigo de 1983, Gleiter aponta as impressionantes possibilidades do que ele chamou “materiais nanocristalinos”. Desde então, o termo “nanocristalino” tem sido adotado em trabalhos posteriores [12].

Assim, o estudo sobre materiais nanocristalinos transformou-se em uma área de pesquisa de grande produção que proporcionou significativo avanço no entendimento de suas características. Como o nome sugere, trata-se de materiais mono ou polifásicos com tamanho de grão em escala nanométrica ($1 \times 10^{-9} - 250 \times 10^{-9} \text{m}$). Acima desse limite, o termo “tamanho de grão ultrafino” é muitas vezes utilizado ($250 - 1000 \text{nm}$). Materiais nanocristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão, o que pode significativamente alterar suas propriedades físicas, mecânicas e químicas em comparação com os chamados materiais convencionais com tamanho de grão na faixa de $10 - 300 \mu\text{m}$ [12]. A Figura 2.1 (a seguir) mostra a descrição esquemática de um material nanocristalino [3].

O maior número de contornos de grão presente nesses materiais, bem como o maior número de átomos nos contornos de grão em comparação com materiais convencionais de tamanho de grão micrométrico, pode ser de alguma forma responsável por suas propriedades diferenciadas. A estrutura do contorno de grão pode também apresentar efeito significativo no seu desempenho.

Em comparação a materiais policristalinos convencionais, que possuem tamanho de grão típico da ordem de vários microns, a relação entre contorno de grão e o volume em material nanométrico pode aumentar apreciavelmente. Na tentativa de analisar o efeito do contorno de grão em alguns materiais, Wen e

Yan [13] compararam a porcentagem volumétrica do contorno de grão entre materiais nanocristalinos e convencionais.

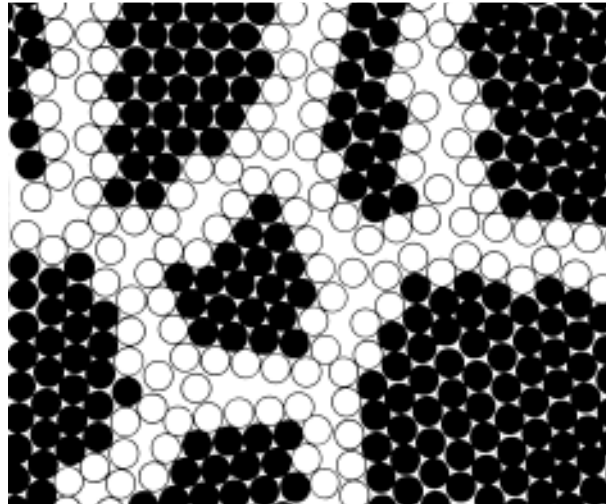


Figura 2.1 – Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os átomos no centro dos cristais estão indicados em preto, enquanto os que estão nas regiões do contorno de grão são representados por círculos abertos [3].

A partir dos dados obtidos por esses pesquisadores, que se encontram resumidos na Tabela 2.1, pode-se constatar que a porcentagem volumétrica de contorno de grão para um material nanocristalino, com tamanho de grão de cerca de 20nm, é 100 vezes maior que a do material com tamanho de grão convencional. Se o tamanho de grão do material for reduzido na faixa entre 3 a 5nm, o volume de contorno de grão irá aumentar em cerca de 500%. Assim, não é de todo surpreendente o fato desses materiais apresentarem propriedades diferenciadas em relação a materiais convencionais.

Essa alteração de propriedades é um estímulo à pesquisa de materiais com microestrutura em escala nanométrica. Já foi identificada a mudança, por exemplo, de características como aumento de solubilidade, difusão, elevada estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica de materiais frágeis, superplasticidade e otimização de propriedades magnéticas [14 – 17].

Tabela 2.1 – Comparação da porcentagem volumétrica de contorno de grão entre materiais nanocristalinos e convencionais [13].

Material	Convencional	Nanocristalino			
Tamanho de grão (nm)	2000	20	10	4	2
Espessura contorno de grão (nm)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Grãos em 2x2x2 μm	1	10^6	$0,8 \times 10^7$	$1,3 \times 10^8$	10^9
% vol. Contorno de grão	0,09	9,0	18,0	42,6	80,5

Os materiais nanoestruturados foram classificados por Gleiter [3] em 12 grupos de acordo com a forma e a composição química de seus constituintes. Segundo a forma, são divididos em três categorias: materiais compostos por cristalitos em camadas planas, cristalitos em cilindros (com espessura de camada ou diâmetro do cilindro da ordem de poucos nanômetros) e cristalitos equiaxiais. Dependendo da composição química dos cristalitos, essas três categorias podem ainda ser agrupadas em quatro famílias (Figura 2.2):

- Primeira família: cristalitos e regiões interfaciais possuem mesma composição química;
- Segunda família: cristalitos possuem diferentes composições químicas (representadas por diferentes hachuras);
- Terceira família: caracterizada pela variação composicional entre os cristalitos e regiões interfaciais;
- Quarta família: formada por cristalitos nanométricos dispersos em matriz de composição química diferente.

Neste trabalho, serão considerados os materiais nanoestruturados compostos de cristalitos equiaxiais pertencentes à quarta família. Geralmente esse grupo de materiais é denominado nanocompósito, recebendo esse nome nos estudos de materiais cerâmicos a partir da década de 1990 [18].

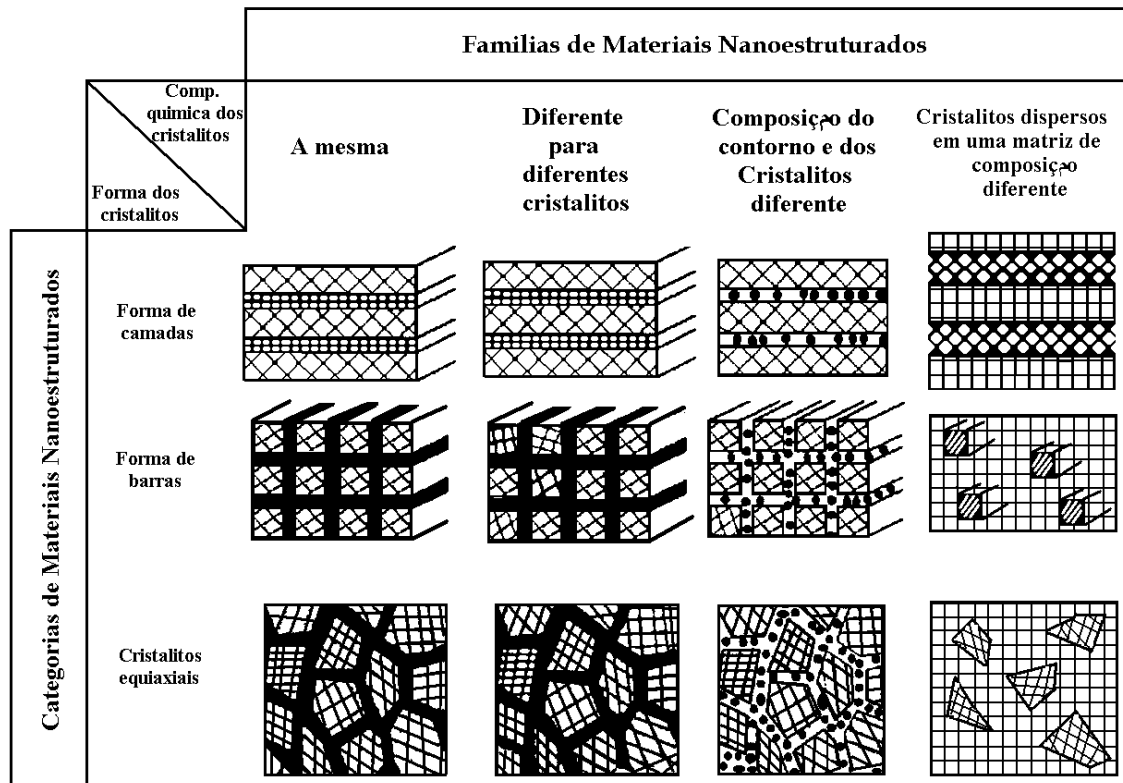


Figura 2.2 – Classificação de materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma dos constituintes [11].

Materiais de matriz cerâmica com inclusões nanométricas pertencem ao grupo de nanocompósitos de cristalitos equiaxiais da quarta família. Esses materiais foram classificados por Niihara [2] em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nanocompósitos, conforme apresentado na Figura 2.3.

O nanocompósito intragranular apresenta partículas nanométricas dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz. Já o tipo intergranular possui inclusões localizadas principalmente nos contornos dos grãos. Os nanocompósitos intra/inter possuem partículas tanto no interior dos grãos quanto no contorno de grão e, finalmente, o tipo nano/nano refere-se ao material composto por matriz com grãos e inclusões de tamanhos nanométricos [2].

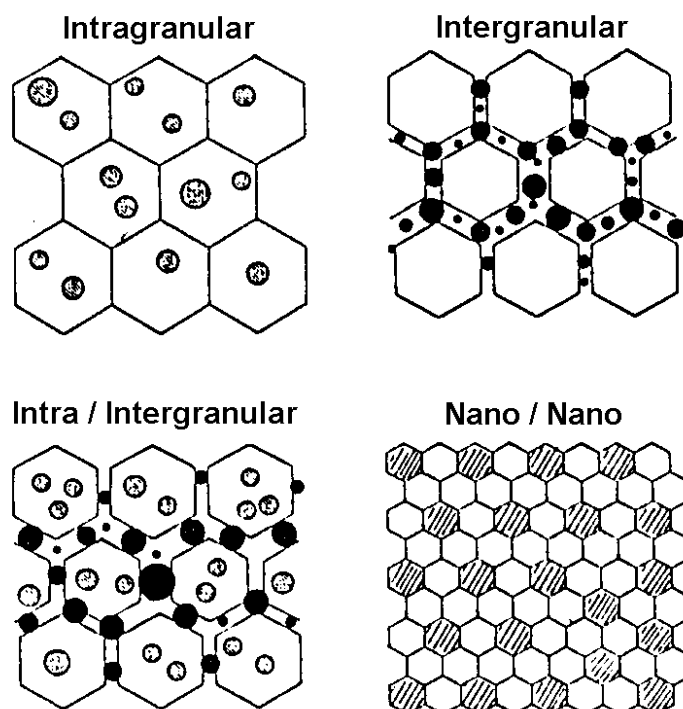


Figura 2.3 – Classificação de nanocompósitos de matriz cerâmica conforme dispersão de inclusões [adaptado de 5].

Como exemplos de nanocompósitos são os sistemas mullita/SiC, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, etc. que ganharam destaque a partir dos resultados apresentados pelo grupo de pesquisadores liderados por Niihara no início da década de 90. Houve significativa melhora de propriedades mecânicas para materiais com inclusões [4]. Os primeiros resultados experimentais mais promissores foram obtidos em compósitos constituídos por matriz de alumina com partículas ultrafinas de SiC dispersas que apresentaram excelentes propriedades mecânicas [19].

Niihara e colaboradores [2, 20] apresentaram resultados de propriedades mecânicas de material composto por matriz de alumina e adição de 5% em volume de SiC ultrafino. O aumento da resistência à flexão da alumina foi de 350MPa para 1GPa e a tenacidade a fratura também aumentou de 3,5 para $4,8\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$. Resultados ainda mais expressivos foram encontrados quando o material foi submetido a tratamento térmico de 1300°C por 2 horas em atmosfera de argônio, chegando a valores de resistência à flexão de 1,5GPa.

Uma possível explicação para os resultados obtidos baseia-se no baixo coeficiente de expansão térmica do SiC. Durante o resfriamento, a diferença de coeficiente de expansão da matriz e da inclusão produz tensões internas em torno das partículas de SiC, o que gera uma estrutura de discordância. Em um posterior tratamento térmico – como recozimento – essa estrutura torna-se ordenada e forma um conjunto de subgrãos entre as partículas de SiC como demonstrado na Figura 2.4. Esses subgrãos favorecem o refinamento da microestrutura que tem como consequência a alta resistência mecânica devido ao menor tamanho de grão [4, 19]. Além do aumento na resistência mecânica, observou-se também aumento na dureza desses nanocompósitos.

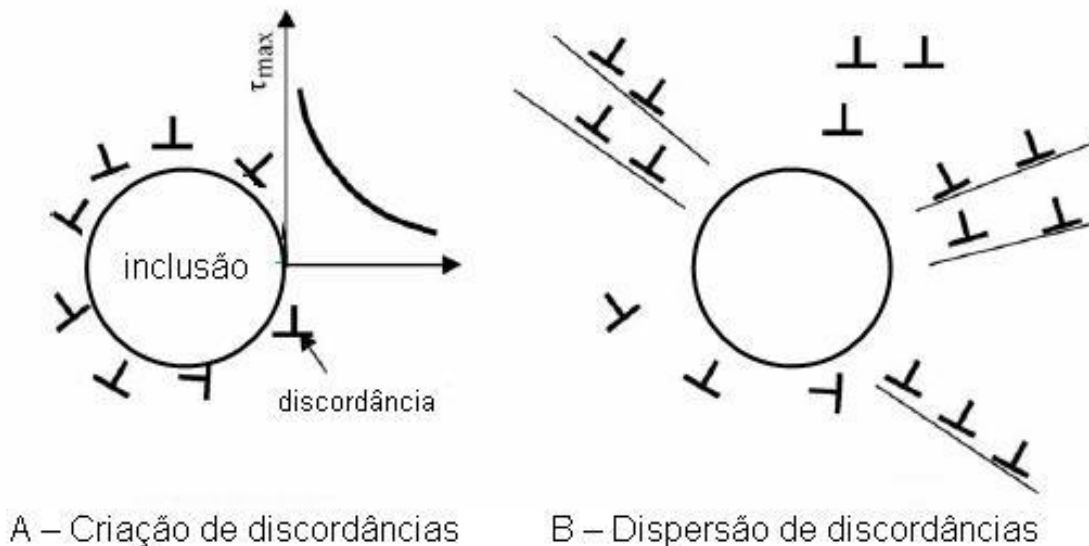


Figura 2.4 – Discordâncias após (A) sinterização e após (B) recozimento (adaptado de [4]).

Como os resultados obtidos para matrizes com inclusões nanométricas são excepcionais em diversas propriedades, cresceu o interesse neste campo de pesquisa. No entanto, modelos que justifiquem as novas características ainda são deficientes, pois não conseguem explicar de forma simultânea a razão das propriedades diferenciadas observadas [4, 21].

Várias rotas de processamento estão sendo desenvolvidas para a obtenção de materiais nanocompósitos com uma dispersão homogênea de

partículas nanométricas. Como exemplo, podem ser citados os métodos de mistura mecânica de pó, sol-gel e uso de precursores poliméricos [22 – 24]. Um aspecto sobre o processamento de matrizes contendo inclusões nanométricas é a grande dificuldade de densificação na etapa de sinterização.

Estudos de sinterização comparando alumina monolítica e alumina com inclusões de SiC sinterizadas nas mesmas condições mostram maior dificuldade de densificação para o material com presença de inclusões. Para a total densificação, é necessária temperatura mais elevada. Ainda não existem modelos descrevendo o efeito real de partículas ultrafinas presentes na matriz para a sinterização [8].

Dessa forma, além das propriedades mecânicas anteriormente comentadas, a sinterização também é drasticamente afetada devido à redução de tamanho de partículas a níveis nanométricos. As etapas de compactação e sinterização apresentam um conjunto de aspectos positivos associados ao comportamento durante o processamento e às propriedades finais dos produtos, mas surgem em contrapartida diversas dificuldades de processamento, pois a obtenção de materiais densos sem significativo crescimento de grão ainda é um desafio [25 – 27]. Dentre os aspectos positivos, está o aumento de reatividade entre as partículas sólidas reagentes e de partículas com fase gasosa, importantes em processos de síntese [8, 19].

Entretanto, devido à grande área superficial e ao excesso de energia livre de sistemas de pós nanométricos, existem vários aspectos prejudiciais ao processamento e à obtenção de microestruturas refinadas e homogêneas. Entre eles está a tendência muito forte à aglomeração das partículas primárias; as dificuldades de homogeneização de misturas e de compactação devido à forte atração entre as partículas; a exigência de maior controle de atmosfera de sinterização, não só devido à maior reatividade, mas pela possibilidade de formação de fases termodinamicamente instáveis, além do aparecimento de forte efeito de gases adsorvidos na superfície [3, 14, 17].

2.2 Processamento de pós nanométricos

No processamento de pós nanométricos alguns obstáculos significativos estão presentes na fabricação de materiais nanocristalinos a partir da compactação e sinterização, tais como produção de quantidades suficientes de pó; eliminação de aglomerados nos pós; compactação de partículas ultrafinas para obter um corpo denso sem defeitos antes da sinterização e minimização do crescimento de grão durante a sinterização [16].

A maioria dos pós nanocristalinos não é composta somente por cristais simples, comumente chamados de cristalitos. Geralmente, são compostos por cristalitos ligados entre si para formar unidades maiores chamadas aglomerados ou agregados (Figura 2.5). A diferença entre aglomerado e agregado é vaga, mas geralmente a classificação é feita de acordo com o tipo de ligação presente.

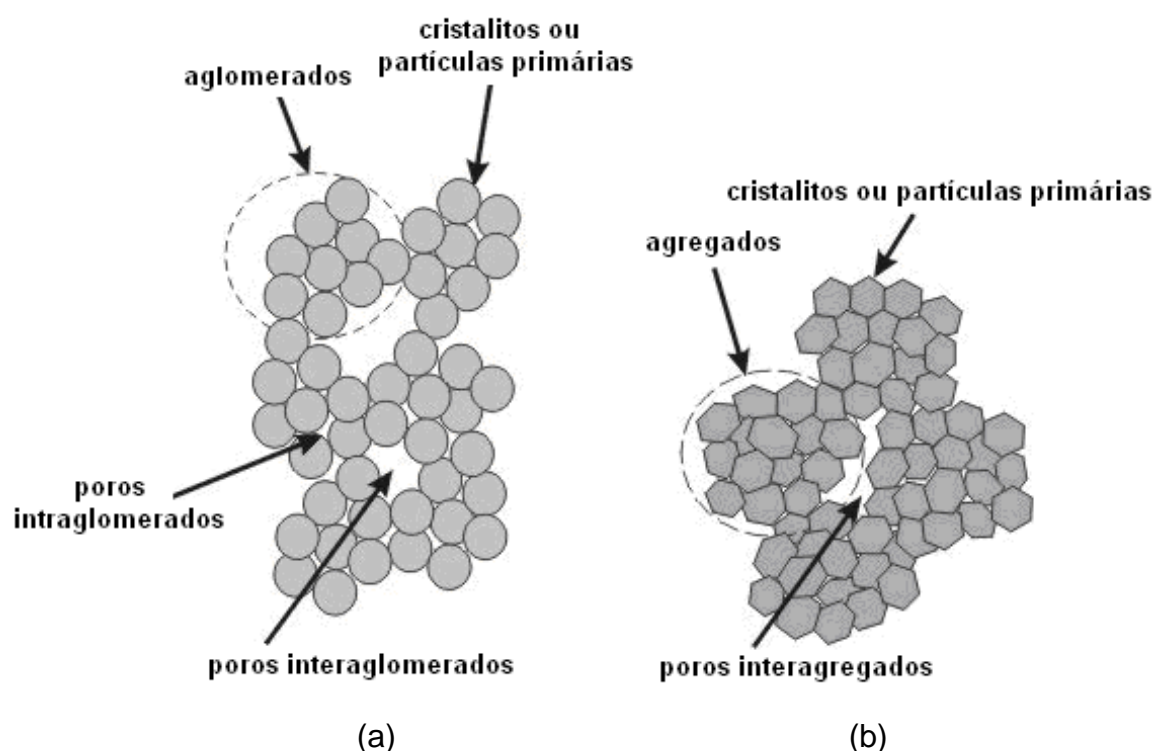


Figura 2.5 – Representação esquemática de (a) pós aglomerados e (b) pós agregados [adaptado de 16].

Considerando o tipo de ligação, dois tipos de aglomerados podem ser formados durante o processamento do pó cerâmico: fortes e fracos. Nos aglomerados fortes – algumas vezes denominados agregados – as ligações entre as partículas são primárias, originadas por reação química ou sinterização. No caso dos aglomerados fracos, as ligações podem ser de Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade [27] e podem ser facilmente rompidas por ação mecânica ou pela utilização de defloculantes.

A microestrutura e as propriedades de um material são fortemente influenciadas pelas várias etapas de processamento de pós cerâmicos, que é suscetível à formação de aglomerados e agregados. A presença destes durante a conformação e o entendimento de como afetam as propriedades do produto final sempre foi uma preocupação entre pesquisadores [28]. Além da formação de aglomerados, ocorre também a dificuldade na etapa de compactação, pois a elevada área superficial de pós finos provoca forte atração entre as partículas, o que aumenta o atrito entre elas e dificulta a homogeneização no compacto.

A presença de aglomerados durante a etapa de conformação produz estruturas heterogêneas que comprometem a densidade de empacotamento, a distribuição e a orientação das partículas, além de favorecer o surgimento de poros interaglomerados, responsáveis pelos principais defeitos microestruturais do corpo sinterizado [29]. Com o aumento da presença de aglomerados no pó, a taxa de retração e a densidade após sinterização diminuem acentuadamente [30]. A microestrutura resultante é heterogênea, com grandes poros entre os aglomerados. Uma vez formados, é praticamente impossível a eliminação de poros grandes durante a sinterização sem pressão [31, 32].

Devido ao fato de sistemas de pós ultrafinos possuírem elevada área superficial e excesso de energia de superfície, diferentes métodos de compactação são utilizados para obter corpos com o mínimo de defeitos, tais como trincas, poros e gradientes de densidade no compacto. Em geral, sabe-se que partículas de pós ultrafinos são difíceis de compactar a temperatura ambiente, e a densidade a verde máxima é muito menor que a densidade atingida com pós mais grossos, na faixa de tamanho micrométrica [33].

O reconhecimento de efeitos adversos de aglomerados em materiais nanocristalinos fez surgir esforços principalmente para a redução de aglomerados durante a produção dos pós, para que assim eles possam ser densificados totalmente (sem crescimento de grão) ao ser utilizada a sinterização sem pressão.

Sumita e colaboradores [22] estudaram o efeito de vários defloculantes orgânicos na dispersão e empacotamento de aluminas de alta pureza em meio aquoso. Constatou-se que o menor tamanho de grão após sinterização e as maiores densidades a verde foram obtidas com o uso de defloculante ácido 4-aminobenzóico (PABA). Estudos posteriores mostraram que meio não-aquoso com agente dispersante adequado (por exemplo, etanol e PABA) reduz a formação de agregados.

A partir desse e de outros trabalhos [10, 31, 32], constatou-se que a etapa de desaglomeração é essencial para a obtenção de microestruturas densas e com pequeno tamanho de grão. A diminuição da porosidade a verde em amostras desaglomeradas aumenta a sinterabilidade dos pós, o que também favorece a obtenção de corpos densos e com grãos finos.

Uma vez feito o compacto, ele é submetido à aplicação de calor (com ou sem aplicação de pressão) até temperaturas suficientes para que haja difusão significativa. Infelizmente, além de favorecer a densificação, a difusão também faz com que ocorra crescimento de grão. Estes dois processos são simultâneos e concorrentes durante a sinterização, o que compromete o objetivo de produzir materiais completamente densos e com tamanho de grão $< 100\text{nm}$.

Assim, é então necessário que haja a separação dos processos de densificação e crescimento de grão. Uma estratégia é a adição de solutos ou partículas de segunda fase cerâmica para reduzir a mobilidade dos contornos de grão. No entanto, de acordo com o uso do material, a adição de uma segunda fase pode prejudicar o seu desempenho. Assim, um outro caminho adotado é o uso de técnicas que favoreçam a densificação e simultaneamente limitem o crescimento de grão [16].

Além da competição entre crescimento de grão e densificação durante a sinterização para se obter nanocompósitos densos, há ainda outras duas

questões a serem consideradas. A primeira delas diz respeito à dificuldade da dispersão homogênea das inclusões na matriz e a segunda é sobre o efeito deletério da inclusão como segunda fase nos processos de densificação durante a sinterização [6]. A presença de inclusões na matriz de materiais policristalinos tem o efeito de restringir a densificação, o que fica mais evidente com o aumento da presença de inclusões. O efeito do crescimento de grão na densificação de compósitos ainda merece mais atenção e estudos [10, 11, 36].

2.3 Sinterização

Apesar do processo de queima de materiais ser amplamente utilizado desde o início da civilização, estudos detalhados sobre seus mecanismos – e em particular sobre a sinterização – iniciou-se de forma sistemática apenas a partir da segunda década do século XX. As primeiras teorias sobre sinterização surgiram em meados da década de 40 com os modelos quantitativos de Frenkel e Kuczynski. Em seguida, outros pesquisadores como Lenel Coble, Kingery e Berg ampliaram os trabalhos na área [37].

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual o compacto de um pó, cristalino ou não, é ativado termicamente para formar um sólido único [38]. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema que pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grão) ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação). Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grão e densificação.

Para que a sinterização ocorra, deve haver a diminuição da energia livre do sistema, sendo que as condições que favorecem essa redução são conhecidas como forças motrizes de sinterização. A redução da energia livre está associada à redução da área superficial interna de um pó compactado, como mostrado na Figura 2.6 [25].

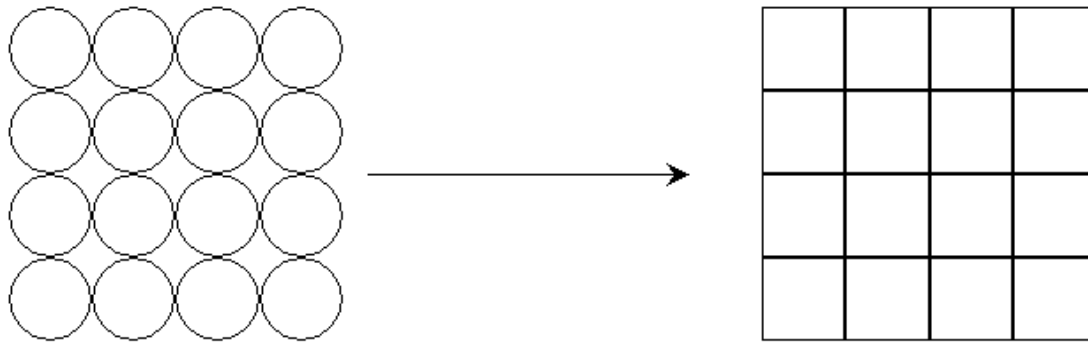


Figura 2.6 – Diagrama esquemático ilustrando a força motriz de sinterização devido a redução da energia superficial livre.

2.3.1 Sinterização no estado sólido

Como mencionado anteriormente, a força motriz para a sinterização é a redução da energia livre total do sistema, acompanhada da redução de área de superfícies e interfaces no compacto devido aos processos de *crescimento de pescoço*, *densificação* e *crescimento de grão*, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.7 [38].

Durante a sinterização, a energia livre total do sistema diminui devido ao decréscimo na área das interfaces com a transformação do aglomerado de pó em um policristal. A variação de energia livre do sistema é dada por:

$$\delta G_{\text{st}} = \delta \int \gamma_{\text{SV}} dA_{\text{SV}} + \delta \int \gamma_{\text{SS}} dA_{\text{SS}} \quad (2.1)$$

sendo A_{SV} e A_{SS} são as áreas de interface sólido-vapor e sólido-sólido respectivamente, e γ_{SV} e γ_{SS} as energias de superfície correspondentes. A partir da equação 2.1, constata-se que a variação de energia livre total do sistema se dá pela contribuição de dois termos: o primeiro negativo devido à redução da interface sólido-vapor, e o segundo positivo relacionado à variação da energia com o aumento da interface sólido-sólido.

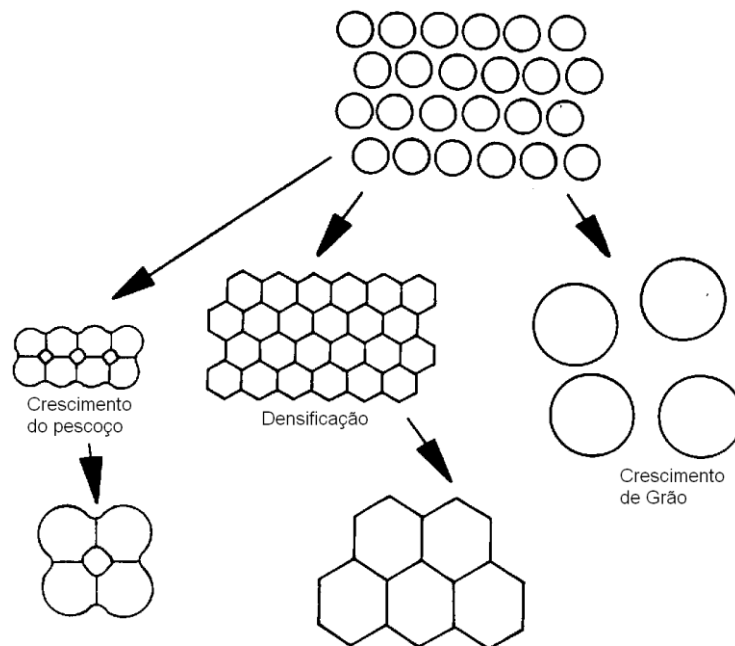


Figura 2.7 – Processos envolvidos na sinterização [adaptado de 38].

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

- Diminuição da área superfície devido à eliminação da rugosidade superficial das partículas, ou do início e/ou crescimento de pescoço, ou ainda como resultado do crescimento de grãos;
- Redução do volume de poros do compacto por transporte de matéria de contornos de grãos para a superfície dos mesmos;
- Supressão de vacâncias.

Portanto, para que ocorra a sinterização, a energia livre do sistema deve diminuir. As condições que podem contribuir para isso são conhecidas como forças motrizes de sinterização e as principais são: (i) curvatura das superfícies das partículas, (ii) pressão externa aplicada e (iii) reação química.

A curvatura das superfícies e a pressão aplicada – quando usada – fornecem energia necessária para a sinterização. Além desses fatores, deve-se considerar também o transporte de matéria em sólidos cristalinos que acontece predominantemente pela difusão de átomos ou íons. São vários os caminhos de difusão no estado sólido e eles definem os mecanismos de sinterização.

Durante a sinterização, além da ocorrência de mudanças microestruturais, o processo é influenciado por variáveis como [38]:

- Temperatura e tempo de sinterização;
- Tamanho e distribuição de tamanho de partículas (e poros) no compacto de pó;
- Homogeneidade da microestrutura a verde do compacto;
- Composição química do pó, incluindo aditivos;
- Pressão aplicada no caso de uso de prensagem a quente;
- Atmosfera de queima (composição e pressão).

Devido aos diferentes fatores que influenciam a sinterização, as pesquisas nessa área buscam identificar seu papel na tentativa de obter microestruturas que possam ser fabricadas de maneira reprodutível e previsível. Uma abordagem envolve o entendimento da relação entre o comportamento ou as mudanças no comportamento durante a queima a partir de variáveis e operações controláveis. Isto pode ser feito (a) empiricamente, a partir de medidas do comportamento de sinterização sob condições controladas, e (b) teoricamente, pelo modelamento do processo.

As análises teóricas e experimentos realizados nos últimos 50 anos ou mais forneceram excelente entendimento qualitativo da sinterização em termos de força motriz e mecanismos presentes, além do efeito das principais variáveis de processo como tamanho de partícula, temperatura e pressão aplicada. Entretanto, os modelos não tiveram sucesso em fornecer uma descrição quantitativa exata do comportamento de sinterização para a maioria dos sistemas, surgindo críticas a respeito de sua aplicação [4, 6, 25].

Tradicionalmente, a sinterização é dividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo em que ocorre o arredondamento das partículas, a formação dos pescoços ou de seus contornos com pouco crescimento de grão e significativa redução na área superficial e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento

de grãos, com pouca ou nenhuma densificação. A Figura 2.8 apresenta um esquema destes diferentes estágios.

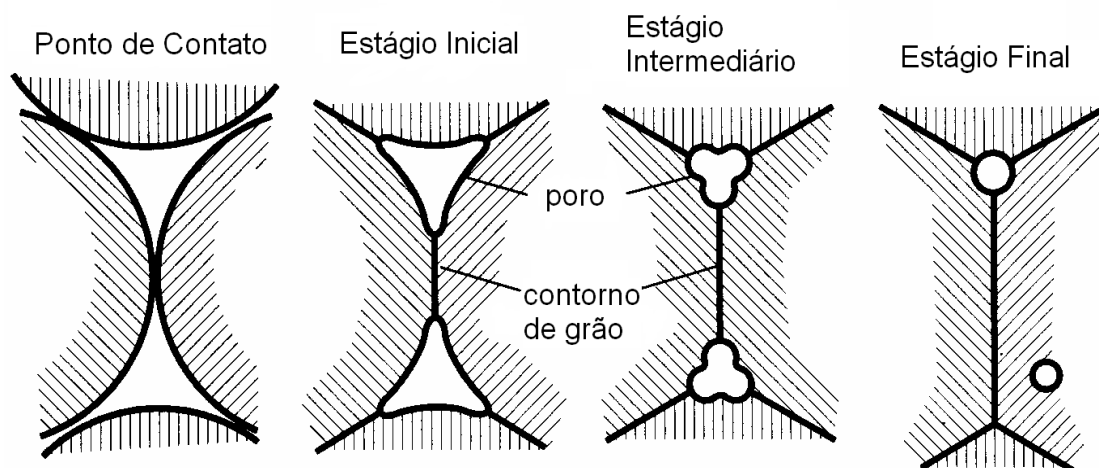


Figura 2.8 – Representação esquemática das mudanças da estrutura dos poros durante a sinterização [adaptado de 26].

Durante o estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam a partir do crescimento do pescoço e formação de contorno de grão no local de contato. O crescimento de pescoço é suficientemente pequeno para que os pescoços mais próximos cresçam independentes uns dos outros.

Esse estágio termina quando os pescoços começam a interagir em consequência de seu crescimento ou a aproximadamente 5% de retração (caso ela ocorra). Nesse estágio, as partículas permanecem identificáveis, pode ocorrer diminuição de rugosidade superficial enquanto os poros mantêm estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta). A Figura 2.9 esquematiza em detalhe esse estágio.

O estágio intermediário é o mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado. O crescimento do pescoço enfocado no estágio inicial perde a sua identidade, e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante. Esse estágio é então caracterizado por uma rede de poros interconectados, geralmente muito complexa. Para facilitar o cálculo das taxas de sinterização, os modelos

geométricos consideram o formato dos poros como sendo cilíndricos e localizados nas junções entre três grãos. A Figura 2.10 ilustra três grãos adjacentes e a estrutura de poros interconectados que ocorre no estágio intermediário.

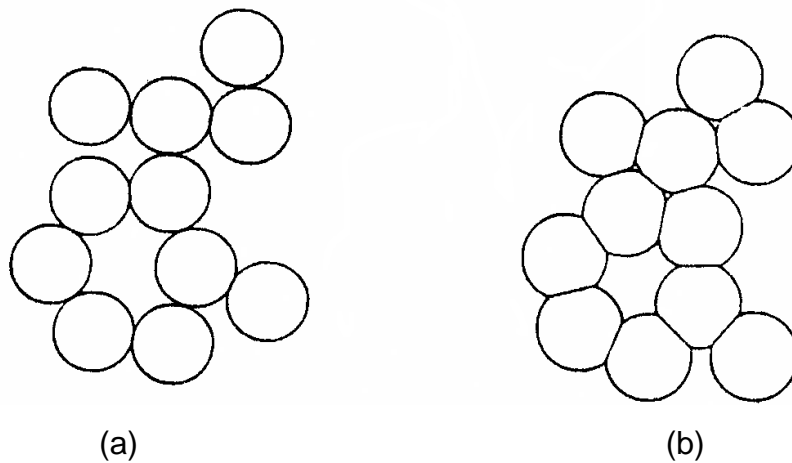


Figura 2.9 – Comparativo do aspecto do contorno de grão no (a) compacto a verde e (b) e os contornos de grão formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema [38].

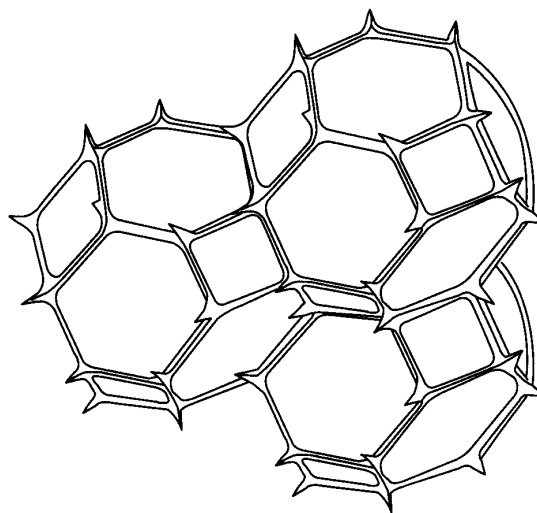


Figura 2.10 – Estrutura de poros na forma de canais cilíndricos, localizados nas junções entre três grãos, típica de estágio intermediário de sinterização [38].

O estágio final de sinterização começa quando, devido à densificação, os poros tornam-se isolados, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos. Se comparada com a sinterização dos estágios inicial e intermediário, a sinterização que ocorre no estágio final é um processo lento. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menor tamanho de poro terão maior curvatura e menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão tendendo a densificar mais rápido.

Além disso, os caminhos de difusão dependem de onde os poros estão localizados. Caso esteja no contorno de grão, eles podem ser eliminados por difusão pelo contorno ou pela rede, enquanto poros dentro de grãos podem ser eliminados somente pela rede. Dessa forma, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a continuidade da densificação, pois para a maioria das cerâmicas, a difusividade pela rede é um processo lento e pouco efetivo para a eliminação dos poros, deixando-os então presos nos grãos.

Apesar de a sinterização ser tradicionalmente dividida em três estágios, muitos pesquisadores consideram também um estágio pré-inicial de sinterização. Varela e Whitemore [39] observaram a existência de um rearranjo estrutural de partículas em compactos formados por óxidos cerâmicos sem ocorrer formação de fase líquida.

O rearranjo estrutural é uma função da temperatura e controla a sinterização em um estágio pré-inicial em que as partículas compactadas formam contatos umas com as outras em orientações aleatórias. Essa aderência ocorre devido a forças fracas como de Van der Waals e surge de forma espontânea, sendo que a disposição dos pescoços não-balanceados resulta na rotação das partículas. Como para sólidos cristalinos a energia do contorno de grão depende da orientação do cristal em relação ao contorno de grão, há orientações específicas que possuem energias mais baixas. Assim, quando possível, as partículas rotacionam e se rearranjam para atingir estruturas de contorno de grão de menor energia e com maior densidade de empacotamento. A Figura 2.11 mostra o rearranjo e a formação de novos contatos entre as partículas [26].

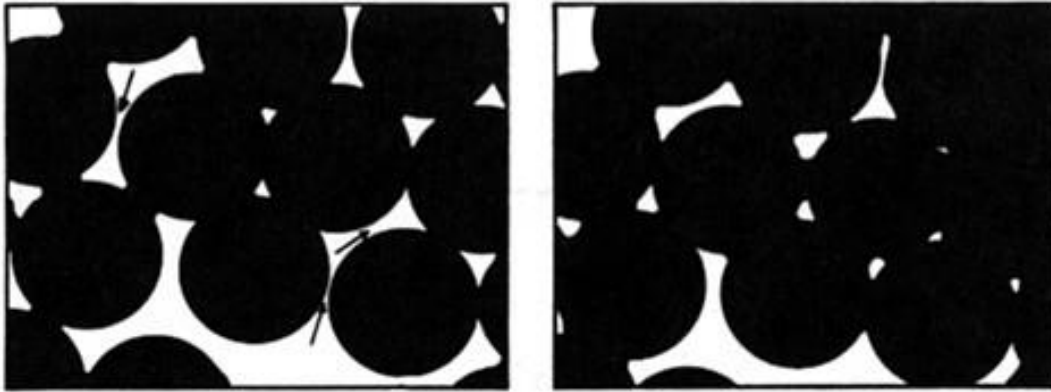


Figura 2.11 – Rotação das partículas e formação de novos pontos de contato. As setas indicam os pontos onde novos contatos são formados [26].

Nesse contexto, a força motriz para a sinterização no nível atômico está relacionada à diferença de curvaturas na superfície das partículas que gera diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, levando ao transporte de massa. A concentração de vacâncias depende da energia superficial e do raio de curvatura, de acordo com a equação de Gibbs-Thomson [25]:

$$C_v(\sigma) = C_v(\sigma = 0) \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rKT}\right) \quad (2.2)$$

sendo C_v a concentração de vacâncias em uma superfície com raio r submetida a uma tensão σ ; $C_v(\sigma = 0)$ é a concentração de vacâncias sob um plano, γ é a energia superficial, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e Ω é o volume ocupado pela vacância. Assim, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em gradientes de vacâncias e conseqüentemente em fluxo de vacâncias. A taxa de transporte de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.3)$$

em que J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração de vacâncias.

Durante o estágio inicial de sinterização, haverá um fluxo total de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas. Este fluxo de vacâncias é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação de pescoços. Alternativamente, pode-se representar a força motriz para o movimento dos átomos, resultante de um gradiente de pressão que ocorre em regiões do sólido próximas a superfícies com diferentes curvaturas. Essa representação leva a um fluxo que pode ser escrito como:

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (2.4)$$

em que $\frac{dP}{dx}$ é o gradiente de pressão. A pressão, normal à superfície e inversamente proporcional ao raio de curvatura, é menor na região do pescoço em que o raio de curvatura é negativo. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para as de menor pressão.

A região do pescoço é a mais rica em vacâncias e a de contato entre as partículas possui menor concentração. Portanto, o fluxo de matéria ocorre da região de contato entre partículas para a região do pescoço. O fluxo da superfície para o interior pode causar aproximação dos centros das partículas, mas é de importância secundária, não apenas pelo menor gradiente de vacâncias, mas porque a aniquilação que atinge essa região é mais difícil de ocorrer do que nos contornos de grãos. Isso leva a um decréscimo do gradiente, ao longo desse caminho, após certo tempo. Ashby [40] concluiu que o fluxo a partir do interior das partículas exerce contribuição desprezível para o processo.

A diferença de curvatura entre a superfície da partícula e a do pescoço origina tensão com conseqüente diferença de concentração de vacâncias e fluxo de matéria para a região do pescoço, como representado na Figura 2.12. Esse fluxo, apesar de contribuir para o crescimento do pescoço e a mudança da forma dos poros, não promove aproximação dos centros das partículas (densificação).

Além de ocasionar a diferença de concentração de vacâncias, as tensões originadas interferem também na pressão de vapor sobre superfícies, o que poderá propiciar um fluxo de matéria por fase gasosa no sentido de contribuir para o crescimento do pescoço sem, no entanto, auxiliar a densificação.

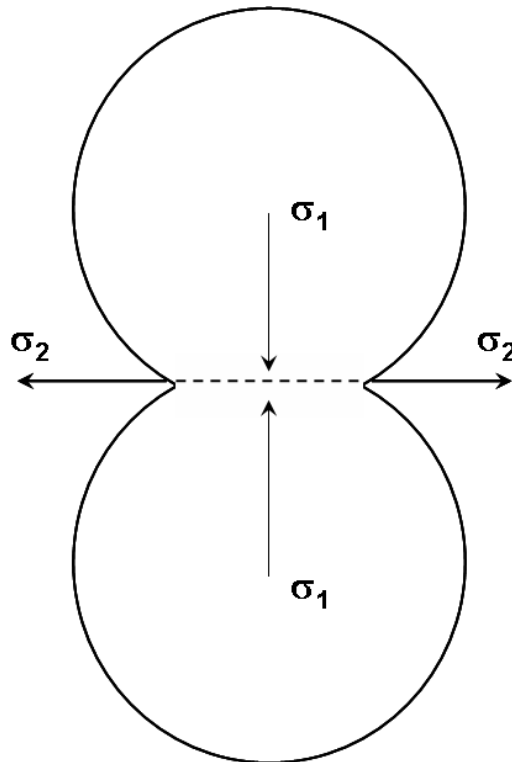


Figura 2.12 – Representação de tensões atuando na região do pescoço [41].

A superfície do pescoço submetida à tensão de tração tem a concentração de vacâncias aumentada, enquanto a região do contorno de grão, submetida à tensão de compressão, tem a concentração de vacâncias diminuída. Dessa forma, a difusão de vacância ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, sendo necessária uma difusão equivalente de átomos na direção oposta, ou seja, do contorno de grão para o pescoço.

Além das diferenças de curvatura entre o pescoço e o contorno de grão, existe a diferença entre as superfícies da partícula e do pescoço surgindo então tensão e, conseqüentemente, diferença de concentração de vacâncias. Essa

mudança de concentração de vacâncias possibilita o fluxo de matéria para a região do pescoço, favorecendo assim o crescimento do pescoço e mudança no formato dos poros. No entanto, não promove a densificação, pois não há aproximação dos centros das partículas. As tensões originadas pelas diferenças de curvatura das superfícies podem também interferir na pressão de vapor, ocasionando um fluxo de matéria por fase gasosa. Esta situação favorece o crescimento do pescoço, mas não ajuda a densificação do material [42].

Os fluxos da matéria, devido à diferença de curvatura das superfícies, tendem a diminuir com o transcorrer do processo, pois com o crescimento de pescoço e etapas seguintes de sinterização ocorre redução na diferença de curvaturas e consequente diminuição do potencial termodinâmico.

A Figura 2.13 representa um modelo esquemático de partículas esféricas em contato e indica os mecanismos do processo de sinterização de um pó compactado. Para que ocorra a densificação, é necessário que matéria seja removida das partículas e transferida para o espaço poroso entre elas. A força motriz atuante em escala atômica para que este transporte de matéria ocorra decorre das diferenças de curvatura existentes.

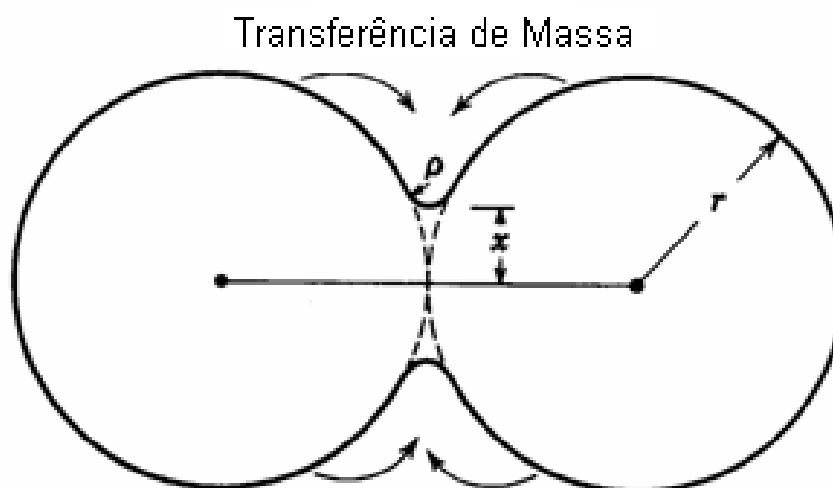


Figura 2.13 – Modelo de esferas para duas partículas de raio r , sendo x o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço [adaptado de 38].

Os mecanismos de transporte de massa determinam como ocorre o fluxo de matéria em resposta à força motriz de sinterização. Esses mecanismos podem ser divididos basicamente em duas classes: mecanismos de transporte superficial e mecanismos de transporte pela rede que podem ser caracterizados pelas fontes, pelos absorvedores e pelo caminho de transporte de material que estão atuando no processo. As vacâncias e os átomos movem-se ao longo da superfície das partículas (difusão superficial), pelos poros (evaporação – condensação), ao longo dos contornos de grãos (difusão no contorno de grão) e pela rede (difusão volumétrica ou fluxo viscoso).

Processos de transporte superficial produzem o crescimento do pescoço sem mudar o espaçamento entre as partículas, ou seja, sem provocar retração. A difusão superficial e evaporação-condensação são os principais mecanismos responsáveis pelo transporte superficial durante a sinterização.

Tanto os mecanismos de transporte superficial quanto os de transporte pela rede promovem o crescimento do pescoço, mas apenas os mecanismos de transporte pela rede causam a densificação durante a sinterização. Para a densificação ocorrer, o transporte de matéria deve ser do interior da partícula para o pescoço. Assim, os mecanismos de transporte pela rede que promovem a densificação são: difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão e fluxo plástico. A Tabela 2.2 e a Figura 2.14 apresentam os possíveis mecanismos de transporte de material durante a sinterização.

Tabela 2.2 – Mecanismos atuantes no crescimento do pescoço [40].

Mecanismo	Caminho de transporte	Fonte	Absorvedor
E-C	Difusão por vapor	Superfície	Pescoço
VD	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
SD	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
GB	Difusão por contorno	Contorno de grão	Pescoço
VD	Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço
PF	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

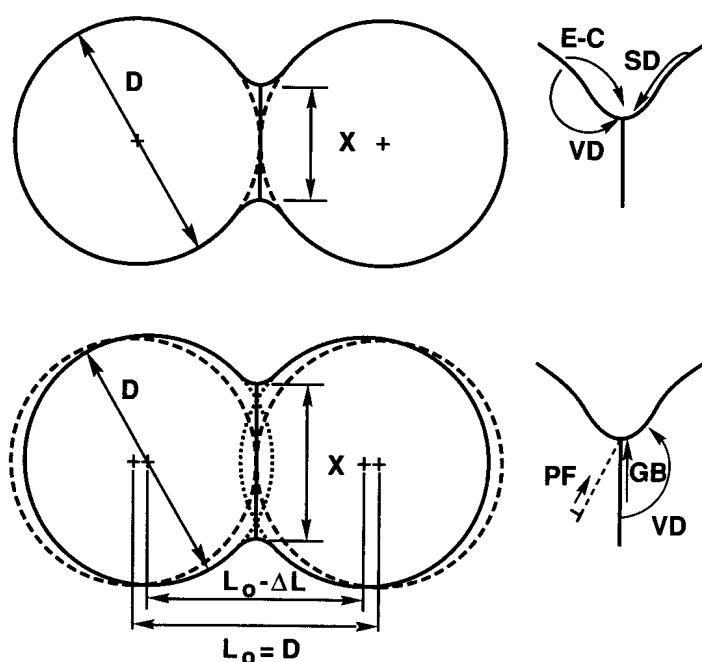


Figura 2.14 – Duas classes de mecanismos possíveis de sinterização: *transporte superficial* (E-C: evaporação-condensação; SD: difusão superficial; VD: difusão volumétrica) e *transporte pela rede* (PF: fluxo plástico; GB: difusão pelo contorno de grão; VD: difusão volumétrica) [38].

2.3.2 Relação entre retração linear e densidade

O transporte de massa que ocorre durante a sinterização pode ser equacionado em termos da retração linear do corpo cerâmico a partir da relação entre o fluxo de átomos, variação volumétrica de um grão e contração dos poros. A descrição matemática dessa relação apresenta variações que dependem de pressupostos de vários modelos matemáticos que procuram descrever o processo de sinterização [44 – 47].

Para uma condição isotrópica, as dimensões lineares e volumétricas obedecem à relação $V = L^3$ independentemente do grau de sinterização do compacto. Por isso, a contração volumétrica pode ser convertida em retração linear que é a grandeza macroscópica obtida em ensaios dilatométricos de sinterização.

Para converter a retração linear $\left(Y = \frac{\Delta L}{L_o}\right)$ em densidade, é utilizada a expressão

$$\rho = \frac{\rho_o}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_o}\right)^3} \quad (2.5)$$

em que L_o e ρ_o são os valores de dimensão linear e densidade do corpo cerâmico antes da sinterização.

No caso do mecanismo de difusão pelo contorno de grão que ocorre no estágio inicial de sinterização, o modelo se baseia em duas esferas de mesmo raio que estão em contato. A Figura 2.15 mostra os parâmetros geométricos do modelo depois de um tempo t de sinterização, quando o pescoço de raio X e a superfície côncava de raio r se desenvolve entre as duas partículas de raio a .

Uma boa aproximação para a obtenção de $\left(Y = \frac{\Delta L}{L_o}\right)$ pode ser escrita como

$$\frac{\Delta L}{L_o} = -\frac{h}{a} = -\frac{r}{a} = \frac{X^2}{4a^2} \quad (2.6)$$

sendo que h é a metade da distância de penetração entre as esferas.

As equações para o crescimento de pescoço e retração linear podem ser expressas, respectivamente, como:

$$\left(\frac{X}{a}\right)^n = \frac{H}{a^m} t \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_o}\right)^{n/2} = -\frac{H}{2^n a^m} t \quad (2.8)$$

em que n e m são expoentes que dependem do mecanismo de sinterização e H é uma função que contém os parâmetros geométricos e do material.

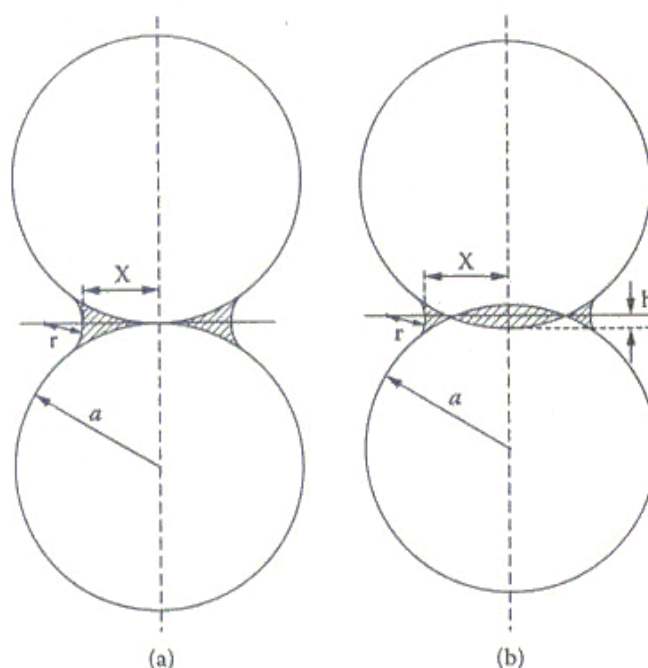


Figura 2.15 – Parâmetros geométricos do modelo de duas esferas durante o estágio inicial de sinterização apresentados nos casos de mecanismos (a) não densificantes e (b) densificantes [25].

Conforme as condições adotadas nos modelos, a faixa de valores de n , m e a constante H podem ser obtidos. Os valores apresentados na Tabela 2.3 representam os valores mais plausíveis para cada mecanismo.

Tabela 2.3 – Valores das constantes apresentadas nas equações 2.7 e 2.8 para o estágio inicial de sinterização [25].

Mecanismo	n	m	H^{**}
Difusão superficial *	7	4	$56 D_s \delta_s \gamma_{sv} \Omega / kT$
Difusão pela rede a partir da superfície	4	3	$20 D_l \gamma_{sv} \Omega / kT$
Transporte de vapor	3	2	$3 p_o \gamma_{sv} \Omega / (2 \pi n k T)^{1/2} k T$
Difusão pelo contorno de grão	6	4	$96 D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega / kT$
Difusão pela rede a partir do contorno de grão	5	3	$80 \pi D_l \gamma_{sv} \Omega / kT$
Escoamento viscoso	2	1	$3 \gamma_{sv} / 2 \eta$

* caracteriza mecanismo não densificante, ou seja, $\Delta L / L_o = 0$.

** D_s , D_l e D_{gb} são os coeficientes de difusão para superfície, rede e contorno de grão. δ_l e δ_{gb} são a espessura da superfície para a difusão pela rede e pelo contorno de grão. γ_{sv} é a energia superficial específica, p_o a pressão de vapor sobre uma superfície plana. m é a massa de um átomo, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade.

2.3.3 Crescimento de grão

Além da densificação, outro fenômeno que ocorre durante a sinterização e possibilita a redução da energia livre do sistema é o crescimento de grão. Ele ocorre quando os contornos de grão se movimentam para reduzir a sua energia de superfície promovendo então a redução do número médio de grãos, o crescimento de alguns e o desaparecimento de outros. Assim quando um agregado policristalino é aquecido, os contornos de grãos se movimentam, alguns grãos desaparecem e o tamanho médio em geral aumenta.

Para ilustrar esse processo, pode-se tomar como referência a representação bidimensional esquemática dos grãos de um material policristalino mostrada na Figura 2.16. Se todos os grãos possuem a mesma energia, formam-se grãos de seis lados e ângulos de 120° . Grãos com menos de seis lados apresentam contornos de grão côncavos – quando observados do centro dos grãos – e tendem a retrair e depois desaparecer quando os contornos migram para seu centro de curvatura. Por sua vez, grãos com mais de seis lados possuem contornos convexos que tendem a crescer [42].

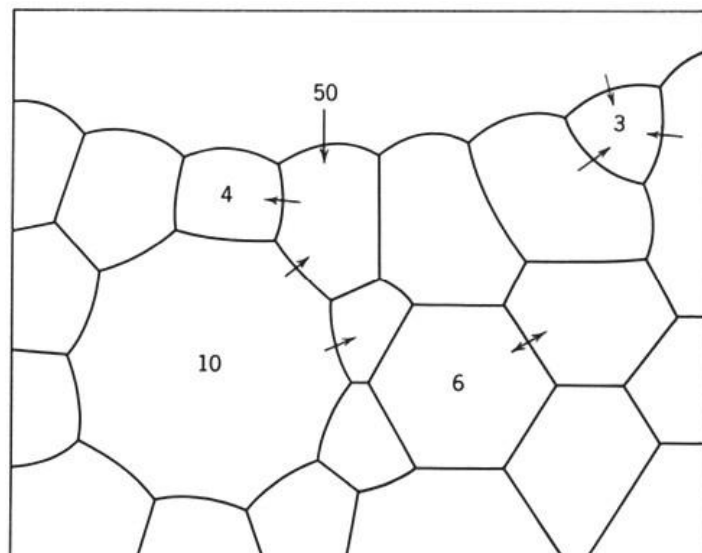


Figura 2.16 – Apresentação esquemática da dependência da curvatura de grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão [42].

Para um material puro, com uma única fase, a taxa de crescimento de grão é diretamente proporcional à velocidade do contorno de grão V_b expressa por:

$$V_b = M_b F_b \quad (2.9)$$

sendo M_b a mobilidade intrínseca do contorno dependente da temperatura que pode ser expressa por:

$$M_b = M_o \exp\left(\frac{-Q_b}{RT}\right) \quad (2.10)$$

considerando Q_b a energia de ativação para o movimento dos contornos de grão e R é constante.

Já o gradiente de energia livre F_b gerado pelas diferenças de curvatura dos contornos é dado por:

$$F_b = \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (2.11)$$

sendo r_1 e r_2 os raios de curvatura dos contornos de grão e γ_b é a energia do contorno de grão por unidade de área.

Se a curvatura do contorno $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ é aproximadamente igual a $\frac{1}{G}$, G é o diâmetro médio do grão, pode-se obter a taxa de crescimento de grão em:

$$V_b = \frac{dG}{dt} = \frac{M_b \gamma_b}{G} \quad (2.12)$$

Integrando-se a equação 2.12, tem-se:

$$G^2 - G_o^2 = M_b \gamma_b t \quad (2.13)$$

sendo G_o o tamanho de grão para o tempo t igual a zero [39].

Frequentemente observa-se taxa de crescimento de grão menor que a encontrada a partir da 2.13 provavelmente devido a fatores que inibem movimento de contorno de grão como inclusões de segunda fase ou poros [49]. Dessa forma, pode-se expressar essa equação por:

$$G^n = G_0^n + Kt \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Q é a energia de ativação para o crescimento de grão, k é constante de Boltzman, n = 2 para o crescimento normal de grão em sistema monofásico e puro, n = 3 para o crescimento de grãos na presença de solutos e n = 4 na presença de poros.

Fatores críticos na obtenção de produtos densos estão associados a taxas relativas de densificação, crescimento de grão e migração de poros. Se o crescimento de grão é rápido em relação a mobilidade do poro, os poros serão separados dos contornos de grão resultando em baixa densificação. No caso de mobilidade de poro alta, via difusão superficial ou evaporação-condensação, os poros podem permanecer junto ao movimento do contorno de grão e continuam a retrair. A mobilidade do contorno de grão depende de taxas de difusão dentro do contorno de grão enquanto que a mobilidade do poro depende de sua curvatura geralmente medida pelo tamanho do poro e mecanismo de transporte. Assim:

$$M_p = \frac{A}{d_p^w} \quad (2.15)$$

sendo M_p é a mobilidade do poro, d_p é o tamanho do poro, A é uma constante que contém parâmetros do material e w é o parâmetro que determina o mecanismo de transporte, sendo 4 para difusão superficial, 3 para difusão volumétrica e 2 para evaporação-condensação [26].

Outro processo que causa o engrossamento da microestrutura, acompanhado ou não de densificação, é o “coarsening”, também denominado

de “ripening de Ostwald”, que ocorre quando partículas menores entram em solução ou vaporizam enquanto as partículas maiores crescem. É um processo que, como o crescimento de grão, ocorre devido à diferença de energias livres entre superfícies curvas. Em um sistema de partículas dispersas com certa faixa de tamanho que pode ser sólido, líquido ou vapor e se há certa solubilidade ou pressão de vapor, as partículas pequenas se dissolvem e as partículas grandes crescem como apresentado na Figura 2.17.

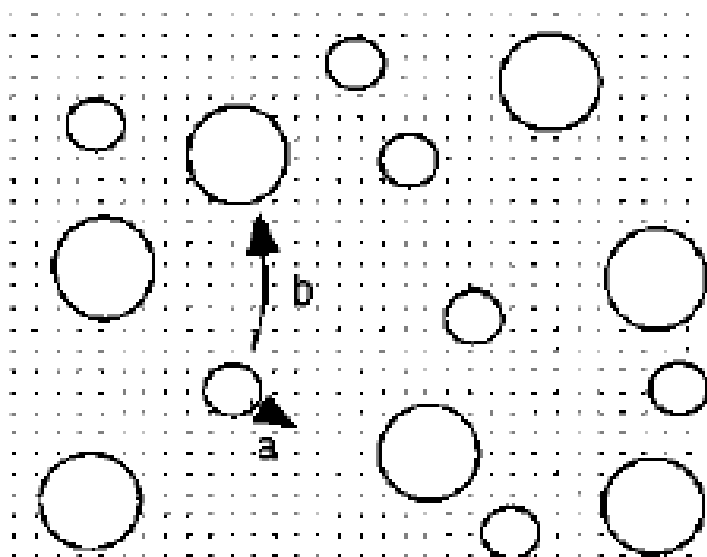


Figura 2.17 – Aumento do tamanho de partículas a partir do transporte de massa das partículas menores para as maiores. Dois mecanismos distintos podem controlar a taxa de transferência de massa: (a) reação na interface entre as partículas e o meio e (b) difusão através do meio.

Transporte de massa de partículas menores para partículas maiores pode ser controlado por (1) difusão pelo líquido ou (2) reação na interface (dissolução do sólido ou deposição do soluto nas superfícies das partículas). O raio médio r de partícula (considerando-as esféricas) aumentará com o tempo t de acordo com a relação:

$$r^m = r_0^m + Kt \quad (2.16)$$

em que r_0 é o tamanho médio inicial das partículas, K é uma constante que obedece a relação de Arrhenius e m é um expoente que depende do mecanismo ($m = 2$ no caso da interface e $m = 3$ para difusão). Independente da distribuição de tamanhos inicial, a distribuição de tamanho de partículas final depende somente da relação entre os raios das partículas e é independente do tempo. O raio máximo da distribuição é $2r$ para o mecanismo de interface e $\frac{3}{2}r$ para o mecanismo de difusão. Por esta razão, o ripening de Ostwald não é o único responsável em conseguir um sistema de partículas monodisperso [25].

2.3.4 Efeito da atmosfera na sinterização

Segundo Coble [50], a atmosfera de sinterização pode causar modificação na taxa de densificação e limitação na densidade final. Para óxidos, a dependência da atmosfera na taxa de densificação é causada pela mudança no número de vacâncias com a mudança da pressão de oxigênio e pelo equilíbrio entre os pares de vacâncias de Schottky. Então, para a sinterização por difusão, o aumento no número de vacâncias da rede, em situações de difusão lenta, causa o aumento do coeficiente de difusão da rede e, portanto, da taxa de densificação [51].

Mudanças no limite de densidade devido à atmosfera são observadas somente nos estágios finais de sinterização, sendo que este efeito pode ser explicado pela rápida sinterização das amostras na superfície. Durante a sinterização, a porosidade aberta é estrangulada na superfície e o gás presente nos poros internos podem não difundir para atmosfera e ficam aprisionados no volume da amostra. O processo de densificação pára quando a pressão do gás interno é contrabalanceada pela força motriz para a retração dos poros. Se a difusividade do gás é relativamente alta, a retração final não é impedida pela presença do gás nos poros, sendo dependente apenas da autodifusão no sólido.

Quando a difusividade do gás é intermediária, a cinética de difusão controla a taxa final de retração dos poros. Nos casos de difusividade baixa devido à superfície estar inacessível durante a sinterização, ocorrem mudanças somente entre os poros adjacentes.

Quando os poros crescem, a pressão de equilíbrio dentro dos poros diminui devido ao aumento do raio do poro. Pela lei dos gases, a temperatura constante, a pressão e o volume se mantêm constantes e o volume de gás deve aumentar e o poro expandir. Esse fenômeno resulta em redução de densidade e é muitas vezes chamado de inchamento ou superqueima. Portanto, a retração final depende da pressão do ambiente e da difusividade do gás no sólido [50].

Coble [50] verificou que atmosferas de sinterização de nitrogênio, hélio, argônio e ar não podem ser usadas para obter cerâmicas totalmente densas de alumina, enquanto atmosferas de hidrogênio, oxigênio e alto vácuo permitem atingir a densidade total. Em ambiente de vácuo [52] ou em atmosferas de gases solúveis na rede ou no contorno de grão de alumina, o processo de densificação não é limitado cineticamente e microestruturas totalmente densas são obtidas.

2.3.5 Efeito de aditivos na sinterização da Al_2O_3

Diversos estudos sobre o efeito de aditivos incorporados à alumina na microestrutura e propriedades são desenvolvidos. Geralmente o que ocorre é a combinação de mecanismos possíveis atuando concomitantemente e que são fortemente influenciados por parâmetros como tamanho de grãos, temperatura, teor de impurezas etc. Como são diversos os parâmetros, os resultados de vários trabalhos encontrados na literatura muitas vezes parecem conflitantes já que são realizados sob diferentes condições.

Existem vários modos para os aditivos influenciarem a sinterização de um material em solução sólida. Pode-se citar [42]:

- Alteração dos coeficientes de difusão devido à mudança na concentração de defeitos;

- Inibição de movimento do contorno de grão pela absorção preferencial do soluto na região em que se encontra, dificultando o deslocamento;
- Modificação da relação entre energia de superfície e energia de contornos influenciando a força motriz para a densificação e a morfologia dos poros;
- Auxílio na sinterização, pois é facilitada a emissão e absorção de defeitos pontuais nos contornos onde as reações de interface são importantes.

Quando os aditivos estiverem acima do seu limite de solubilidade, ou seja, como segunda fase precipitada nos contornos de grãos, eles podem inibir a migração dos contornos por ancoramento e propiciar caminhos de alta difusividade. Um dos exemplos mais conhecidos é a adição de alguns ppm de MgO na alumina que resulta em aumento significativo da densidade final do material e ao mesmo tempo controla o crescimento de grão.

O MgO atua desta forma devido a fatores como:

- Diminuição da mobilidade dos contornos de grão;
- Aumento da difusividade superficial que favorece mobilidade de poros;
- Aumento da taxa de densificação, pois promove a difusão na rede cristalina e no contorno de grão;
- Diminuição da anisotropia do contorno de grão e da energia de superfície dos grãos.

As explicações levantadas por Coble [53] para isso foram:

- 1 - A adição de magnésia em quantidade superior ao limite de solubilidade pode formar precipitados de $MgAl_2O_4$, que seguram os contornos de grão e inibem o crescimento de grãos anormal;
- 2 - O MgO pode ser absorvido preferencialmente no contorno de grão, diminuindo a mobilidade do contorno;
- 3 - A magnésia pode alterar a relação energia superficial / energia de contorno de grão, alterando o formato dos poros;
- 4 - A magnésia aumenta a relação taxa de densificação / taxa de crescimento de grãos, não dando tempo para ocorrer a formação de núcleos de crescimento anormal.

Adicionar pequena quantidade de MgO em compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas auxilia a sinterização sem aplicação de pressão. Como exemplo, pode-se citar compósitos de alumina/zircônia e alumina/carbeto de silício que apresentam melhor densificação, menor tamanho final de grão e, conseqüentemente, propriedades mecânicas [11].

2.3.6 Efeito da curva de queima na sinterização

O controle da curva de queima para manipular a microestrutura durante a sinterização apresenta como vantagens a simplicidade e a economia. Uma das maneiras é a “sinterização a taxa controlada” em que a relação entre as taxas de densificação e de crescimento de grão é definida para determinar a temperatura de sinterização desejada [55]. Uma consequência direta do método de sinterização à taxa controlada é a possibilidade de produzir materiais densos com menor tamanho de grão, minimizando o tempo de permanência em temperaturas em que o crescimento de grão é rápido se comparado com a densificação. Isso ocorre devido aos mecanismos de coalescimento (por exemplo, difusão superficial e transporte por vapor) que são predominantes em relação aos mecanismos de densificação (por exemplo, difusão pela rede e pelo contorno de grão) a baixas temperaturas. Tempos menores a baixas temperaturas reduzem o crescimento, enquanto a força motriz para a densificação não é diminuída significativamente [56].

O controle da curva de sinterização é mais eficiente para pós não aglomerados, pois a microestrutura desenvolve-se de maneira relativamente homogênea, ao contrário de pós com alto grau de aglomeração com predomínio de densificação diferencial e redução da taxa de densificação, o que limita a densidade final. A Figura 2.18 apresenta a dependência das taxas de densificação e crescimento de grãos com a temperatura para um sistema no qual a energia de ativação para a densificação é maior que para o crescimento de grãos.

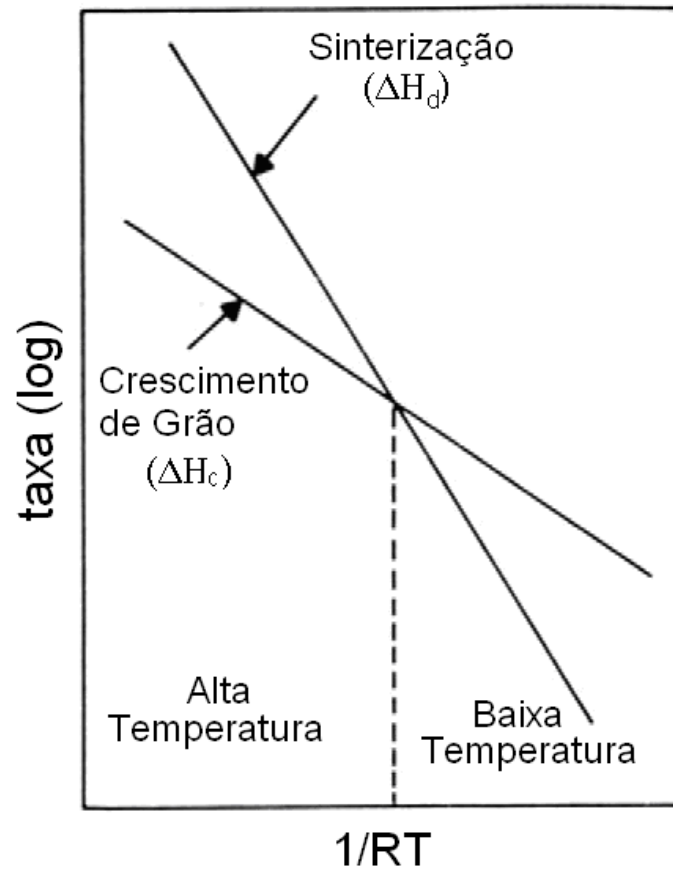


Figura 2.18 – Dependência da taxa de densificação e taxa de crescimento de grão com a temperatura para um sistema no qual $\Delta_{\text{densificação}} > \Delta_{\text{crescimento de grãos}}$ [adaptado de 57].

2.3.7 Sinterização de pós finos

Uma vez que materiais nanocristalinos contêm grande fração de átomos nos contornos de grão, essas numerosas interfaces fornecem alta densidade de caminhos curtos de difusão. Uma consequência direta da maior difusividade é o aumento da sinterabilidade dos pós nanométricos que provoca diminuição da temperatura de sinterização.

A partir da relação $\sigma = \frac{\gamma}{\rho}$ que fornece a força motriz para sinterização ou “tensão de sinterização”, verifica-se que a força motriz intrínseca de cerâmicas nanocristalinas, com poros na faixa de 5nm, é muito grande, da ordem de 400MPa (considerando $\gamma \sim 1\text{Jm}^{-2}$), enquanto cerâmicas convencionais, com poros em torno de $1\mu\text{m}$, possuem uma tensão de sinterização de somente 2MPa. Teoricamente, portanto, uma cerâmica nanocristalina possui enorme força motriz termodinâmica para a retração dos poros que devem densificar extremamente bem mesmo em condições cinéticas desfavoráveis, como por exemplo, em baixas temperaturas.

É importante ressaltar que durante a sinterização, a densificação e o crescimento de grão ocorrem simultaneamente por mecanismos de difusão atômica. Por isso, o entendimento do processo de sinterização é essencial para atingir a microestrutura desejada principalmente no caso de pós nanométricos que apresentam desafios adicionais devido à aglomeração, alta reatividade e inerente contaminação e crescimento de grãos [8, 58].

Muitos estudos buscam superar as dificuldades em sistemas nanométricos pelo melhoramento dos métodos de síntese e entendimento do processo de densificação. Sobre a consolidação de pós nanométricos a questão chave é se na sinterização desses materiais ocorrem os mesmos mecanismos da sinterização de pós convencionais ou se há algum novo mecanismo associado. Vários mecanismos de sinterização foram sugeridos para explicar a rápida sinterização de partículas nanométricas como rotação do grão, fluxo viscoso, escorregamento do contorno de grão, dentre outros [26].

O problema mais comum na sinterização de pós nanométricos é a eliminação de poros grandes presentes no compacto a verde. Mayo [14] aplicou o tratamento termodinâmico convencional para a retração dos poros na sinterização de cerâmicas nanométricas. Ele verificou que uma relação mais correta para a densificação de pós nanométricos deveria levar em consideração os efeitos de tamanho de poro e incorporou um termo dependente do tamanho de poros na lei da escala de Herring [48]:

$$\frac{1}{\rho(1-\rho)} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{1}{G^N} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.17)$$

sendo ρ é a densidade, d é o tamanho de partícula, n é uma constante dependente do mecanismo de sinterização, r é o raio do poro, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura de sinterização. Segundo a equação 2.17, uma taxa de densificação mais alta ocorre para tamanho de poros mais finos.

Chen e Chen [59, 60] estudaram a sinterização de pós de CeO_2 e Y_2O_3 com tamanhos de partículas variando de 10nm a $0,2\mu\text{m}$. Foi possível sinterizar esses pós até atingir a densidade total em temperaturas 45% inferiores das temperaturas de fusão, apesar da densidade a verde ser baixa (~18%). Nesse estudo, também foi possível constatar que poros inicialmente supercríticos retraem durante a sinterização apesar de serem termodinamicamente estáveis segundo a teoria convencional de sinterização. Portanto, a excelente sinterabilidade desses pós pode ser atribuída a sua habilidade de atingir a uniformidade independente da densidade do empacotamento inicial. Diante dessas evidências experimentais, os autores propuseram um modelo para explicar a cinética de sinterização em regiões que estão descritas a seguir.

Região I – crescimento não densificante

É caracterizada por baixas densidades do corpo compactado. Nessa região, as partículas coalescem com pouca ou nenhuma densificação e alguns poros grandes tendem a desaparecer devido, provavelmente, à realocação das partículas e conseqüente redistribuição de poros.

A realocação de partículas após o transiente de queima inicial também está relacionada ao coalescimento, pois o contato entre partículas é constantemente perturbado pela difusão superficial e movimento de contorno de grão. Surgem então forças não centradas que causam o deslizamento entre as partículas e a sua rotação.

Quando partículas coalescem e ocorre realocação, a microestrutura gradualmente se homogeneiza e mais contatos partícula-partícula são

estabelecidos. Com isso, a rede formada pelas partículas aproxima-se de uma rede homogênea com uma distribuição de tamanho de poros estreita.

Região II – empacotamento motivado pelo crescimento

Nessa região, a densidade dos corpos compactados aumenta de 45% a 65%. Considerando-se o modelo de empacotamento da região I, assumindo que os contatos entre as partículas são mantidos e a massa é conservada, o coalescimento das partículas leva à diminuição do volume de poros e o aumento na densidade de empacotamento, como esquematizado na Figura 2.19.

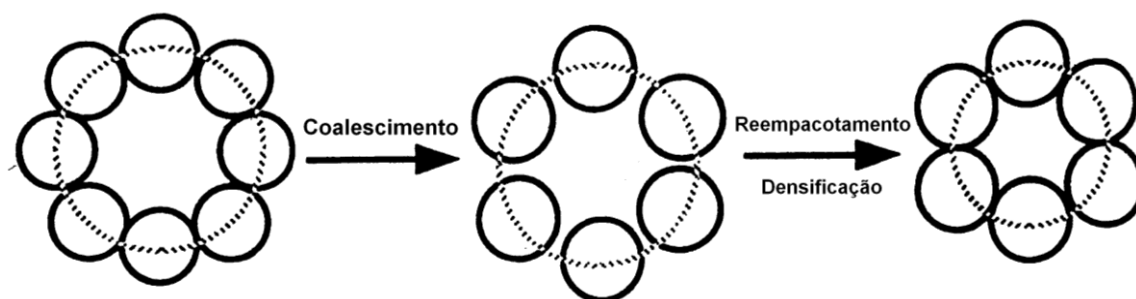


Figura 2.19 – Coalescimento de partículas e reempacotamento na região II.

Esse mecanismo de empacotamento difere do mecanismo de densificação convencional de sinterização no estado sólido, pois o transporte de vacâncias dos poros via contorno de grão ou difusão pela rede não é explicitamente necessário. Conseqüentemente, não depende do tamanho de poro crítico usado para determinar a força motriz e, portanto, a direção do fluxo de vacâncias. A capilaridade é que mantém o contato entre as partículas durante o coalescimento, causando o movimento coordenado de partículas durante o reempacotamento. Na realidade, alguma migração de contorno de grão por difusão superficial é necessária para o processo de coalescência.

Para avaliar a contribuição e cinética desse novo mecanismo de coalescência e reempacotamento, os processos de difusão superficial foram desconsiderados.

Região III – sinterização no estado sólido convencional

Os dados de densificação da região III são analisados assumindo os mecanismos de sinterização convencionais tanto por difusão na rede como no contorno de grão com a equação de taxa de densificação dada por:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{f(\rho)}{kTR^m} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.18)$$

sendo $\frac{d\rho}{dt}$ a taxa de densificação, T a temperatura, Q a energia de ativação, k a constante de Boltzmann, R a constante dos gases e $f(\rho)$ uma função da densidade, D_0 é a difusividade e m é o coeficiente do mecanismo dominante.

Constata-se, a partir da teoria proposta por Chen e Chen, que pós finos com alta área superficial possuem a habilidade de coalescer partículas finas, o que favorece a homogeneização e rearranjo das partículas nos estágios iniciais de sinterização, além de justificar a alta sinterabilidade dos pós finos.

2.4 Análise Teórica da Sinterização

A sinterização no estado sólido é um fenômeno complexo que envolve muitas variáveis e os estudos teóricos mais aprofundados a respeito tiveram início apenas a partir da metade do século passado. As principais abordagens utilizadas na análise teórica da sinterização são apresentadas na Tabela 2.4.

Dentre estas abordagens nela apresentadas, uma das mais utilizadas pelos pesquisadores são os modelos cinéticos de sinterização, principalmente pelo fato de se basearem em condições idealizadas e, apesar da inerente simplificação da geometria de partículas e contatos e de somente um mecanismo de transporte de massa ocorrer, os resultados obtidos fornecem informações relevantes como, por exemplo, a energia de ativação e constantes dependentes de mecanismos de sinterização.

Tabela 2.4 – Principais abordagens usadas na análise teórica da sinterização
[adaptado de 25]

Abordagem	Comentários
Modelos Analíticos	Geometria simplificada. Equações analíticas para dependência da taxa de sinterização com variáveis primárias derivadas para um único mecanismo.
Leis de Escala	Não depende de uma geometria específica. Efeitos da mudança de escala na taxa, para um único mecanismo são obtidas.
Simulação Numérica	Equações para transporte de material são resolvidas numericamente. Geometria complexa e mecanismos concorrentes são analisados
Modelos Topológicos	Análise de mudanças morfológicas. Previsões da cinética são limitadas, sendo mais apropriado para evolução microestrutural.
Modelos Estatísticos	Aplicação de modelos na análise da sinterização utilizando geometria simplificada. Análise semi-empírica.
Equações Fenomenológicas	Derivações de equações para descrever dados de sinterização. Sem bases físicas razoáveis

2.4.1 Modelos para o estágio inicial de sinterização

Os primeiros modelos analíticos foram desenvolvidos para sinterização sob condições isotérmicas. Experimentos sob essas condições apresentam problemas especialmente em relação à incapacidade de estudar reações que ocorrem no início da sinterização, pois o seu monitoramento não pode ser realizado de forma adequada, comprometendo assim o estudo do estágio inicial

[61]. Devido a estas limitações no estudo dos estágios pré-inicial e inicial por meios isotérmicos, os estudos de sinterização foram então realizados sob condições não isotérmicas.

Importante avanço das técnicas não isotérmicas foi o desenvolvimento de estudos sob taxa de aquecimento constante. Modelos propostos para o estágio inicial de sinterização foram abordados primeiramente nos trabalhos de Young e Cutler [61] que serviram de base para os estudos de vários pesquisadores [62, 63, 64, 65]. Esses modelos são amplamente aplicados para a determinação dos principais parâmetros cinéticos como a energia de ativação e o mecanismo dominante no estágio inicial de sinterização [66 – 69].

2.4.1.1 Modelo de Kuczynski

Um dos primeiros trabalhos científicos voltados para a descrição dos mecanismos de sinterização foi apresentado por Kuczynski em 1949 [44]. Foi considerada a análise cinética para identificar o mecanismo atuante no processo de sinterização em pós metálicos.

A partir da sinterização de partículas policristalinas de prata sobre substratos planos policristalinos também de prata, utilizou o modelo simples de uma esfera sinterizando sobre a placa e assumiu quatro possíveis mecanismos de transporte de matéria: fluxo plástico ou viscoso, evaporação-condensação, difusão volumétrica (sem diferenciar entre contorno de grão ou pela rede) e difusão superficial. Foi desenvolvida a equação para o crescimento do pescoço:

$$x^n = At \tag{2.19}$$

sendo x o raio do pescoço, t o tempo, A é uma constante que inclui a energia superficial, o volume atômico, a constante de Boltzman, a temperatura absoluta e o coeficiente de difusão apropriado e n é o parâmetro que define o mecanismo de sinterização. Esta teoria foi a base para todas as tentativas subsequentes de elucidação dos mecanismos de sinterização.

A equação 2.19 relaciona o raio do pescoço com o tempo de sinterização por meio da equação

$$x^5 = \frac{40\gamma\Omega a^2 D}{kT} t \quad (2.20)$$

em que x é o raio do pescoço, a é o raio da partícula, γ é a energia superficial, Ω é o volume atômico, T a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann e t o tempo de sinterização. O expoente de x na equação 2.20 reflete o mecanismo de transporte de massa. Chamando este índice de n , o valor $n = 5$ traduz um mecanismo de difusão volumétrica que foi verificado para a sinterização de esferas de cobre ou prata. Outros valores de n também suportados pelo modelo são $n = 2$ para o mecanismo de fluência plástica ou viscosa, $n = 3$ no caso de evaporação / condensação e $n = 7$ para a difusão superficial [44].

O modelo de Kuczynski tal como foi proposto inicialmente foi substituído por outros que trouxeram uma visão mais próxima do que seria a cinética do processo. No entanto, alguns dos princípios nele contidos foram mantidos e empregados nos modelos para a cinética de sinterização de partículas na fase inicial que se baseiam na atomística e no transporte de massa em materiais cristalinos considerando quase sempre duas esferas em contato.

2.4.1.2 Modelo de Coble

O modelo de Coble baseia-se no modelo simplificado de duas esferas em contato, como ilustrado na Figura 2.20. Esse modelo assume que:

- a – não há crescimento de grãos no estágio inicial;
- b – os mecanismos mais prováveis são difusão volumétrica por contorno de grão ou por fluxo viscoso, além de considerar difusão superficial desprezível;
- c – fluxo de vacâncias ocorre a partir do pescoço devido ao gradiente de potencial químico resultante da diferença de curvaturas na superfície das partículas,
- d – a temperatura se mantém constante durante o processo.

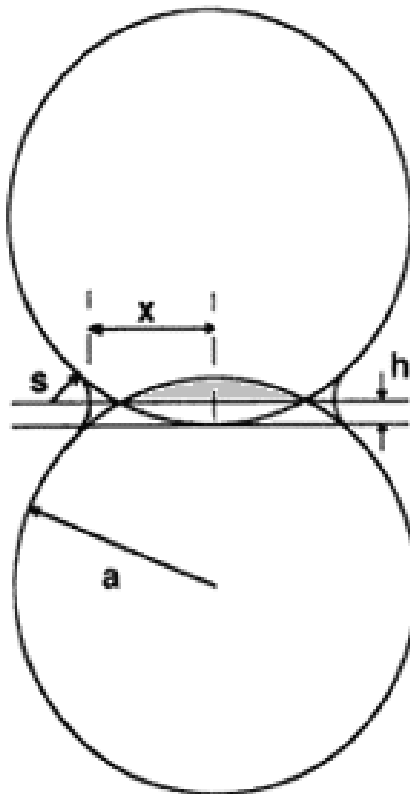


Figura 2.20 – Modelo de Coble para duas esferas em que é apresentada a geometria considerando a difusão de vacâncias durante o estágio inicial de sinterização. A região sombreada indica a massa redistribuída do contorno de grão para a superfície do pescoço; x e s , os raios principais de curvatura do pescoço.

A maior concentração de vacâncias é observada na superfície dos pescoços que possuem forma aproximadamente cilíndrica, com diâmetro x e superfície exposta com formato esférico e raio s . A relação entre s e x é obtida pela equação de continuidade de massa igualando-se os volumes das regiões sombreadas na Figura 2.20:

$$s = \frac{x^2}{4a} \quad (2.21)$$

sendo a o diâmetro de partícula.

À medida que as vacâncias difundem do pescoço para os contornos e para o volume de grão, o diâmetro x do pescoço aumenta e ocorre a aproximação δ entre as esferas. A relação entre essas grandezas é dada pela expressão [46, 47]:

$$J = \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dh}{dt} \quad (2.22)$$

Como a aproximação entre as esferas equivale a uma contração do sistema, a equação 2.22 pode ser reescrita como

$$J = 2a \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dY}{dt} \quad (2.23)$$

de tal forma que é possível estabelecer uma relação entre fluxo e retração linear.

À medida que as vacâncias difundem do pescoço para os contornos e para o volume de grão, o diâmetro x do pescoço aumenta e ocorre a aproximação δ entre as esferas. A relação entre estas grandezas é dada pela expressão [46, 47]:

$$J = \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dh}{dt} \quad (2.24)$$

Como a aproximação entre as esferas equivale a uma contração do sistema, a equação 2.24 pode ser reescrita como:

$$J = 2a \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dY}{dt} \quad (2.25)$$

de tal forma que é possível estabelecer uma relação entre fluxo e retração linear.

Usando a dependência entre fluxo de massa e retração linear e entre fluxo de massa e temperatura, Coble obteve a seguinte equação para a sinterização isotérmica em estágio inicial:

$$Y^n \frac{dY}{dt} = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.26)$$

em que Y é a retração linear, K_0 é uma constante, Q é a energia de ativação do processo, T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases e n é o coeficiente de sinterização obtido empiricamente e assume-se $n = 0$ quando o mecanismo de transporte que controla o processo for de difusão por fluxo viscoso, $n = 1$ para difusão volumétrica e $n = 2$ para difusão via contorno de grão.

A teoria desenvolvida por Coble, bem como por Frenkel, Kingery, Berg e Rockland [45 – 47], considera que no estágio inicial de sinterização a relação de taxa de crescimento do pescoço em função do tempo sob condições isotérmicas é dada por [26]

$$\left(\frac{X}{D}\right)^m = \frac{Bt}{D^n} \quad (2.27)$$

sendo X o diâmetro do pescoço; D o diâmetro da partícula, t o tempo de sinterização isotérmica; B é um termo que inclui constantes geométricas e do material e n e m estão relacionadas a parâmetros de sinterização.

Processos de transporte volumétrico que diminuem o espaçamento interpartículas durante o crescimento do pescoço provocam retração do compacto e formação adicional de novos pescoços. A retração está relacionada ao tamanho do pescoço pelo simples modelo

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{X}{2D}\right)^2 \quad (2.28)$$

sendo $\frac{\Delta L}{L_0}$ a variação de comprimento do compacto dividido pelo comprimento inicial. Como é mais fácil medir as mudanças dimensionais sofridas pelo

compacto do que o tamanho do pescoço, elas são geralmente úteis no monitoramento do processo de sinterização.

A Equação 2.26 mostra algumas variáveis importantes no processo de sinterização. Em todos os casos, a temperatura aparece no termo exponencial, ou seja, pequenas mudanças na temperatura podem causar grande efeito no processo de sinterização. A taxa de crescimento de pescoço é inversamente proporcional ao tamanho de partícula elevado a uma potência que depende do mecanismo de sinterização, $\frac{1}{D^n}$. Portanto, quanto menor o tamanho de partícula, mais rápida é a taxa de densificação a uma dada temperatura. Difusão superficial e pelo contorno de grão são mais sensíveis ao tamanho de partículas devido à alta energia interfacial por unidade de volume [26].

2.4.1.3 Modelo de Young-Cutler

Um dos primeiros trabalhos que abordou o uso da taxa de aquecimento constante (TAC) nos estudos do estágio inicial de sinterização foi realizado por Young e Cutler em 1970 [61]. Essa abordagem baseou-se no trabalho de Johnson para condições isotérmicas de sinterização [70] com o desenvolvimento de soluções analíticas na forma integral e diferencial para difusão por contorno de grão e difusão por volume. As equações propostas para esses dois mecanismos são, respectivamente, as seguintes:

$$\frac{dY}{dT} \cong A_o \cdot \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \quad (2.29)$$

$$\frac{dY}{dT} \cong A_o \cdot \exp\left(-\frac{Q}{3RT}\right) \quad (2.30)$$

em que $\frac{dY}{dT}$ é a taxa de retração linear em função da temperatura, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura

absoluta, A_0 é uma constante que depende somente do material e do mecanismo de sinterização. O intervalo de análise em que as equações 2.29 e 2.30 podem ser utilizadas limita-se a 3,5% de retração linear, pois o modelo é baseado no trabalho de Johnson que definiu, sob condições isotérmicas, essa faixa de trabalho.

A partir da elaboração do gráfico de $\ln \frac{dY}{dT} \cdot T$ versus $\frac{1}{T}$, obtém-se o coeficiente angular da reta que é neste caso igual a $-\frac{n \cdot Q}{RT}$. Conhecendo-se o mecanismo dominante de sinterização, é possível determinar a energia de ativação para a sinterização.

2.4.1.4 Modelo de Woolfrey-Bannister

Tendo como base o modelo proposto por Coble para o estágio inicial de sinterização no caso isotérmico e o de Young e Cutler com utilização de taxa de aquecimento constante, Woolfrey e Bannister [62] apresentaram um modelo cinético para uma situação não-isotérmica. A relação proposta foi obtida pela integração da equação:

$$\frac{Y^{n+1}}{n+1} = \int K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dt \quad (2.31)$$

Resolvendo a integração, considerando uma taxa de aquecimento constante $c = \frac{dT}{dt}$ e a aproximação $Q \gg RT$, obtém-se:

$$Y^{n+1} = \frac{K_0 RT^2 (n+1)}{cQ} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Combinando as equações 2.31 e 2.32 e considerando que as taxas de retração linear, isotérmicas e não isotérmicas são equivalentes para quaisquer valores de tempo / temperatura

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{\text{isotérmica}} = \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{\text{não-isotérmica}} \quad (2.33)$$

esses autores obtiveram para a sinterização em estágio inicial para taxa de aquecimento constante a seguinte equação

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (2.34)$$

Woolfrey e Bannister associaram os valores $n = 0, 1$ e 2 aos mecanismos de fluxo viscoso, difusão volumétrica e difusão via contorno de grão, respectivamente. Reescrevendo a equação 2.34 como:

$$\frac{dY}{Y} = \frac{Q}{(n+1)R} \frac{dT}{T^2} \quad (2.35)$$

e integrando esta expressão no intervalo de temperatura $T_1 = T(t_1)$ e $T_2 = T(t_2)$, tem-se:

$$Q \approx \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right) \quad (2.36)$$

Desta forma, é possível a determinação da cinética de sinterização para casos não-isotérmicos. Esse modelo assume que o estágio inicial da sinterização é controlado por um mecanismo único, a difusão superficial tem efeito irrelevante e não ocorrem variações significativas no tamanho médio de grãos. O gráfico de $T^2 \frac{dY}{dT}$ versus Y será linear quando estas condições forem

atendidas. De acordo com a equação 2.34 o coeficiente angular deste diagrama será igual a $\frac{Q}{(n+1)R}$.

Em seu trabalho, Young e Cutler recomendam o uso de gráficos simplificados do tipo $\ln Y$ ou $\ln T \frac{dY}{dT}$ para avaliar os valores de Q e n , já que consideravam que cálculos que envolviam taxas de retração incluíam erros de medida, já que a obtenção de valores de retração seria mais precisa. Por outro lado, Woolfrey e Bannister contra argumentam ao considerar que medidas obtidas em dilatômetro minimizariam esses erros, podendo-se trabalhar em faixas de temperatura inferiores ao do início da sinterização. Desta forma, gráficos do tipo Y versus $1/T$ são mais simples e precisos que os do tipo $\ln Y.T$ versus $1/T$ [71].

Calculando-se o valor da energia de ativação Q através da equação 2.36 e determinando-se o coeficiente angular no gráfico $T^2 \frac{dY}{dT}$ versus Y , é então possível determinar o coeficiente de sinterização n que indica o mecanismo predominante de transporte de massa. Além desta maneira, n também pode ser obtido a partir de dados de TAC para diferentes taxas de aquecimento ao elaborar gráfico de $\ln Y$ versus $\ln (c)$ a temperatura constante, o qual fornece uma linha reta com coeficiente angular de $\frac{-1}{(n+1)}$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da sinterização de compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas de zircônia. O principal motivo para a escolha desse tema foi a observação, em trabalhos anteriores, de que a presença de pequenas quantidades de inclusões nanométricas de zircônia causa a elevação das temperaturas de início da retração e a diminuição da densidade final de sinterização com relação à sinterização da alumina sem inclusões [10, 11, 72, 76].

Procurando contribuir para o entendimento desses fenômenos ainda pouco abordados na literatura, a metodologia adotada foi a de realização de estudo comparativo da retração dos compactos e da evolução microestrutural durante a sinterização de compósitos contendo 1, 3 e 5% em volume de inclusões de zircônia nanométrica.

No caso da retração, foi utilizada a técnica de dilatométrica. O experimento realizado foi dinâmico, ou seja, com a amostra submetida a aquecimento sob taxas constantes e com o monitoramento simultâneo da variação de dimensões dos corpos de prova em função da temperatura.

No que diz respeito ao estudo da evolução microestrutural, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de superfície de fratura e de superfície polida das amostras obtidas após sinterização em diferentes temperaturas. Amostras sinterizadas a baixas temperaturas e ainda com poros abertos foram caracterizadas pela determinação da área superficial específica e todas as amostras foram caracterizadas quanto à densidade aparente final.

Na Figura 3.1 a seguir, está descrito, na forma de diagrama de blocos, as etapas que compõem o trabalho experimental:

- a) preparação dos pós: desaglomeração, dispersão e mistura dos pós precursores;
- b) conformação dos corpos de prova por prensagem;
- c) sinterização com ensaio de dilatométrica simultâneo;
- d) caracterização física e microestrutural.

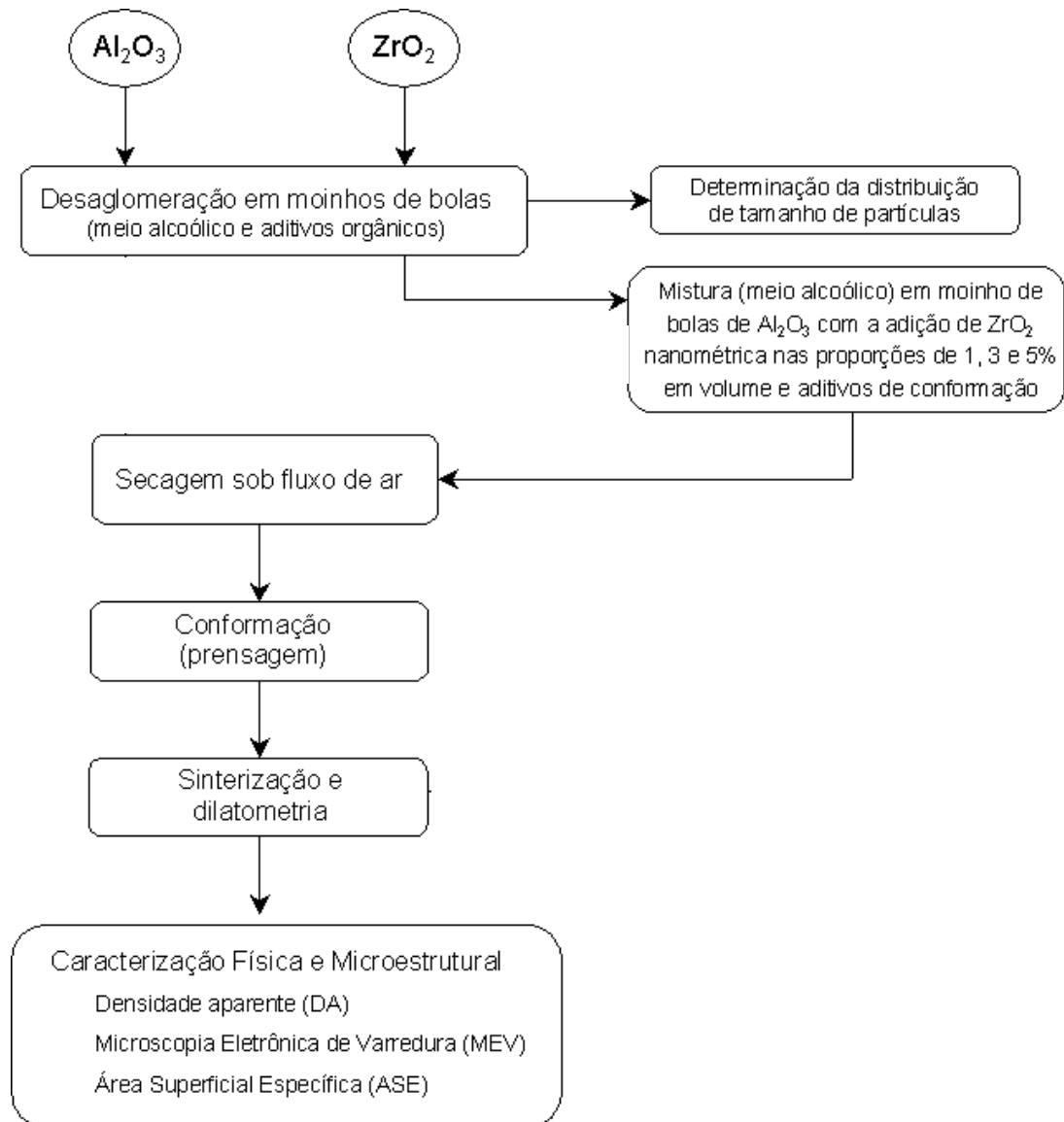


Figura 3.1 – Diagrama em blocos das etapas que compõem o procedimento experimental.

3.1 Matérias primas

Foram utilizadas duas matérias primas para o desenvolvimento do trabalho: zircônia (ZrO_2) monoclinica nanométrica produzida pela empresa Nanostructured & Amorphous Materials Inc. e alumina AKP-53 (Al_2O_3) fornecida pela Sumitomo Chemical do Japão.

A escolha dessa alumina em particular deve-se ao tamanho de partícula submicrométrico e à alta pureza, características importantes quando se deseja minimizar possíveis efeitos de impurezas durante o processamento cerâmico que podem afetar a sinterização. Além disso, esse material já foi utilizado e definidas condições experimentais conforme trabalho anterior [72].

As informações referentes às características químicas e físicas da alumina AKP-53 são apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, conforme dados do fabricante e caracterizações apresentadas em trabalhos anteriores [9, 10, 76]. As informações referentes à zircônia são apresentadas na Tabela 3.3, conforme obtido experimentalmente para este trabalho.

Tabela 3.1 – Composição química da AKP-53 (fornecida pelo fabricante).

Al ₂ O ₃	> 99,995%
Si	16ppm
Na	10ppm
Mg	10ppm
Ca	10ppm
Fe	10ppm

Tabela 3.2 – Diâmetro equivalente de 50% em massa da distribuição de tamanho de partículas (D₅₀), área superficial específica (ASE) e tamanho médio de partícula calculado da ASE para a alumina AKP-53.

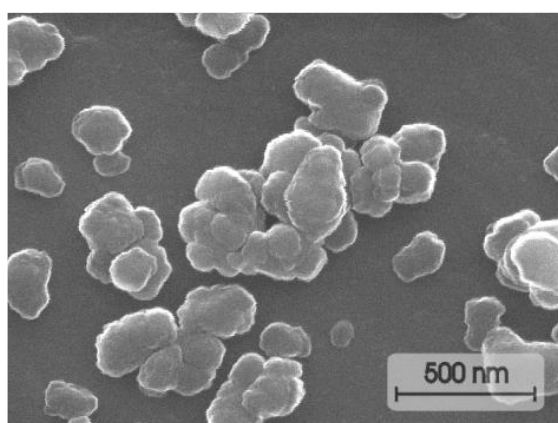
Diâmetro médio equivalente de partícula (D ₅₀)	0,2µm
Área superficial específica	12,5m ² /g
Tamanho médio partícula (calculado)	120nm

Tabela 3.3 – Diâmetro equivalente de 50% em massa da distribuição de tamanho de partículas, área superficial específica (ASE) e tamanho médio de partículas calculado da (ASE) para a zircônia nanométrica.

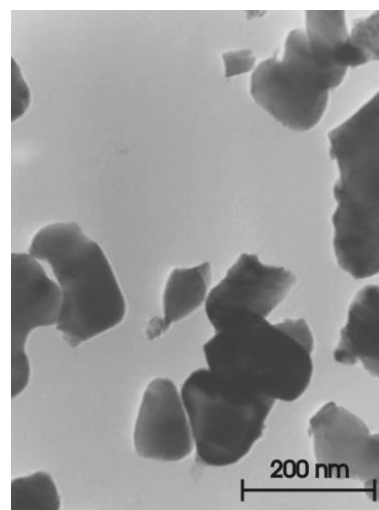
Diâmetro médio equivalente de partícula (D_{50}) [*]	1,22 μ m
Área superficial específica	19,99m ² /g
Tamanho médio de partícula (calculado)	51nm

* Observação: para a realização do ensaio de sedimentação, foi feita a desaglomeração dos pós em ultrassom com a utilização de 0,5% peso de defloculante PABA.

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão em trabalho anterior com os mesmos pós de alumina e de zircônia, respectivamente, após desaglomeração realizada com procedimento a ser descrito neste trabalho na seção 3.3.



(a)



(b)

Figura 3.2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução de alumina AKP-53: (a) varredura e (b) transmissão [72].

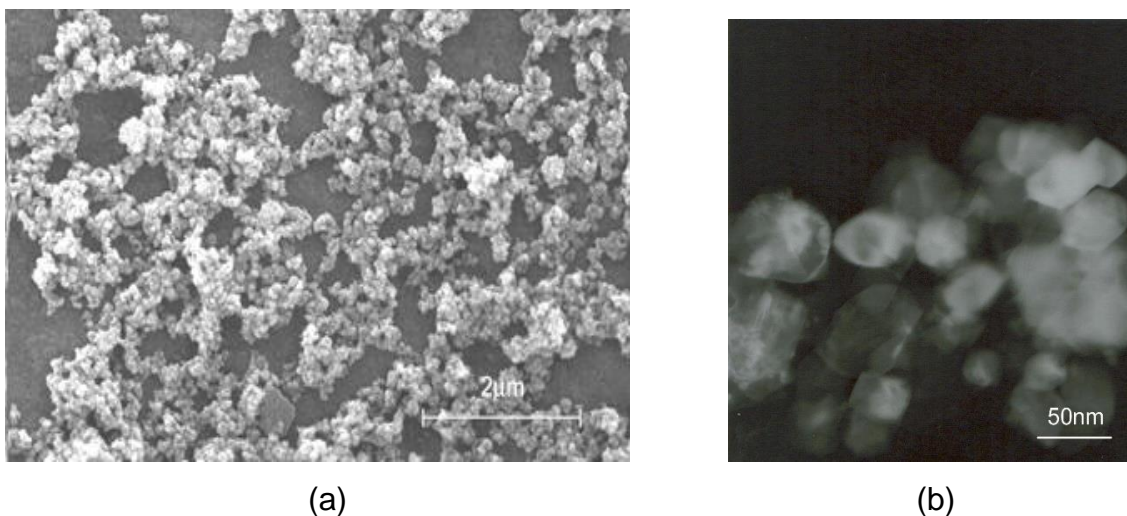


Figura 3.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução de zircônia nanométrica: (a) varredura e (b) transmissão [72].

3.2 Caracterização dos pós

3.2.1 Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A partir da distribuição de tamanho foi possível verificar a evolução da diminuição do tamanho de partículas e a formação de aglomerados dos pós de alumina e zircônia. Foi escolhido o equipamento HORIBA modelo Capa-700 para a realização dos ensaios por ele apresentar melhor precisão na faixa de $0,1\ \mu\text{m}$. Esse equipamento utiliza o método de sedimentação de partículas em uma fase líquida que pode ser acelerado por força centrífuga, associado a um processo de medida ótica por transmissão de luz.

Nesse método, a equação de Stokes é combinada com a relação proporcional entre a absorção da luz e concentração de partículas. Para o processo de sedimentação por gravidade tem-se que:

$$D = \left(\frac{18\eta_o H}{(\rho - \rho_o)gt} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

e para o processo de sedimentação por centrífuga:

$$D = \left(\frac{18\eta_o \ln\left(\frac{X_2}{X_1}\right)}{(\rho - \rho_o)\omega_{(t)}^2 t} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

sendo D é o diâmetro da partícula (cm), η_o é a viscosidade do meio dispersor, ρ é a densidade da amostra (g/cm^3), t é o tempo de sedimentação, X_1 é a distância entre o centro de rotação e o plano de sedimentação (cm), X_2 é a distância entre o centro de rotação e o plano de medida (cm), g é a aceleração da gravidade ($980,7\text{cm/s}^2$), $\omega(t)$ é a velocidade angular.

O princípio ótico de transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da suspensão. Para os cálculos assume-se que as partículas são perfeitamente esféricas, por isso, o valor de D obtido corresponde ao diâmetro esférico equivalente.

3.2.2 Determinação da Área Superficial Específica (ASE) dos pós

A determinação da área superficial específica (ASE) dos pós foi realizada pela adsorção de gases na superfície das partículas. De uma forma simplificada, é medida a quantidade molar de gás adsorvido (ou volume adsorvido V_o) à temperatura constante por uma superfície sólida em função da pressão do gás. Frequentemente o ensaio é feito à temperatura criogênica (77,35K a 1atm).

As medidas de área superficial específica foram realizadas utilizando-se o método de adsorção física de gás desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller conhecido como método BET. Para a realização desses ensaios foi utilizado um medidor de área superficial específica FlowSorb II 2300, marca Micromeritics.

Antes dos ensaios, as amostras foram desgaseificadas por aquecimento em estufa por no mínimo 2 horas a temperatura de 150°C . A partir dos resultados

de área superficial específica foi calculado o valor de tamanho médio de partícula utilizando a fórmula abaixo:

$$P = \frac{6}{ASE \cdot \rho} \quad (3.3)$$

sendo P o tamanho médio de partícula, ASE a área superficial específica e ρ a densidade real do pó.

3.3 Desaglomeração e preparação das misturas de pós

Com o objetivo de obter pós livres da presença de aglomerados, o pó de alumina e o pó de zircônia nanométrica foram submetidos a uma etapa de desaglomeração em moinho de bolas convencional. Com base em dados da literatura e de outros trabalhos realizados [9, 10, 72, 73], a desaglomeração da alumina foi feita em meio alcoólico em frasco de Nalgene contendo bolas de zircônia (5 mm) e a relação bolas / material foi de 2:1 por 14 horas.

Foi utilizado como dispersante 0,2% em peso de PABA (ácido 4-aminobenzóico), como lubrificante 0,5% em peso de ácido oleico e 100 ppm do aditivo de sinterização MgO na forma de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) da Synth. Esse último componente foi adicionado para minimizar o crescimento de grãos e melhorar a sinterabilidade. Pode-se considerar que essa adição poderia contaminar a mistura, já que foi mencionado anteriormente a busca por materiais com alta pureza. No entanto, devido ao amplo uso e conhecimento da ação do MgO, essa escolha torna-se adequada considerando-se o objetivo do trabalho.

Para garantir a boa dispersão das inclusões nanométricas de ZrO_2 quando adicionada à alumina, foi preparada uma suspensão em meio alcoólico do material para que fosse efetuada sua desaglomeração em moinho de bolas convencional. A relação bolas/material foi de 4:1 em frasco de polipropileno

(Nalgene) e bolas de zircônia (5 mm) durante 12 horas. Foi adicionado 0,5% em peso do dispersante PABA (ácido 4-aminobenzóico).

Após a desaglomeração, o pó de zircônia foi mantido em suspensão. A mistura subsequente das inclusões nanométricas à alumina foi realizada pela mistura da suspensão de ZrO_2 nas proporções de 1, 3 e 5% em volume. A moagem foi realizada em moinhos de bolas convencional e em meio alcoólico, mantendo-se a relação bolas/material de 2:1 em frasco de polipropileno (Nalgene) e bolas de zircônia (5mm) por 24 horas. Optou-se por esse meio de moagem devido ao seu desgaste ser reduzido. Além disso, se a opção fossem bolas de alumina, por se tratar de material diferente da AKP-53, poderia resultar em contaminação que prejudicaria a análise dos resultados após sinterização.

Como condição de carregamento do moinho, 55% do volume foi preenchido com meios de moagem, material a ser moído e álcool etílico. A velocidade crítica do moinho foi calculada segundo a relação:

$$V_c = \frac{423}{(D-d)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

sendo V_c a velocidade de rotação do moinho, em rpm, D o diâmetro interno do jarro e d o diâmetro do meio de moagem. A velocidade de rotação utilizada foi de aproximadamente 60% de V_c .

Para que não ocorresse segregação dos pós e inclusões, o material resultante após a moagem deveria ter a aparência de uma pasta, sendo assim foi adicionado álcool etílico para que este propósito fosse atingido. A secagem da pasta ocorreu ainda com ela no interior do frasco utilizado na moagem e contendo os meios de moagem. O frasco foi mantido aberto e sob agitação, sendo direcionado para o seu interior fluxo de ar constante. Após secar o material o suficiente para a separação do pó dos meios de moagem, o conteúdo do frasco foi passado em peneira de nylon malha 80 *mesh* para homogeneização de tamanhos dos aglomerados fracos obtidos durante a secagem.

3.4 Conformação dos corpos de prova

A conformação de corpos de prova foi feita por prensagem uniaxial em molde de aço lubrificado com ácido oleico e pressão aplicada de 70 MPa. Os corpos obtidos apresentam formato cilíndrico com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Logo após a conformação por prensagem uniaxial, os corpos foram submetidos à prensagem isostática com pressão aplicada de 200 MPa.

A etapa final de preparação dos corpos de prova antes da sinterização é a eliminação dos componentes orgânicos adicionados nas etapas anteriores de preparação do pó e prensagem uniaxial. A retirada destes aditivos de processamento foi realizada submetendo os corpos de prova a um tratamento térmico ao ar em mufla com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura máxima de 350°C com patamar de 3 horas.

3.5 Caracterização dos corpos de prova a verde

Os corpos de prova a verde foram caracterizados com medidas de densidade realizada geometricamente, utilizando-se a equação:

$$\rho_v = \frac{m}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h} \quad (3.5)$$

sendo m a massa em gramas e $\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h$ o volume em cm^3 do corpo de prova (d é o diâmetro e h a altura em cm).

Para poder comparar a densificação de amostras com diferentes composições e, conseqüentemente, diferentes no que diz respeito a valores de densidade real da parte sólida, é mais conveniente que os valores da densidade

sejam expressos em termos de porcentagem da densidade teórica (% DT). Assim, tem-se:

$$\% \text{ DT} = \frac{\rho_v}{\rho_t} \times 100 \quad (3.6)$$

em que %DT é a porcentagem da densidade teórica, ρ_v a densidade a verde e ρ_t a densidade teórica. Essa última, por ser referente a uma mistura de duas fases, A e B, é dada por

$$\frac{1}{\rho_t} = \frac{X_A}{\rho_A} + \frac{X_B}{\rho_B} \quad (3.7)$$

sendo X_A e X_B as porcentagens em massa e ρ_A e ρ_B as densidades teóricas das fases de sólidos A e B. Neste trabalho, alumina e zircônia, respectivamente.

3.6 Sinterização

A sinterização dos corpos de prova foi realizada em dilatômetro horizontal da marca NETZSCH, modelo 402C. O equipamento é composto por: forno com resistência de carbetto de silício capaz de atingir 1600°C; unidade de controle de potência que envia os dados coletados para o computador a ele acoplado e um controlador de temperatura do sistema de medida.

A técnica de dilatometria consiste na medição de variações dimensionais da amostra *in situ* em virtude da variação de temperatura. Dentro de um tubo de alumina coloca-se o porta-amostra contendo o material que será ensaiado. A amostra fica em contato com uma haste de alumina que aplica pequena pressão para que o sistema fique estável. O tubo de alumina é então aquecido e a haste detecta a variação dimensional do corpo na direção à qual está apoiada. Um termopar localizado próximo à amostra mede a temperatura local. Os dados de comprimento versus tempo ou temperatura são armazenados em um software

e, sabendo-se o comprimento inicial, é possível calcular a retração linear. As curvas de retração linear obtidas pelo dilatômetro são dadas pela equação:

$$\Delta L = \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (3.8)$$

sendo que L_o é o comprimento inicial e L_f é o comprimento final da amostra.

Assumindo-se que não há variação de massa durante a sinterização e que a retração linear é um fenômeno isotrópico, é possível relacionar a densidade aparente do compacto sinterizado em qualquer tempo com a retração

linear $\left(\frac{\Delta L}{L_o}\right) = Y$ ocorrida neste mesmo tempo na equação a seguir:

$$\rho = \frac{\rho_v}{(1 - Y)^3} \quad (3.9)$$

sendo ρ_v a densidade do compacto a verde obtida conforme descrito na seção anterior.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados ao ar, com 4 taxas de aquecimento constantes de 3, 5, 9 e 15°C/min, e com temperaturas máximas de 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C e patamar de 1 hora.

No método de taxa de aquecimento constante (c), a temperatura é elevada a uma taxa constante $c = \left(\frac{dT}{dt}\right)$ e a retração ou taxa de retração é determinada em função da temperatura.

Essa opção mostrou-se mais adequada para estudar os estágios iniciais de sinterização comparado a trabalhos que avaliam a sinterização em tratamentos isotérmicos, já que esses necessitam de tempo para aquecer o compacto até a temperatura de sinterização isotérmica, além de ser necessário aplicar várias correções aos resultados de sinterização para considerar os eventos transientes encontrados durante o aquecimento.

Foram realizados ensaios em pelo menos dois corpos de prova para cada condição de sinterização.

Ao avaliar os resultados obtidos em ensaios no dilatômetro, é importante considerar a dilatação térmica da amostra e de todo o sistema de medida durante o aquecimento. Assim, deve-se subtrair a dilatação referente ao sistema de medição. Para isso são realizados ensaios com um padrão de alumina densa fornecido pelo fabricante sob as mesmas condições de aquecimento que passará a amostra objeto de estudo.

A correção é possível utilizando-se o software que acompanha o equipamento. Como as condições de aquecimento do padrão e amostra são idênticas, é feita a partir da curva obtida para o padrão a subtração de sua expansão linear na curva de dilatação térmica da amostra. Realizada a correção, o resultado esperado é a curva de retração linear.

Como exemplo da forma em que são produzidos os resultados, na Figura 3.4 (página a seguir) pode-se ver as curvas de temperatura com o tempo e de retração linear com o tempo obtidas simultaneamente do ensaio de alumina na condição de aquecimento de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de 1500°C. Observa-se, para essas condições, que a quase totalidade da retração ocorre antes de ter atingido o patamar na temperatura máxima.

3.7 Caracterização Física e Microestrutural

Para a análise física dos corpos de prova, foram realizados ensaios de porosidade e densidade aparente. As análises microestruturais foram realizadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV).

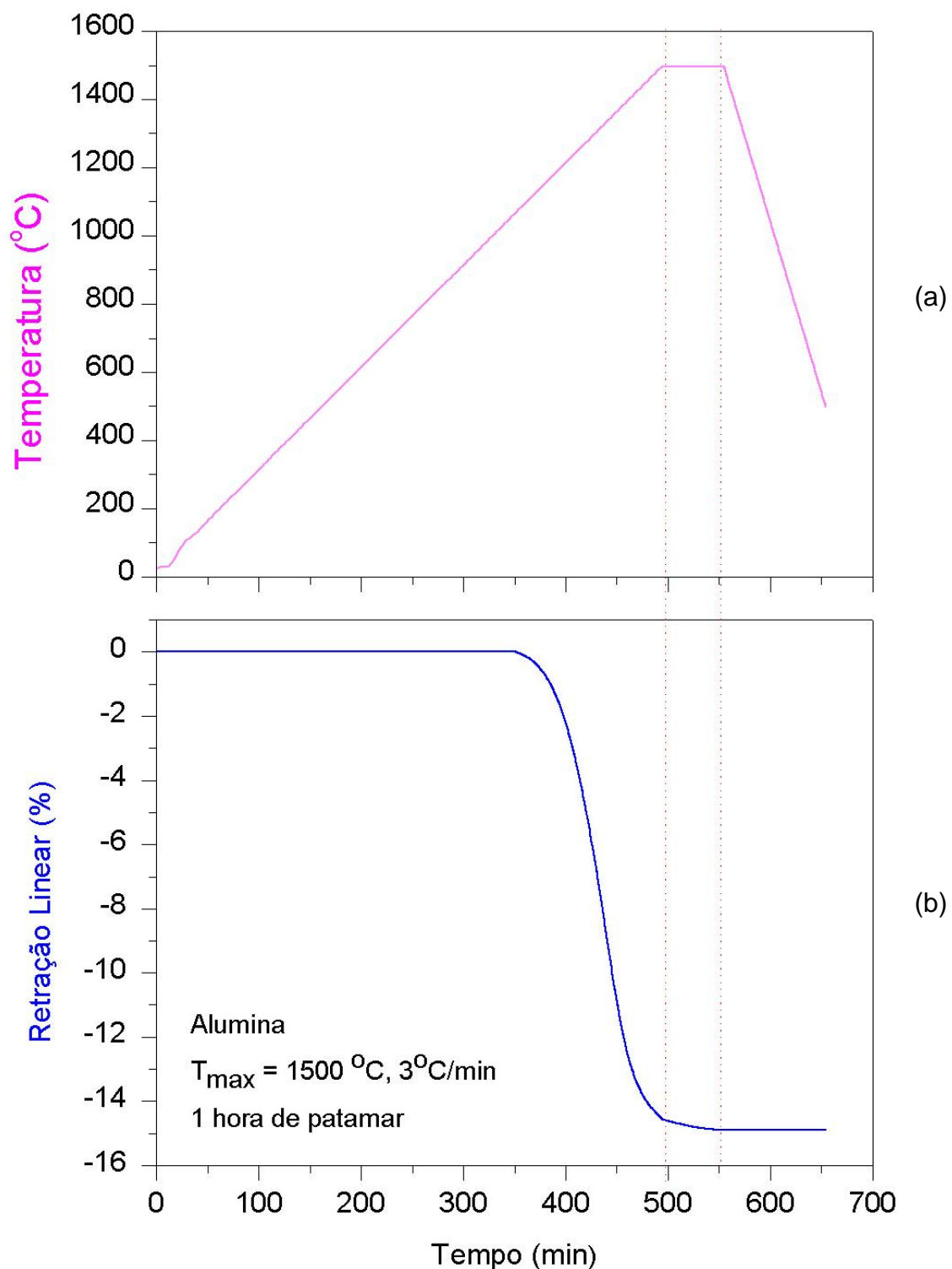


Figura 3.4 – Curvas apresentando resultados obtidos diretamente do dilatômetro: (a) temperatura e (b) retração linear em relação ao tempo de execução de ensaio para um corpo de prova de alumina sem adição de inclusões.

3.7.1 Porosidade e Densidade Aparente

Medidas de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) dos corpos de prova sinterizados foram realizadas para todos os corpos de prova obtidos utilizando-se o método de Arquimedes e calculadas a partir das relações:

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (3.10)$$

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_i \quad (3.11)$$

sendo M_s é a massa da amostra seca, M_u é a massa da amostra após permanecer imersa em água por 24 horas, M_i é a massa da amostra imersa e ρ_i é a densidade da água na temperatura do local de medida. Para cada amostra foram realizadas três medidas de PA e DA. Entre uma medida e outra, as amostras foram secas em estufa a 110°C pelo período de 24 horas. Antes da realização do ensaio, foi realizada a pesagem das amostras até que o valor da massa seca fosse constante após 2 pesagens consecutivas.

Os resultados de densidade aparente, conforme descrito na seção 3.5, serão apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT). Também foi calculada, a partir dos valores de DA e DT, a porosidade total das amostras (P_{total}). Com este resultado e o de porosidade aparente (PA), obtém-se a porosidade fechada ($P_{fechada}$). As relações utilizadas são:

$$DT - DA = P_{total} \quad (3.12)$$

$$P_{total} - PA = P_{fechada} \quad (3.13)$$

3.7.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

3.7.2.1 Preparação das amostras

Realizou-se a análise microestrutural das amostras sinterizadas utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como algumas das temperaturas máximas de sinterização escolhidas para a realização do estudo produziram corpos de elevada porosidade, não foi possível preparar a superfície com polimento para análise. Nesse caso, optou-se pela análise da superfície de fratura obtida a partir de um pequeno corte diametral na amostra com disco diamantado. A fissura obtida conduz a fratura da amostra, realizada pela introdução de uma ponta metálica que forçou a separação e quebra da amostra, produzindo assim a superfície de fratura a ser analisada.

Para a preparação das amostras polidas, os corpos de prova foram cortados diametralmente com disco diamantado e embutidos em resina epóxi. Em seguida, a superfície foi desbastada com lixas de carbetto de silício de granulometrias decrescentes de 240 a 600mesh. Foram utilizadas pastas de diamante no polimento de diâmetro médio de partículas decrescente: 9, 6, 3 e 1 μm em politriz automática da marca Buheler modelo Minimet.

Após o polimento, as amostras foram submetidas a um ataque térmico para que fossem revelados os contornos de grãos. A temperatura aplicada foi 50°C inferior a temperatura de sinterização por um tempo de 15 minutos.

Tanto as amostras fraturadas quanto as polidas foram recobertas com uma fina camada de ouro depositada com o uso de uma evaporadora marca Balzers modelo SCD-004. Foi utilizado o equipamento de MEV de alta resolução marca PHILIPS, modelo XL30-FEG.

3.7.2.2 Medidas de tamanho de grão e distribuição de tamanho de grãos

Na tentativa de compreender quais são os mecanismos atuantes durante o estágio inicial de sinterização, as amostras foram sinterizadas a baixas temperaturas, o que gera corpos com alta porosidade. Esta característica do material impede a obtenção de seções polidas dos corpos de prova com qualidade aceitável para a realização deste estudo.

Por esta razão e devido ao fato que o maior interesse neste trabalho era o de avaliar a distribuição de tamanho de grãos, o procedimento adotado foi o de determinar a distribuição de tamanho de grãos a partir de micrografias de superfícies de fratura obtidas por MEV conforme descrito na seção 3.7.2.1.

Foram traçadas linhas aleatórias sobre as micrografias e selecionados para medida somente os grãos cortados por estas linhas e que apresentassem contornos visíveis (ou seja, não estavam sobrepostos por outros grãos). Foi medido o maior diâmetro, sendo que a medida obtida é utilizada como o tamanho de grão. Para cada amostra foram medidos, no mínimo, 300 grãos [10]. As medidas do diâmetro dos grãos das amostras foram feitas com o auxílio de o software de análise de imagens Scion Image for Windows – Scion Corporation, versão beta 4.0.3 a partir das imagens digitalizadas obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução (MEV).

Para representar a distribuição de tamanho de grãos, os valores de medidas realizadas foram exportados para um software de análise estatística para a construção de histogramas de distribuição de tamanho. O gráfico apresenta o número de ocorrências (frequência) de tamanhos em função de intervalos de tamanho. A frequência é dada pelo número de grãos dentro de um intervalo específico de tamanho, que é normalizado pelo número total de grãos contados na amostra.

Como forma de facilitar a comparação entre as diferentes amostras, foram feitos ajustes de curvas da função distribuição a esses histogramas. A curva de distribuição que melhor representou os dados foi a log-normal, que é dada pela seguinte equação:

$$f(\ln a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp - \frac{(\ln a_i - \ln a_g)^2}{2 (\ln \sigma_g)^2} \quad (3.14)$$

sendo a_g o tamanho médio geométrico e σ_g é o desvio padrão geométrico. A função frequência $f(\ln a)$ pode ser dada em número, volume ou massa [27]. A Figura 3.5 apresenta uma curva de distribuição log-normal obtida a partir de um histograma de distribuição de tamanhos de grãos.

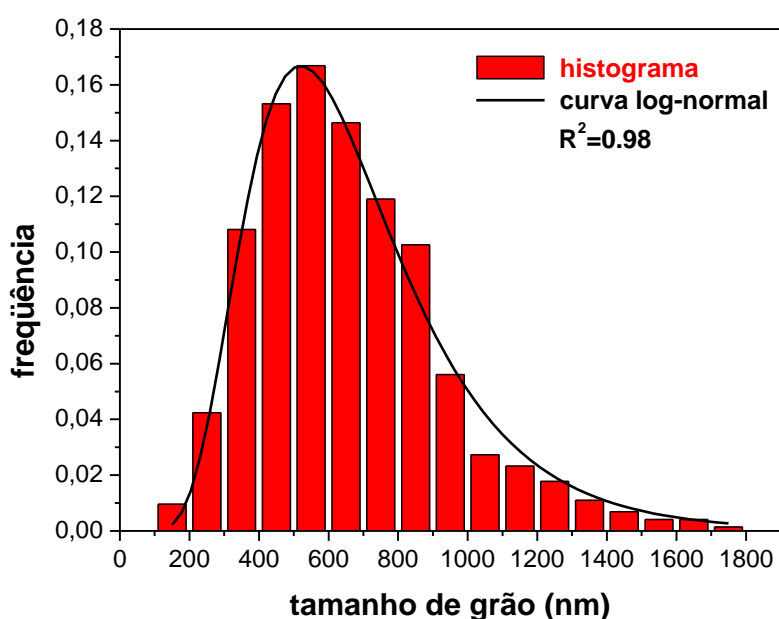


Figura 3.5 – Exemplo de histograma da distribuição de tamanho de grãos e curva de distribuição log-normal correspondente.

O tamanho médio de grão das amostras polidas sinterizadas a 1400 °C e 1500°C foi determinado a partir da seguinte equação

$$G = 1,56 \frac{C}{M.N} \quad (3.15)$$

em que G é a média do número de interceptos nos contornos de grão ao longo de uma série de linhas aleatórias traçadas nas micrografias, C é o comprimento da imagem selecionado na micrografia, M é a ampliação da foto e N é o número de interceptos.

3.7.3 Área superficial Específica (ASE)

Durante a sinterização, ocorre perda progressiva da área superficial. Geralmente ela se dá rapidamente nos estágios iniciais e é sensível a temperaturas elevadas. Mesmo quando um pó não retrai muito em um intervalo de temperatura durante a sinterização, o crescimento de contatos entre as partículas contribui para a redução da área superficial [25, 26].

Considerando os estágios clássicos da sinterização – inicial, intermediário e final –, a redução da área superficial ocorre conforme é aumentada a área de contatos entre os grãos, ou seja, quando se inicia o processo de formação de pescoço no estágio inicial de sinterização.

Na Tabela 3.4 são apresentados os processos de transferência de massa e como isto afeta a redução da área superficial [26].

Tabela 3.4 – Estágios de sinterização da teoria clássica e sua relação com a redução da área superficial específica [adaptado de 26].

Estágio	Processo	Perda de área superficial	Densificação	Crescimento de grão
Inicial	Crescimento de pescoço	Significante, superior a 50%	Pequena	Mínimo
Intermediário	Arredondamento de poros	Próximo à total perda da porosidade aberta	Significante	Aumento no tamanho de grão e poro
Final	Fechamento de poros, densificação final	Insignificante	Lenta e relativamente mínima	Extenso crescimento de grãos e poros.

As medidas de ASE foram realizadas utilizando o método de adsorção física de gás desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Para a realização desses ensaios foi utilizado um medidor de área específica superficial

FlowSorb II 2300, marca Micromeritics. As amostras foram preparadas a partir da sua ruptura para expor a área interna do corpo, facilitando assim a adsorção de gás para a medida da ASE. As amostras foram desgaseificadas em estufa por 72 horas a 150°C.

3.8 Aplicação do modelo de Woolfrey-Bannister na determinação da energia de ativação

Na determinação da energia de ativação para sinterização pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister [62] utilizou-se a Equação 3.16 no tratamento dos dados:

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \left[\frac{cQ}{(n+1)R} \right] \cdot Y \quad (3.16)$$

sendo Y a retração linear, $\frac{dY}{dT}$ a taxa de retração linear, c é a taxa de aquecimento, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e n é a constante dependente do mecanismo de sinterização.

Para determinar a energia de ativação com base na equação 3.16 os dados de sinterização obtidos nos ensaios de dilatométrica foram utilizados na elaboração de um gráfico de $T^2 \frac{dY}{dT}$ versus Y . O coeficiente angular deste gráfico é $\frac{cQ}{(n+1)R}$. O valor de n é obtido a partir do gráfico de $\ln Y$ versus $\ln (c)$ a temperatura constante, o qual fornece uma linha reta com coeficiente angular de $\frac{-1}{(n+1)}$ e substituindo em $\frac{Q}{(n+1)}$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Distribuição de tamanho de partículas após desaglomeração do pó de zircônia

Antes do pó de zircônia nanométrica ser adicionado à alumina, ele foi submetido a um processo de desaglomeração. Para avaliar a efetividade desta etapa, foi realizada a determinação de distribuição de tamanho de partículas antes e após desaglomeração por 12 horas. A Figura 4.1 apresenta a comparação entre as curvas de distribuição de tamanho de partículas para o pó de zircônia antes e após a desaglomeração.

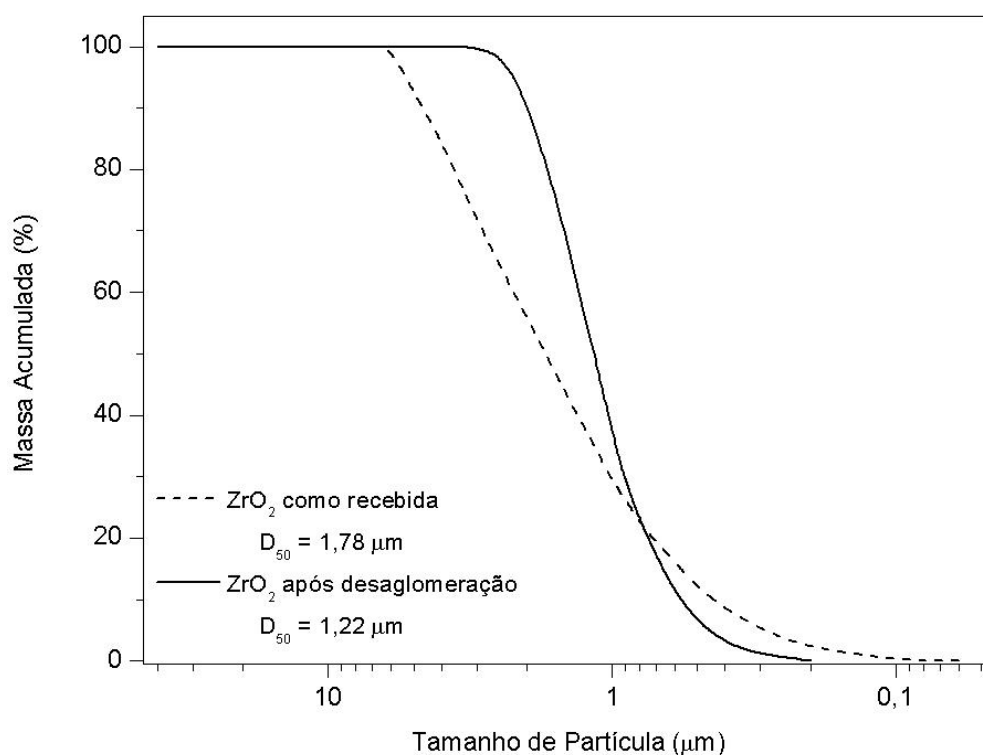


Figura 4.1 – Comparação entre curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de zircônia antes e após desaglomeração por 12 horas.

Observando o gráfico, percebe-se que o processo de desaglomeração proporcionou redução da quantidade de aglomerados grandes e uma redução menos significativa do tamanho médio dado por D₅₀. Por outro lado, o ensaio de

sedimentação mostra um pequeno aumento dos tamanhos de partículas na faixa de valores menores. Como sabemos dos dados da Tabela 3.3 e da Figura 3.3, o pó de zircônia é constituído de aglomerados de partículas primárias com tamanhos inferiores a 100nm, portanto, o que se observa na curva de distribuição de partículas após desaglomeração deve-se à forte tendência à floculação das partículas mais finas. A efetividade do procedimento de desaglomeração vai ficar mais evidente pela caracterização microestrutural das amostras sinterizadas, apresentada na seção 4.3.

4.2 Caracterização física das amostras

4.2.1 Densidade a verde

A densidade a verde das amostras foi obtida de acordo o método geométrico descrito na seção 3.5. Na Tabela 4.1 estão os resultados das diferentes amostras.

Tabela 4.1 – Valores de densidade aparente em relação à densidade teórica para alumina com e sem inclusões de zircônia.

Composição	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade Aparente (% DT)	Desvio padrão
Al ₂ O ₃	3,980	61,70	0,37
Al ₂ O ₃ + 1% vol ZrO ₂	4,022	61,84	0,46
Al ₂ O ₃ + 3% vol ZrO ₂	4,024	61,49	0,54
Al ₂ O ₃ + 5% vol ZrO ₂	4,048	62,34	0,45

Os valores obtidos de densidades encontram-se dentre os normalmente utilizados na confecção de corpos de prova de alumina. Observa-se que os valores de densidade a verde de todas as amostras são praticamente iguais, dentro das faixas de desvios das medidas, o que é importante para a análise comparativa dos resultados de sinterização.

4.2.2 Densidade aparente após sinterização

Nos gráficos das Figuras 4.2 a 4.5 são apresentados os resultados de DA em porcentagem da DT em função da temperatura de patamar de sinterização nas diferentes taxas de aquecimento constante (TAC) utilizadas.

Observa-se que, independente da taxa de aquecimento, a presença de inclusões de zircônia eleva a temperatura em que ocorre densificação. Até a temperatura de 1100°C, os valores de densidade das diferentes composições são próximos entre si e próximos à densidade a verde das amostras. A 1200°C, a densidade aparente da alumina sem inclusão é superior à dos compósitos que, mesmo após uma hora de patamar nessa temperatura, não apresentam ainda qualquer aumento de densidade.

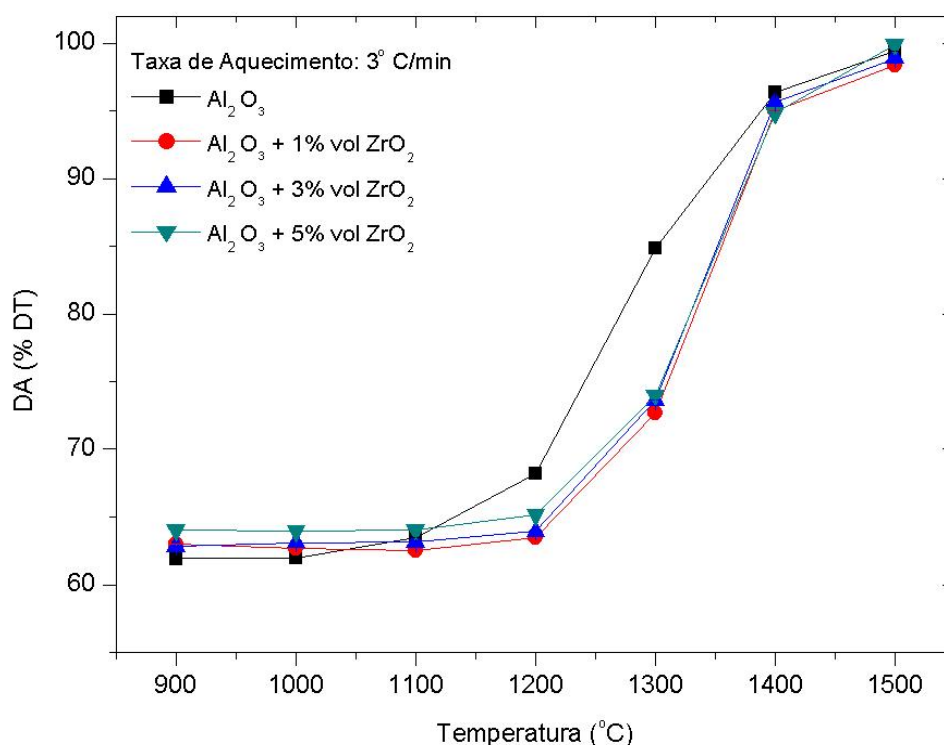


Figura 4.2 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

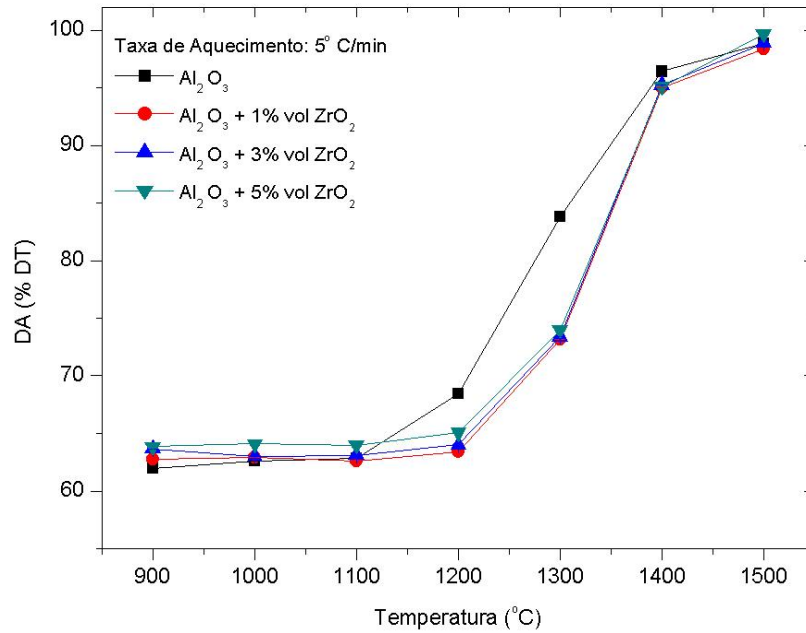


Figura 4.3 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 5°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

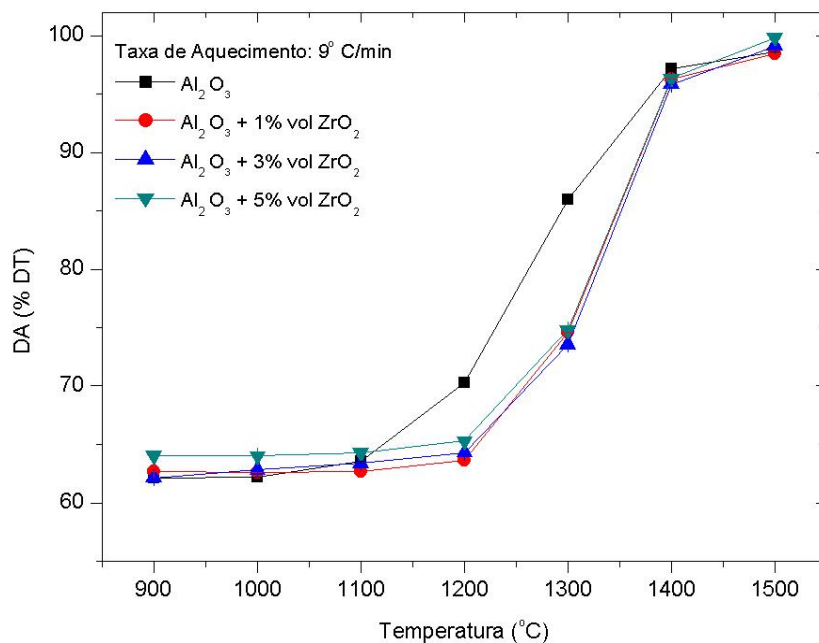


Figura 4.4 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 9°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

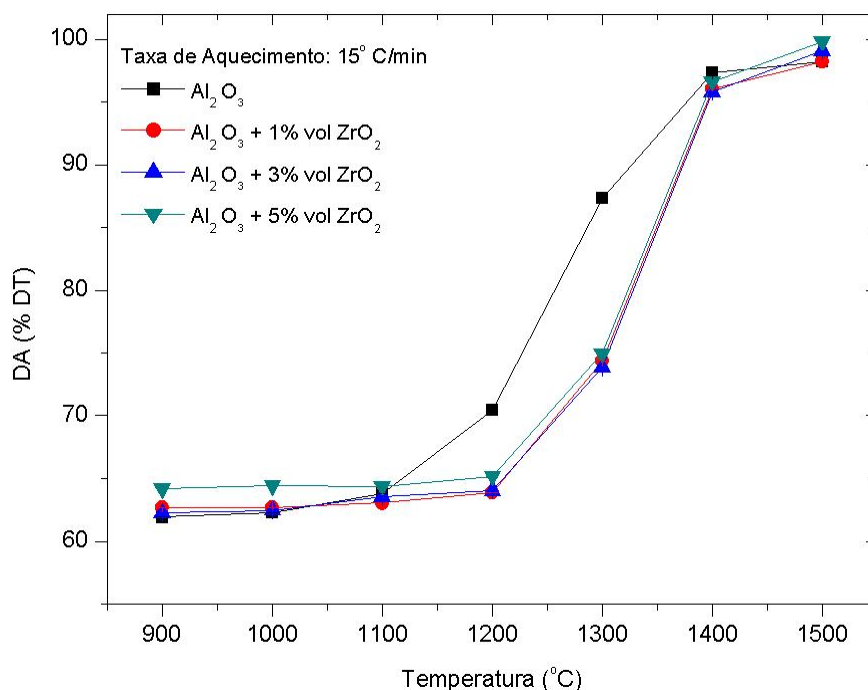


Figura 4.5 – Densidade aparente em função da temperatura para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia sinterizadas com TAC de 15°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

Tem-se a elevação da ordem de 100°C da temperatura de início da densificação como efeito da presença das inclusões nanométricas de zircônia. É então confirmado o fato já observado em trabalhos anteriores [10, 11], e mencionado no Capítulo 1. Observando-se ainda que esse efeito é o mesmo para as amostras com apenas 1% de inclusões e para as amostras com 3 e 5% de inclusões.

Os valores da densidade após sinterização voltam a coincidir, para todas as composições para as temperaturas de 1400 e 1500°C, indicando pouco efeito da adição de inclusões sobre a densidade aparente máxima.

Nos gráficos das Figuras 4.6 a 4.9 são apresentadas as densidades aparentes em relação à densidade teórica de cada composição em diferentes taxas de aquecimento na sinterização. De uma maneira geral, pode-se afirmar que é pequeno o efeito da variação da taxa de aquecimento sobre a densificação das diferentes composições.

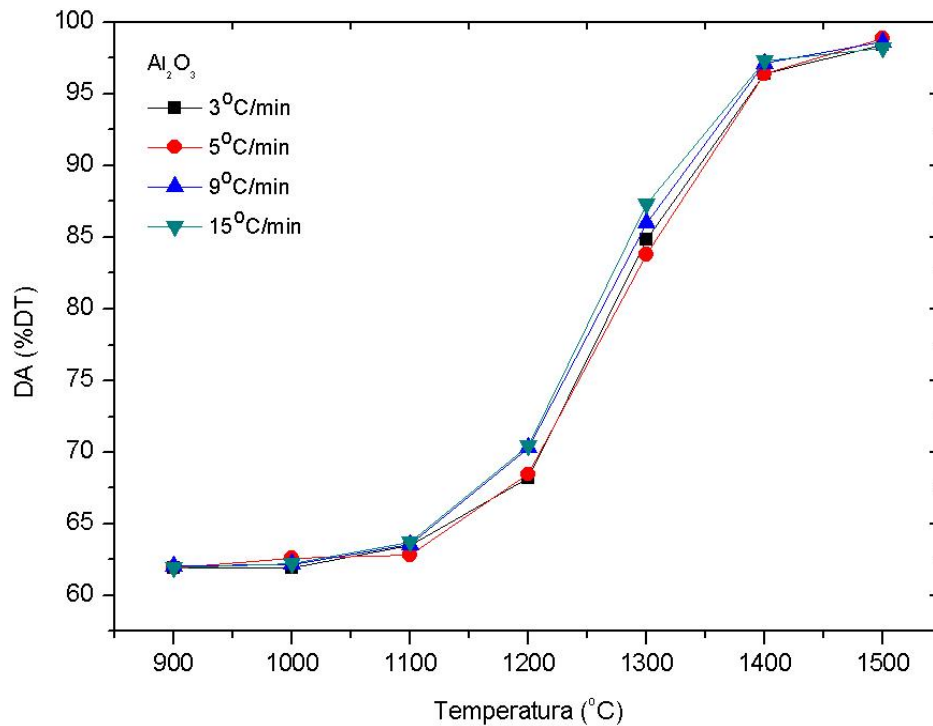


Figura 4.6 – Densidade aparente da alumina em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC.

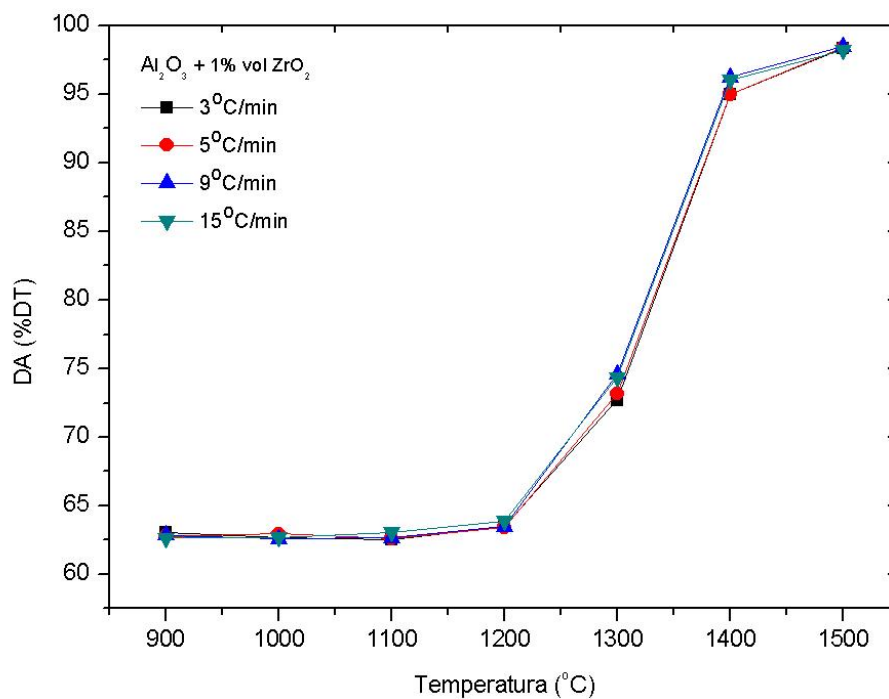


Figura 4.7 – Densidade aparente da alumina com 1% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC.

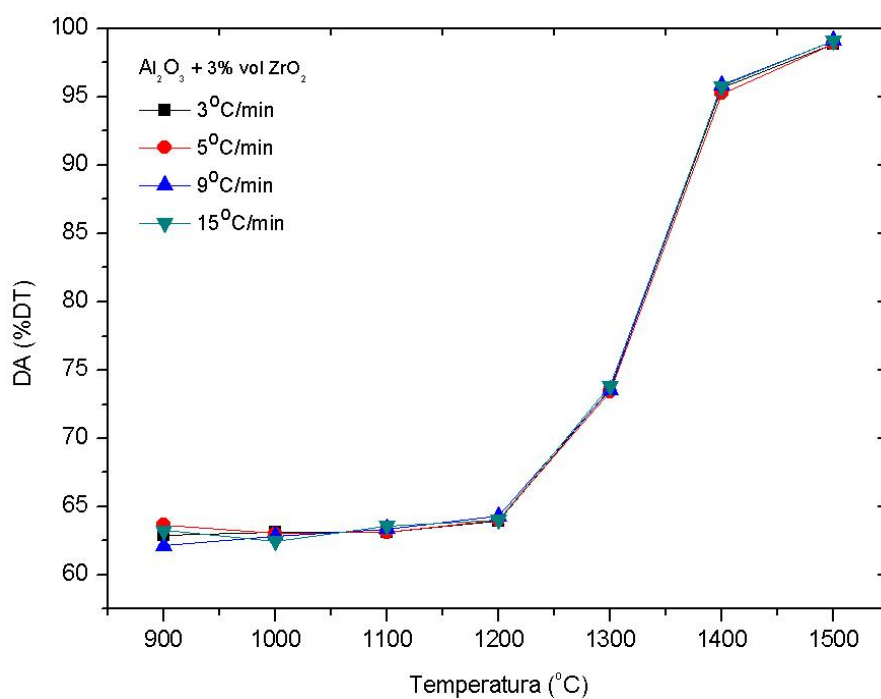


Figura 4.8 – Densidade aparente da alumina com 3% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC.

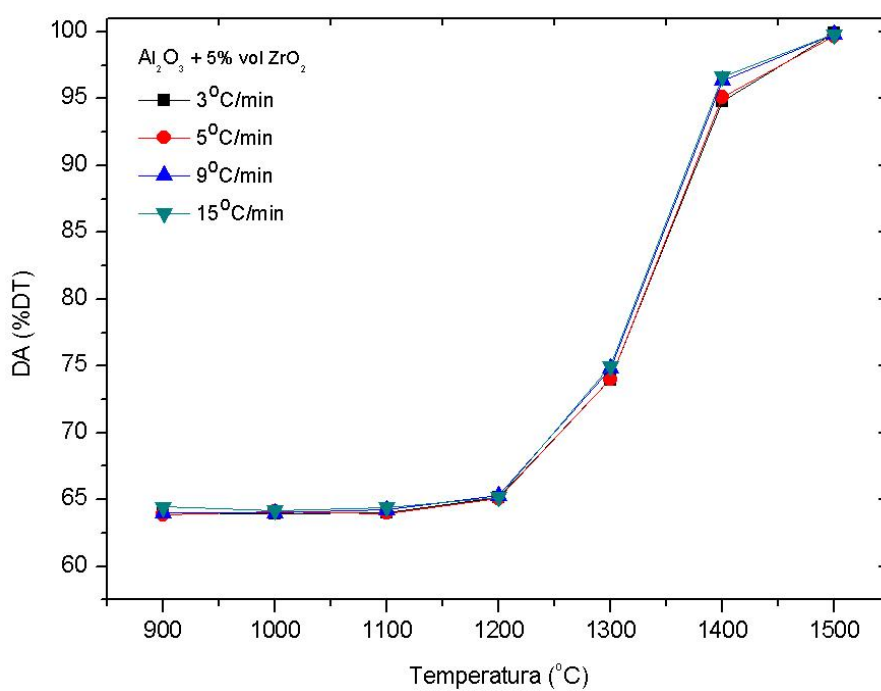


Figura 4.9 – Densidade aparente da alumina com 5% em volume de zircônia em função da temperatura máxima de sinterização para diferentes TAC.

4.2.3 Variação da área superficial específica (ASE) com a temperatura e taxa de aquecimento

Ao analisar os gráficos da Figura 4.10 (a) e (b) a seguir, verifica-se a redução da ASE das amostras com o aumento da temperatura devido ao aumento da densidade. Como visto na seção 4.2.1, a temperatura para o início da retração linear das amostras de alumina contendo inclusões de zircônia é superior à da alumina sem inclusão, ou seja, a densificação ocorre em temperaturas mais elevadas. Este efeito da presença de inclusões também é observado nos resultados de ASE, já que o aumento da porcentagem em volume de zircônia presente promove o aumento da área superficial, uma decorrência do maior teor de zircônia presente.

Ao comparar as taxas de aquecimento de 3 e 15°C/min na Figura 4.10, os valores de ASE mostram-se maiores para essa última que mostraram valores maiores de taxa de densificação para taxas de aquecimento maiores.

4.3 Resultados de dilatometria

Como descrito a seção 3.6, a sinterização das amostras foi realizada em dilatômetro que permite o registro contínuo da variação linear de dimensão das amostras com o tempo e com a temperatura. A partir desses resultados, foi possível a análise da cinética de sinterização.

Nas Figuras 4.11 a 4.14, são apresentados os resultados de dilatometria registrados para as diferentes taxas de aquecimento, nos ensaios de sinterização realizados até a temperatura máxima de 1500°C, para as diferentes amostras. Esses resultados de dilatometria são apresentados na forma da taxa de retração linear em função da temperatura.

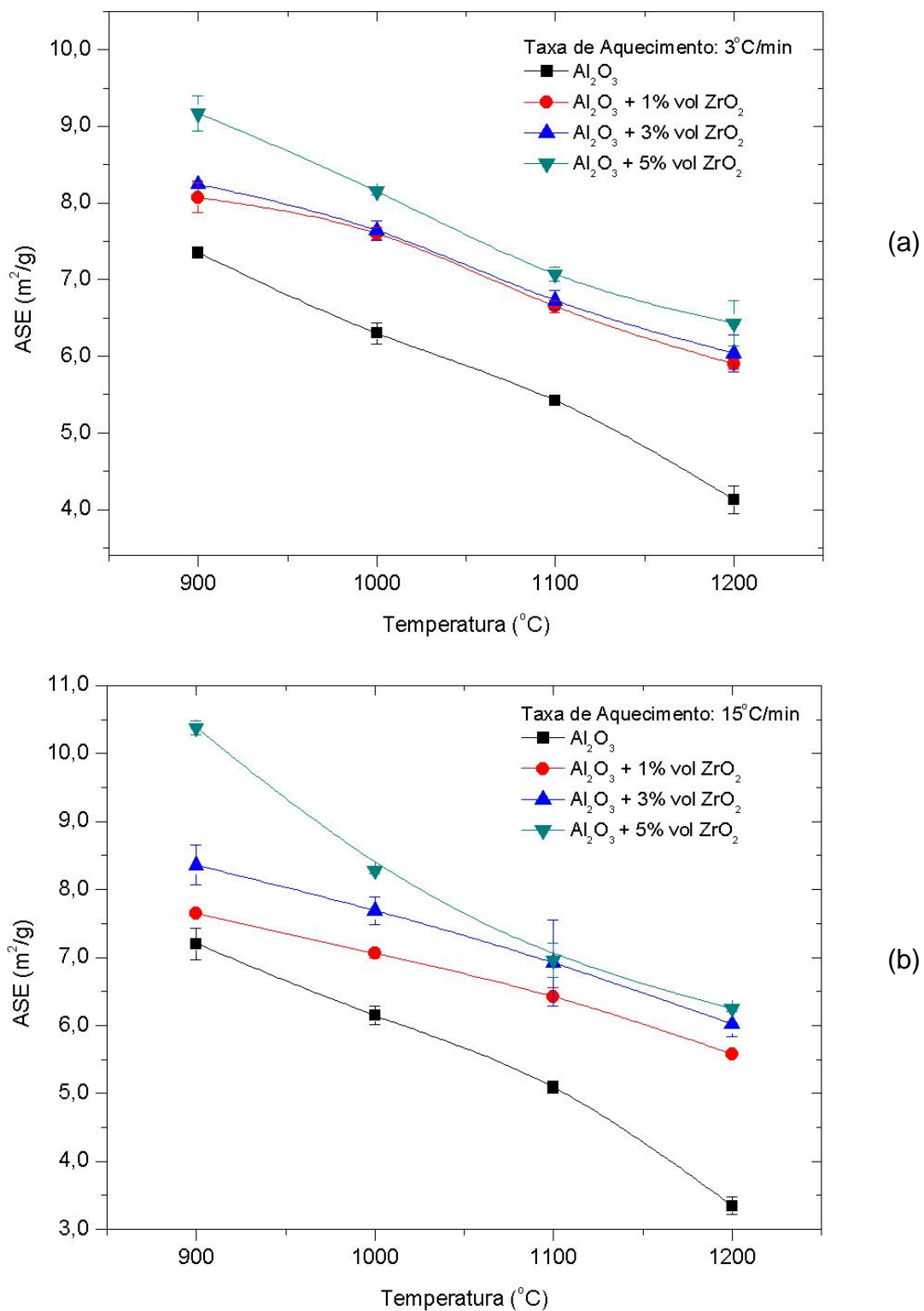


Figura 4.10 – Área superficial específica em função da temperatura da alumina e alumina com 1, 3 e 5% vol ZrO_2 para TAC de (a) 3°C/min e (b) 15°C/min

Observa-se que a taxa de retração máxima é deslocada para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento. Também é possível observar que a faixa de temperatura definida entre o início da retração até a retração máxima é maior para a maior taxa de aquecimento, sendo reduzida conforme a taxa de aquecimento aumenta. Esses efeitos são intrínsecos das condições transientes de temperatura de um ensaio dinâmico como o realizado, de elevação constante da temperatura com o tempo. Ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a diferença entre a temperatura média no interior da amostra em relação à temperatura medida.

Ao comparar as curvas de taxa de retração linear versus a temperatura de todas as amostras sob a condição de TAC de 3°C/min (Figura 4.15), é possível observar o efeito da presença da zircônia na alumina, pois apenas 1% em volume é suficiente para o retardamento do início da retração linear. O mesmo comportamento é observado em todas as taxas de aquecimento utilizadas.

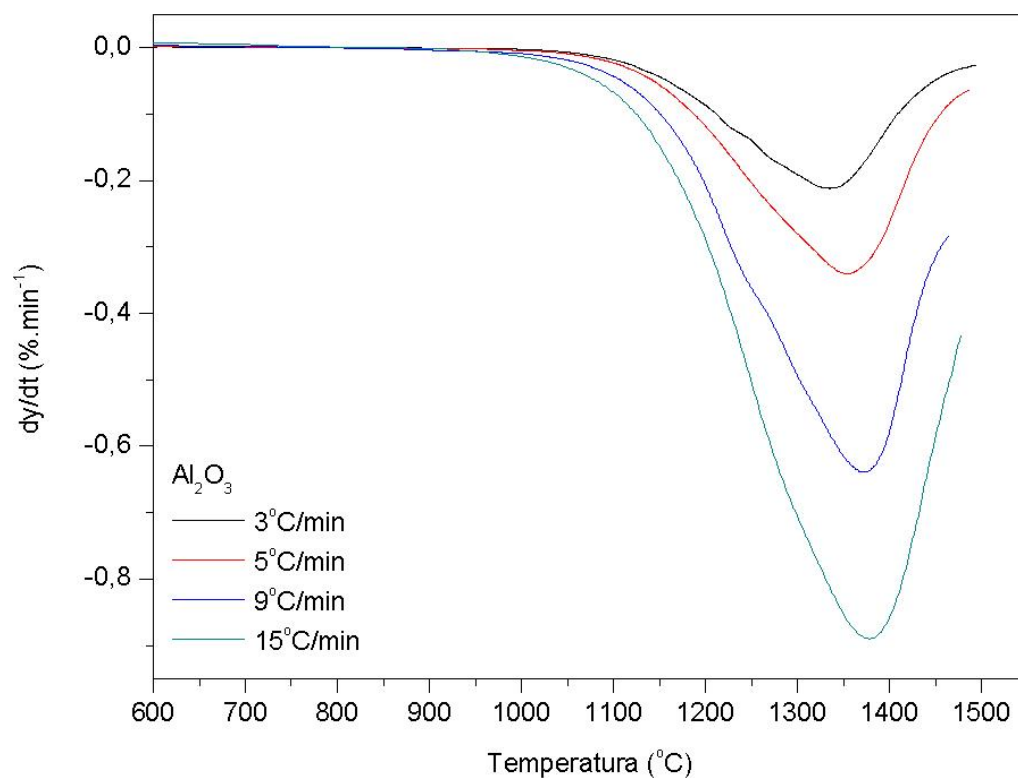


Figura 4.11 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina sem inclusões.

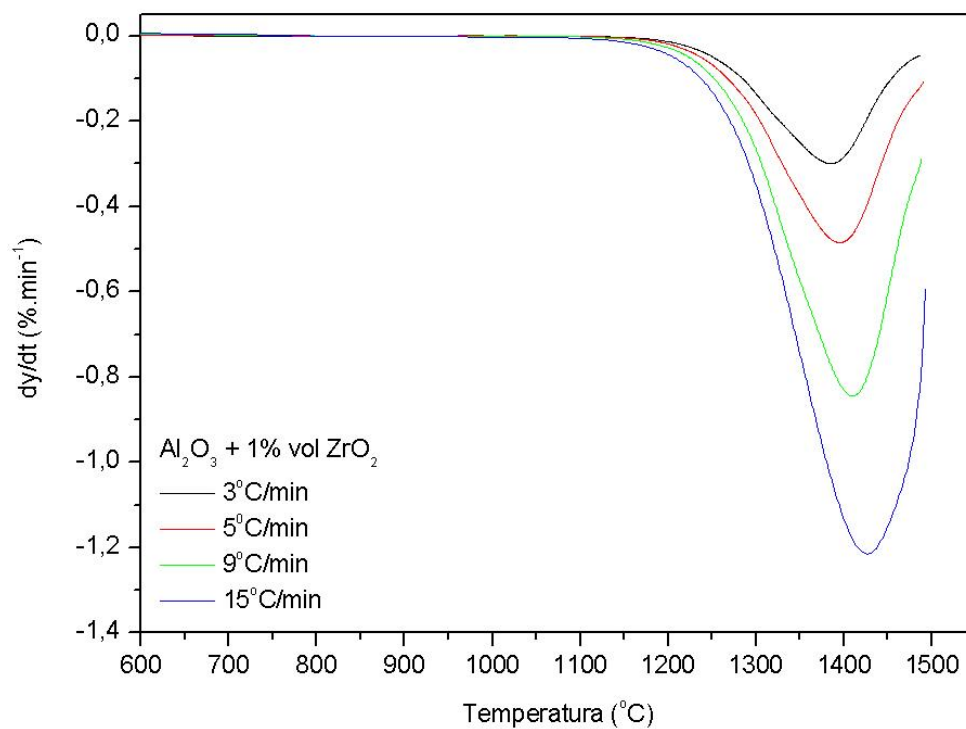


Figura 4.12 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 1% volume ZrO_2 .

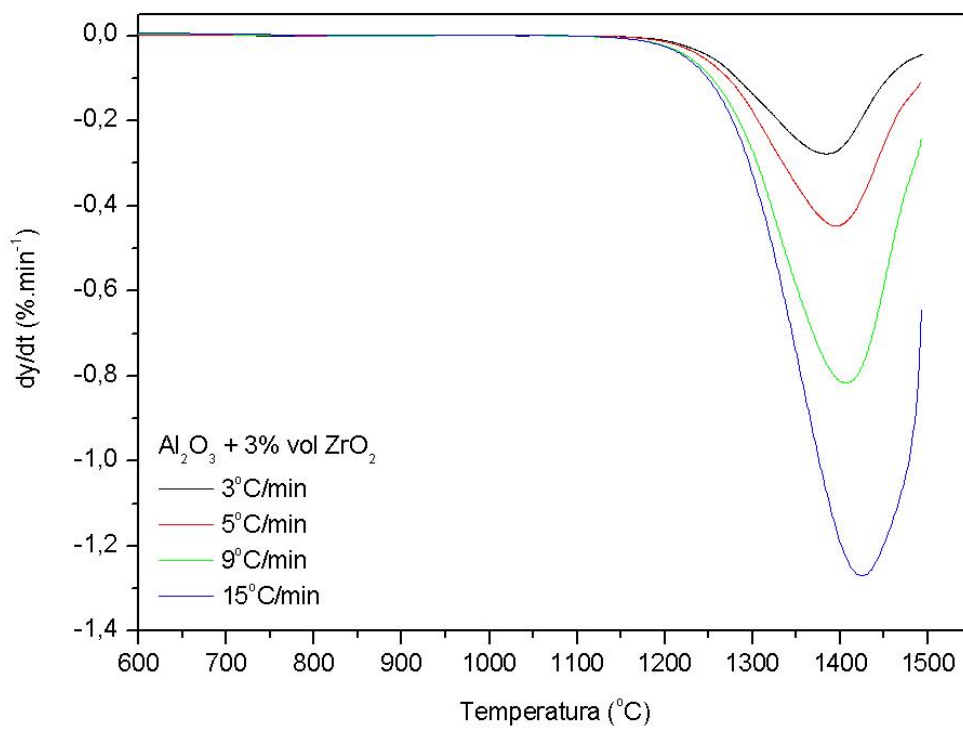


Figura 4.13 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 3% volume ZrO_2 .

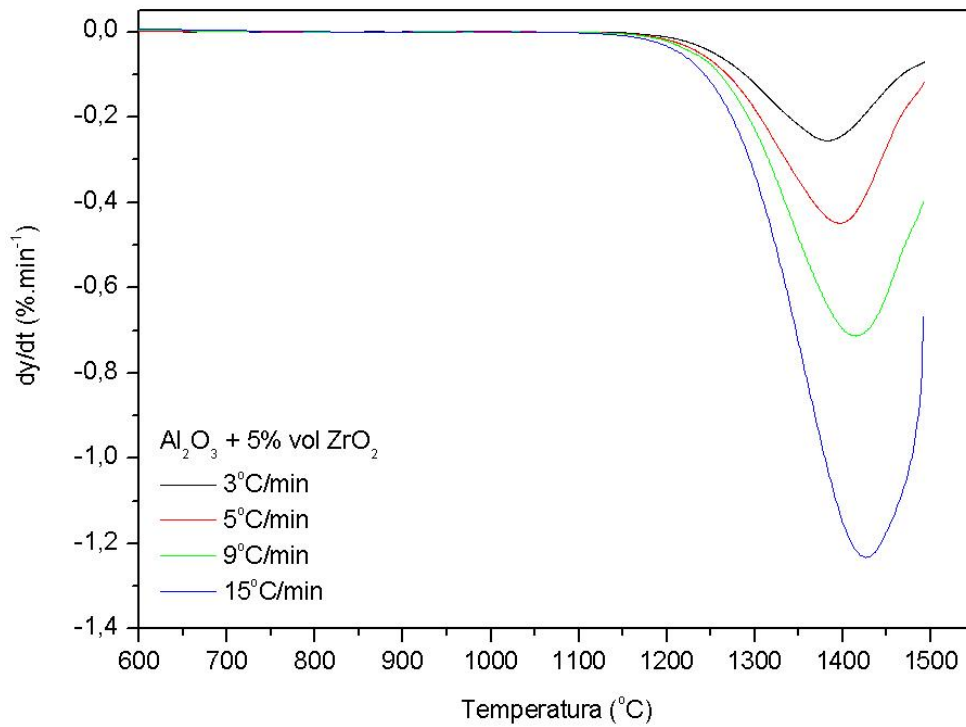


Figura 4.14 – Taxa de retração linear versus temperatura em diferentes TAC para alumina com 5% volume ZrO_2 .

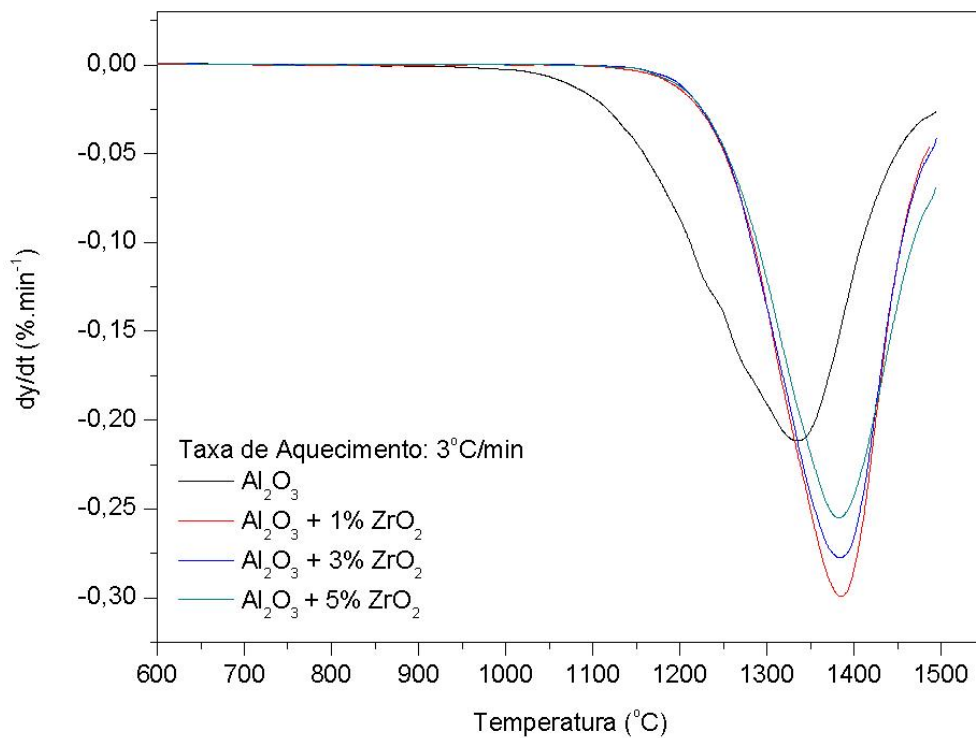


Figura 4.15 – Taxa de retração linear versus temperatura para todas as amostras sob TAC de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.4 Caracterização microestrutural

A Figura 4.16 apresenta micrografias das superfícies de fratura de amostras de alumina sinterizada entre 900 e 1300°C com TAC de 3°C/min.

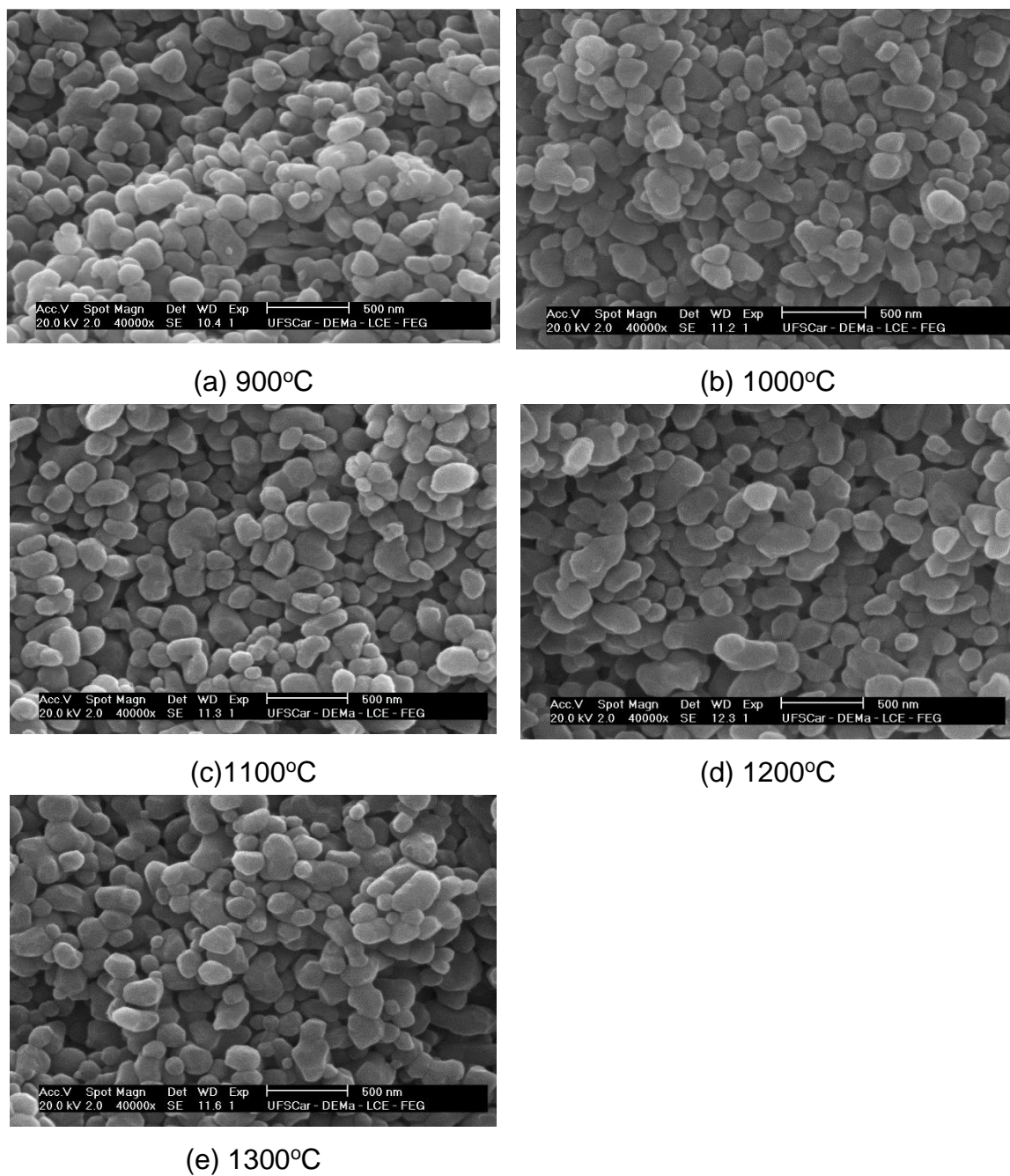


Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min.

Como descrito na seção 3.7.2.1, foi realizada a micrografia da superfície de fratura devido à alta porosidade das amostras. No caso das amostras sinterizadas a 1400 e 1500°C, a preparação ocorreu com polimento, sendo que as micrografias correspondentes se encontram na Figura 4.17.

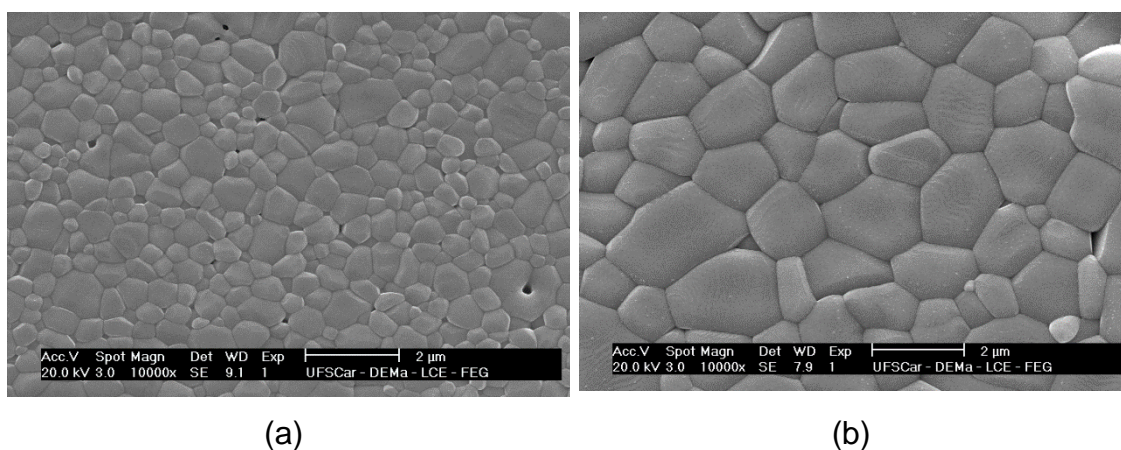


Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da superfície polida das amostras de alumina sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C.

Pode-se observar na Figura 4.16 (c), na temperatura de 1100°C já é possível identificar a formação de pescoços entre as partículas, o que é confirmado pelo gráfico da Figura 4.11, pois nesta temperatura teve início a densificação da amostra. A 1300°C pode ser observado o crescimento grão, que se intensifica a partir de 1400 até 1500°C.

As curvas de distribuição de tamanho de grãos referente à alumina sinterizada com taxa de aquecimento constante de 3°C/min são apresentadas na Figura 4.18. As curvas são obtidas como descrito na seção 3.7.2.2.

A Figura 4.18 mostra que o tamanho de grão não se modifica até atingir a temperatura de 1200°C, sendo que a distribuição de tamanhos é mais estreita em temperaturas menores. O tamanho médio de grão e o correspondente desvio padrão são apresentados na Figura 4.19.

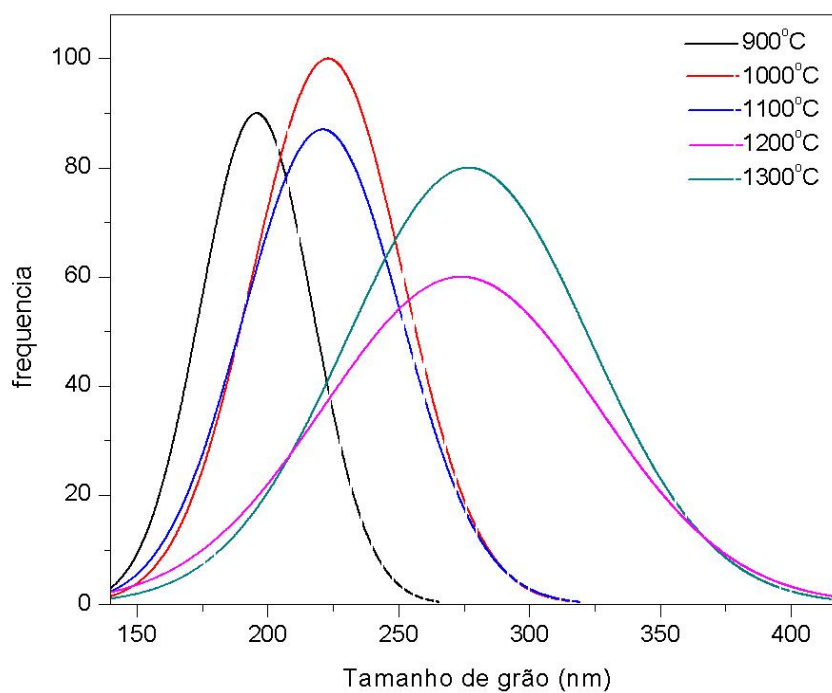


Figura 4.18 – Distribuição de tamanho de grãos para amostras de alumina sinterizada sob TAC de 3°C/min em diferentes temperaturas.

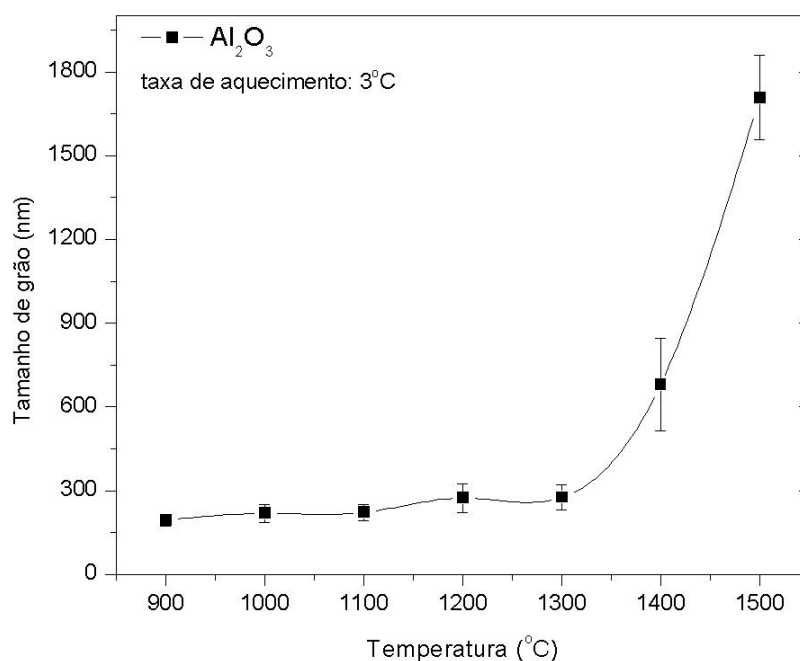


Figura 4.19 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para a amostra de alumina sinterizada sob TAC de 3°C/min.

A Figura 4.20 apresenta micrografias de superfície de fratura de amostras de alumina com 1% vol de zircônia sinterizada entre 900 e 1300°C com taxa de aquecimento constante de 3°C/min.

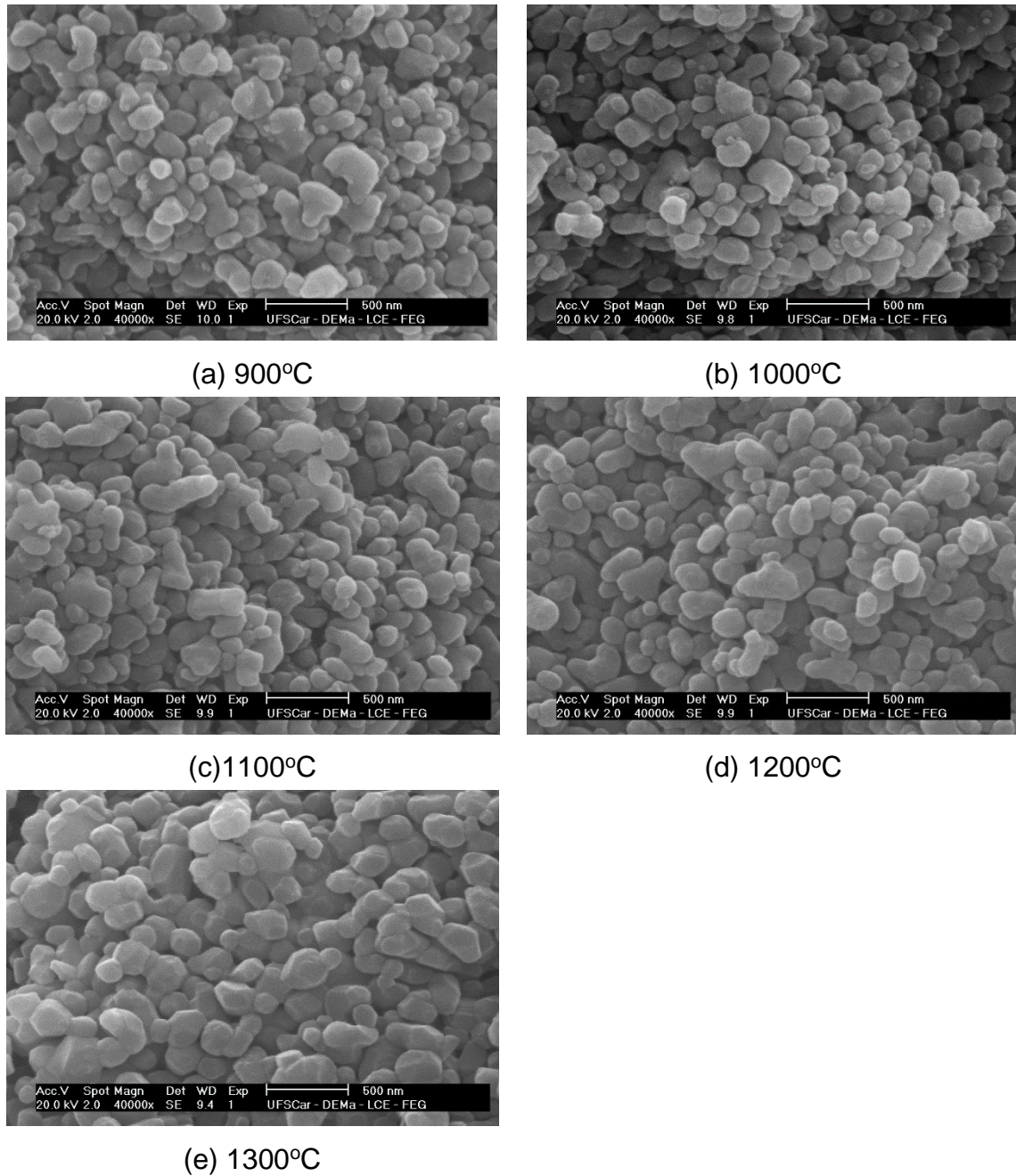


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 1% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min.

Da mesma forma como ocorreu com a alumina sem inclusão, na temperatura de 1400°C ocorreu o maior crescimento de grão para as amostras com zircônia (Figura 4.21). O mesmo ocorreu para as amostras com 3 e 5% volume de zircônia (Figura 4.22 e 23)

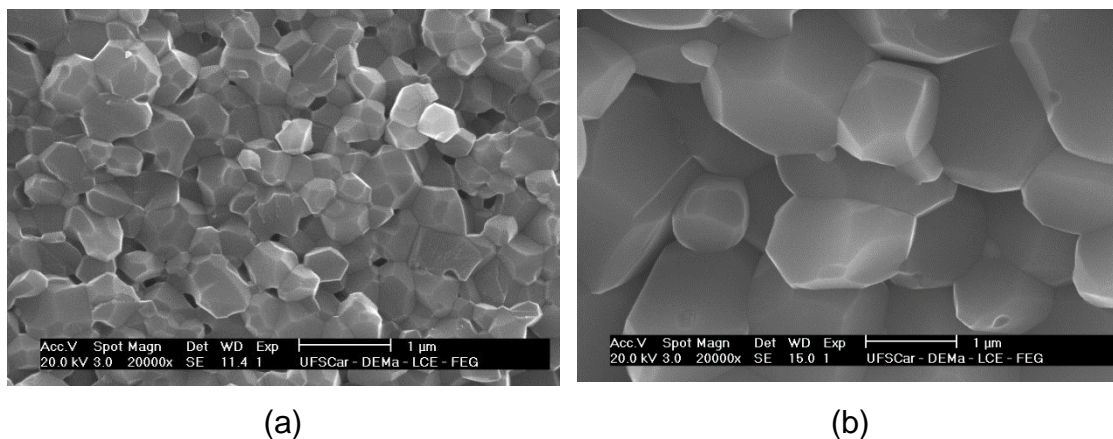


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 1% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C.

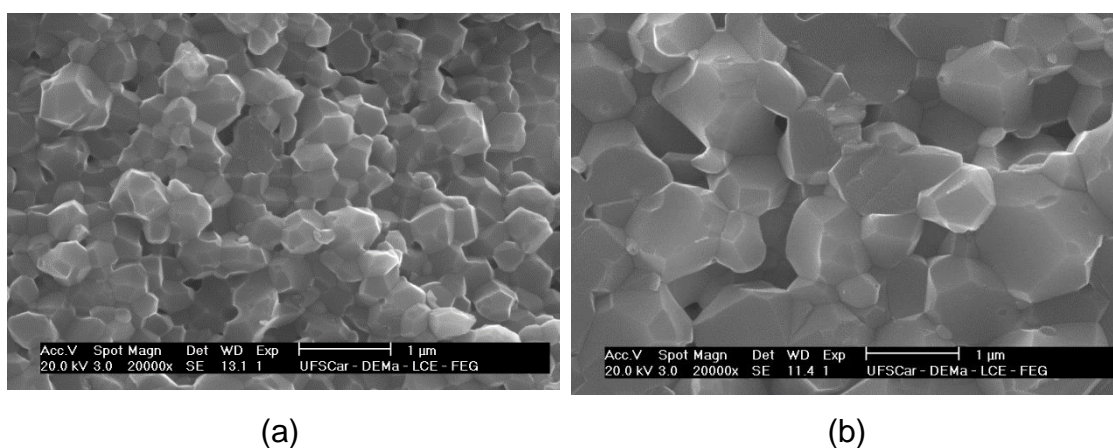


Figura 4.22 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 3% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C.

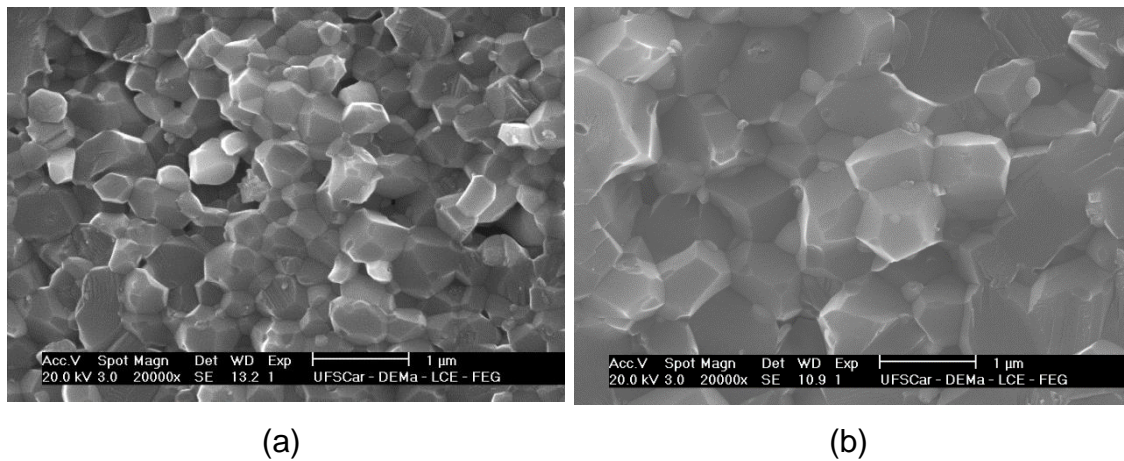


Figura 4.23 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de alumina com 5% volume de zircônia sinterizadas a 3°C/min e temperatura de (a) 1400°C e (b) 1500°C.

Para avaliar o efeito da presença da inclusão de zircônia nanométrica no crescimento de grão, foi elaborado gráfico da Figura 4.24.

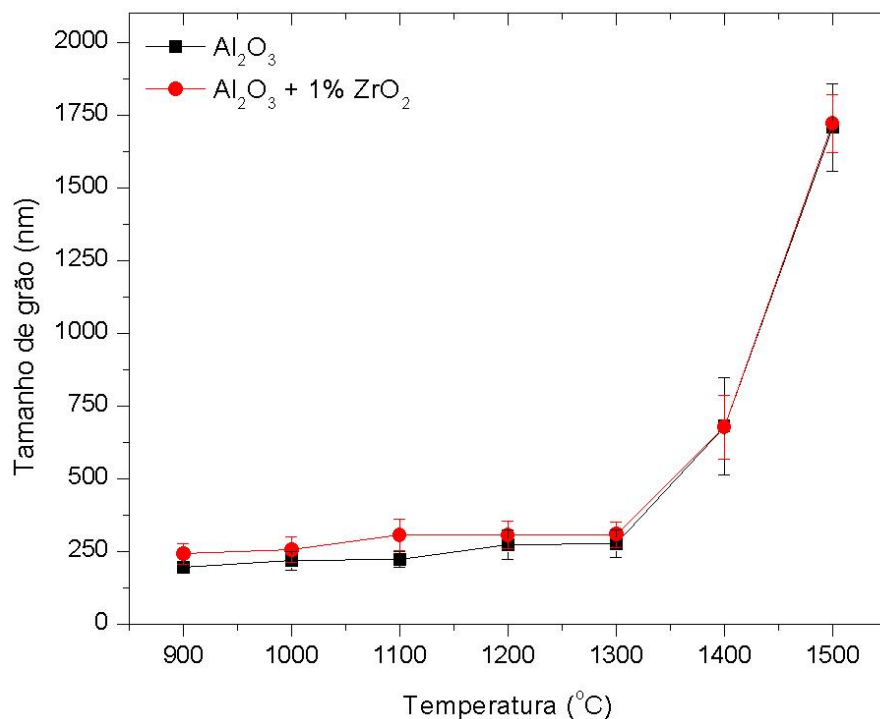
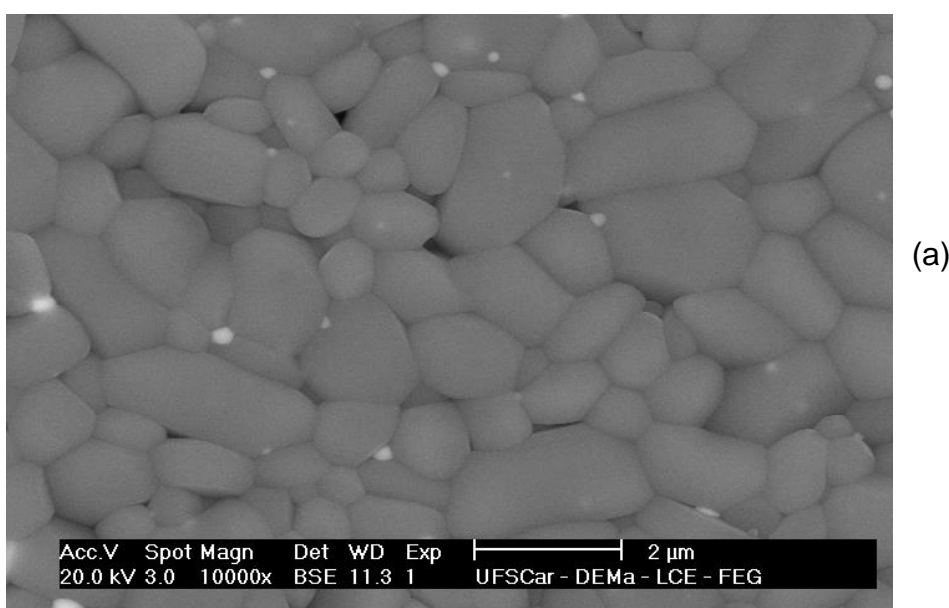


Figura 4.24 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para amostras de alumina e alumina com 1% volume de zircônia sinterizadas sob TAC de 3°C/min.

A partir da avaliação da microestrutura, percebe-se que a área superficial das amostras de alumina com zircônia é maior devido à ação da zircônia na microestrutura em retardar o início da densificação, o que pode ser observado a partir das micrografias e das curvas de tamanho de grão, em particular nas temperaturas mais baixas que compõem o estágio inicial de sinterização.

Ao comparar as micrografias das amostras de alumina com diferentes proporções de zircônia, percebe-se que o tamanho de grão na temperatura máxima de sinterização de 1500°C e taxa de aquecimento de 3°C/min foi maior para a amostra de 1% volume zircônia em comparação com as outras duas amostras.

A Figura. 4.25 (a), (b) e (c) apresenta micrografias de amostras de alumina contendo 1, 3 e 5% volume de inclusões de zircônia. É possível observar o efeito da presença das inclusões de zircônia no crescimento de grãos da matriz de alumina, pois mesmo em pequenas quantidades, como 1% volume, ocorre sua ação. Esse resultado confirma o efeito de ancoramento (“pinning”) nos contornos de grãos da alumina gerado pela presença de grãos nanométricos de zircônia na matriz de alumina [11]. Nota-se que o aumento da quantidade de inclusões presentes na matriz de alumina não provocou a redução significativa no tamanho de grãos da matriz.



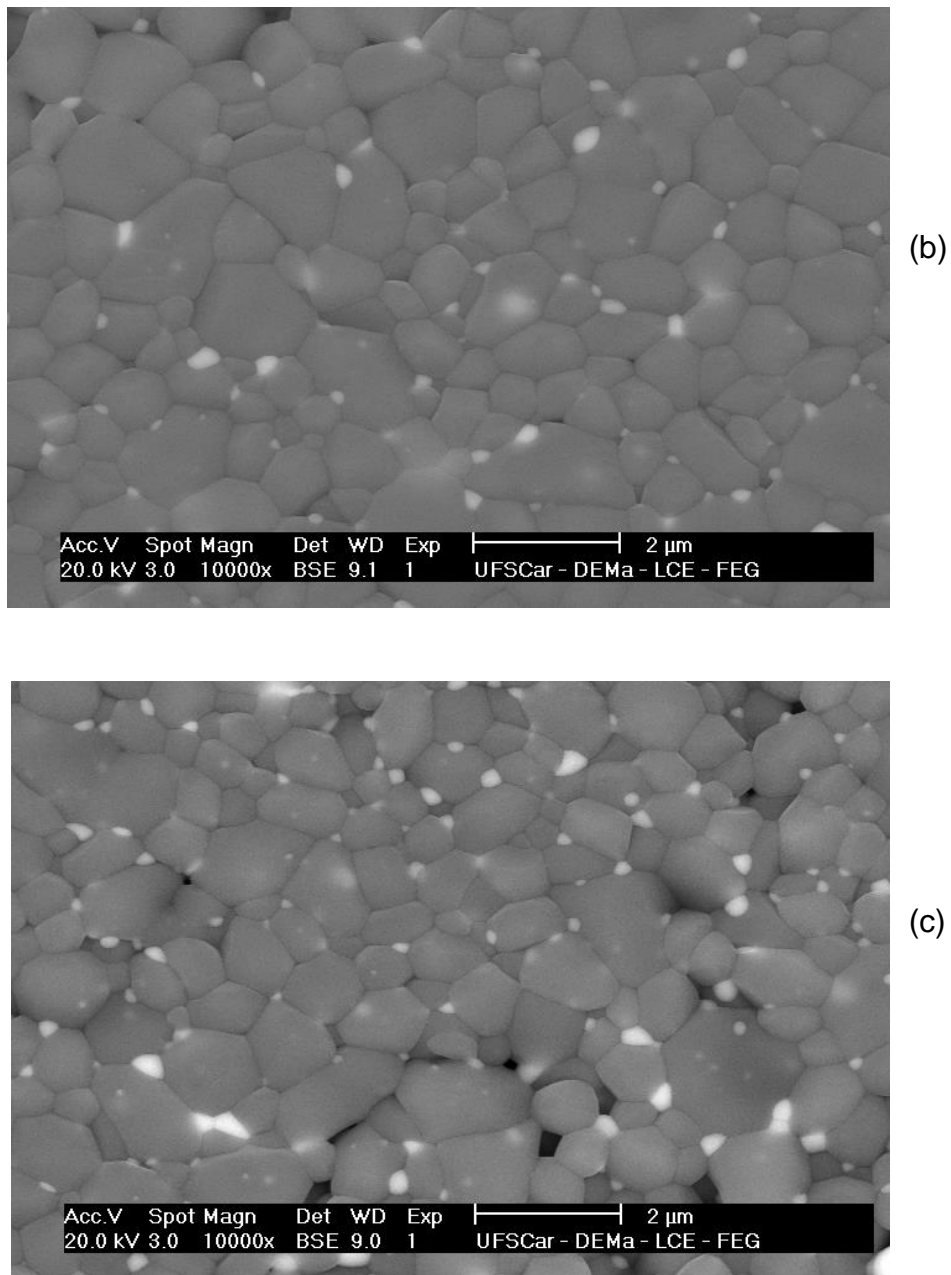


Figura 4.25 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de alumina contendo (a) 1%, (b) 3% e (c) 5% em volume de zircônia obtidas na temperatura máxima de 1500°C e TAC de 3°C/min.

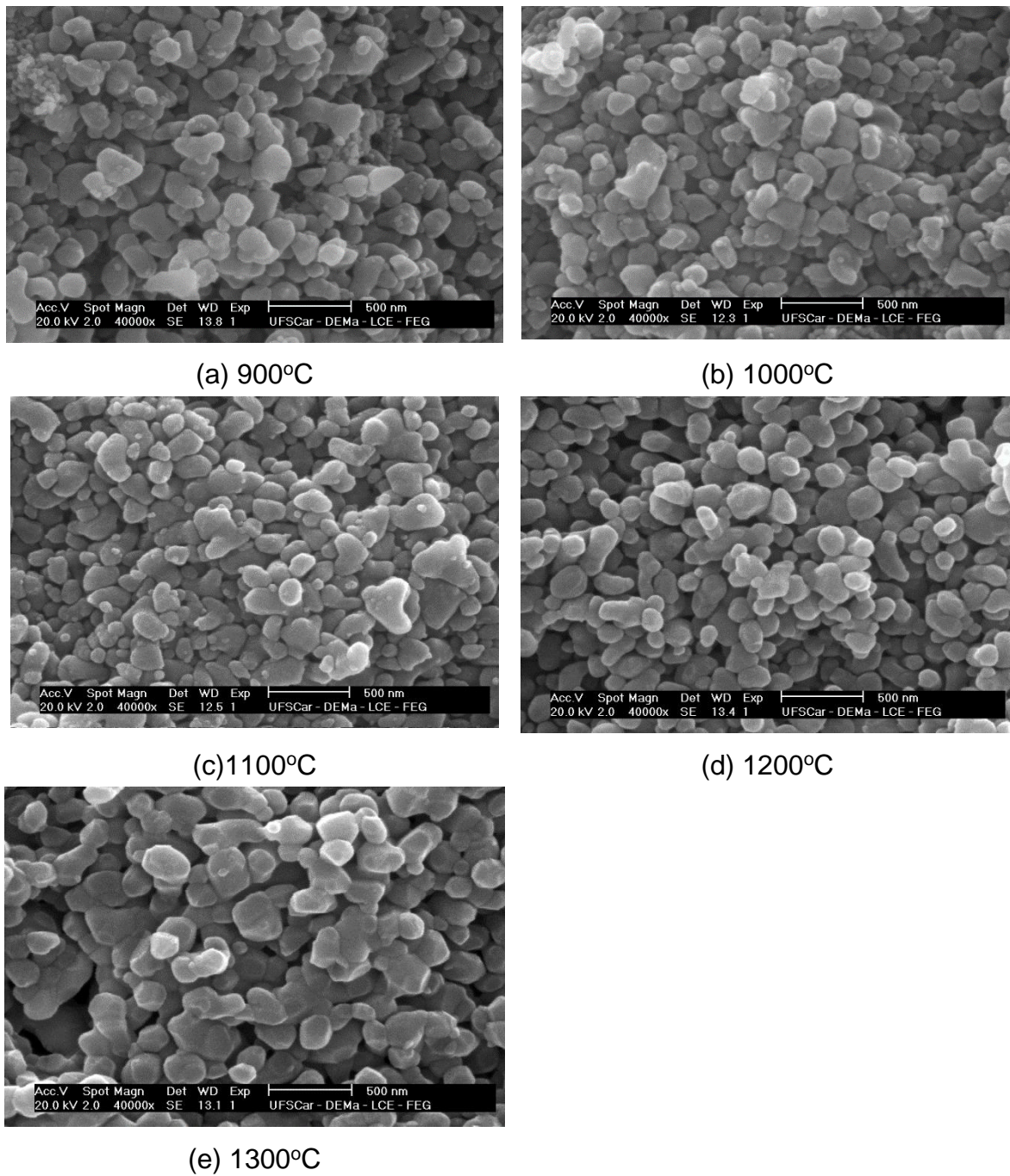


Figura 4.26 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 3% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

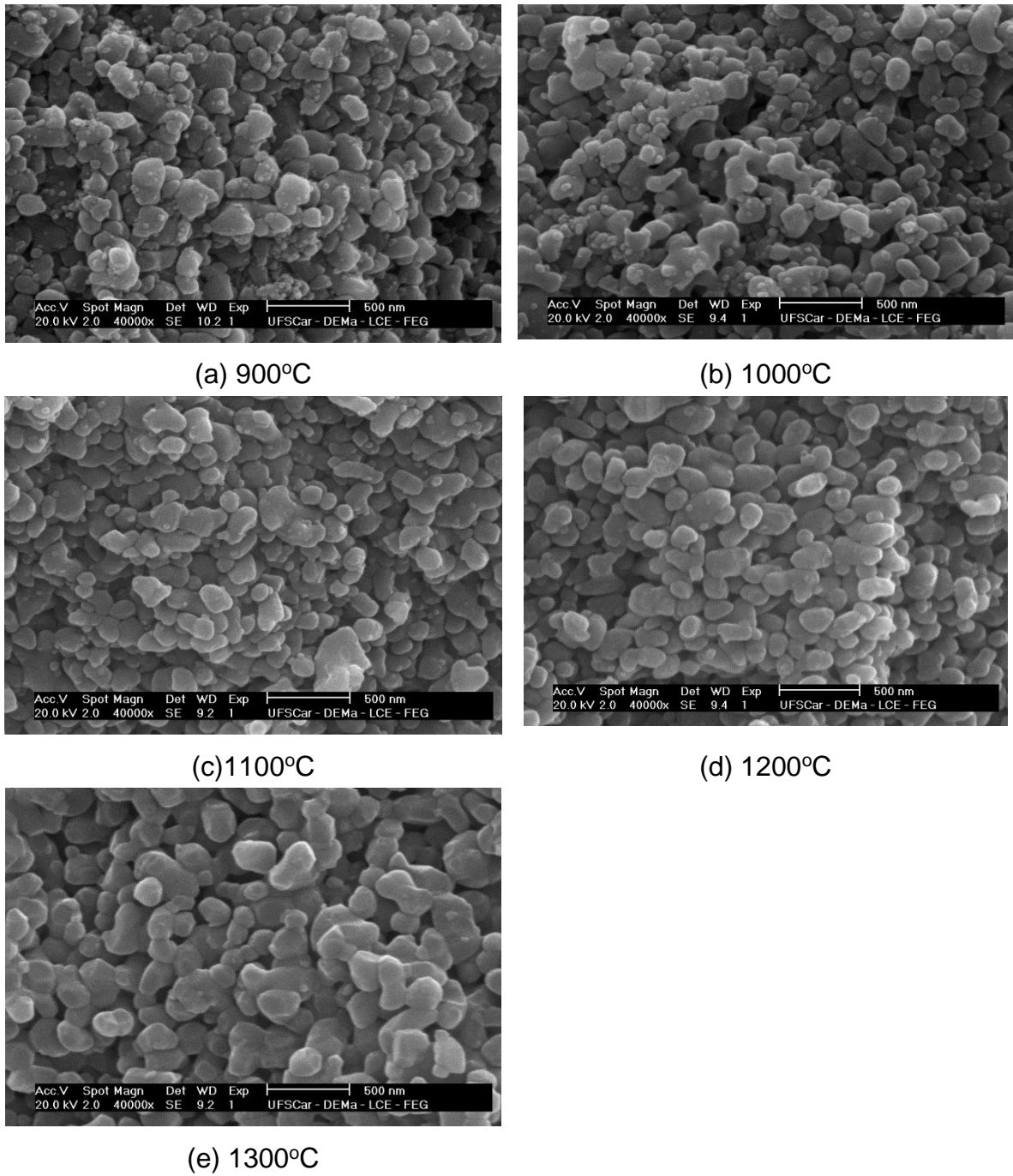


Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da amostra de alumina com 5% vol de zircônia sinterizada a diferentes temperaturas com TAC de 3°C/min e 1 hora de patamar na temperatura máxima de sinterização.

4.5 Correlação entre retração linear e densidade das amostras

Como apresentado na seção 2.3, a cinética de sinterização pode ser caracterizada, em termos de energia de ativação para a sinterização e dos parâmetros característicos dos mecanismos de sinterização atuantes no processo, por meio dos dados de ensaios dinâmicos de densificação obtidos pelos ensaios de dilatométrica. Na seção 2.4 e 3.8 discutiu-se a teoria e a aplicação, respectivamente, dos modelos analíticos utilizados na determinação da energia de ativação e mecanismo atuante na sinterização para as diferentes amostras.

Como na análise realizada os dados obtidos em diferentes taxas de aquecimento são tratados em conjunto, o parâmetro mais indicado para correlacioná-los é a densidade relativa obtida a partir da retração linear, que no caso do uso dos modelos analíticos sob TAC é um fator a ser considerado.

Foram utilizadas as equações 3.12 e 3.13 para a partir dos resultados de retração linear calcular as densidades das amostras em um determinado tempo. A Tabela 4.2 apresenta a comparação entre os resultados obtidos a partir das equações 3.12 e 3.13.

Tabela 4.2 – Comparação entre densidades relativas obtidas pelas equações 3.12 e 3.13 para alumina sinterizada sob taxa de aquecimento de 3°C/min e temperatura máxima de 1500°C.

Retração (%)	Densidade Equação 3.12 (%) [*]	Densidade Equação 3.13 (%) [*]	Diferença (%)
0,5	62,98	63,00	0,03
1,5	64,92	65,00	0,12
3,5	69,02	69,20	0,26
5,0	72,40	72,68	0,38
6,5	75,89	76,27	0,50
9,0	82,34	82,93	0,72
14,3	98,79	99,99	1,21

^{*} Em relação à densidade real apresentada na Tabela 4.1.

É possível observar a partir dos dados da Tabela 4.2 que a diferença entre os valores de densidade obtidos pelas duas equações é pequena para os valores menores de retração linear, mas se acentuam à medida que os valores de retração aumentam. A diferença encontrada pode ser atribuída ao fato de haver aplicado dimensões finais das amostras ensaiadas em dilatômetro. O valor da densidade aparente obtida pelo método de Arquimedes é de $99,45\% \pm 0,01$ para a amostra de alumina, valor próximo daqueles obtidos a partir da equação 3.12.

Tabela 4.3 – Comparação entre densidades relativas obtidas pelas equações 3.12 e 3.13 para alumina com 1% vol zircônia sinterizada sob taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura máxima de 1500°C .

Retração (%)	Densidade Equação 3.12 (%) [*]	Densidade Equação 3.13 (%) [*]	Diferença (%)
0,5	62,74	62,75	0,02
1,5	64,67	64,69	0,03
3,5	68,77	68,80	0,04
5,0	72,14	72,20	0,08
6,5	75,64	75,71	0,09
9,0	82,04	82,15	0,13
14,3	98,28	98,51	0,23

^{*} Em relação à densidade real apresentada na Tabela 4.1.

Os valores de densidades apresentadas na Tabela 4.3 apresentam comportamento semelhante aos da Tabela 4.2, com pequena variação da densidade obtida a partir das duas equações. O valor da densidade aparente obtida pelo método de Arquimedes é de $98,37\% \pm 0,01$ para a amostra de alumina com 1% volume de zircônia está na mesma faixa dos calculados.

A partir dos dados das Tabelas 4.2 e 4.3, a equação 3.13 será utilizada na realização dos cálculos para a aplicação dos métodos analíticos, pois é o que mais se aproxima dos valores obtidos experimentalmente para as amostras de alumina com e sem inclusões de zircônia.

4.6 Determinação do estágio inicial de sinterização para aplicação de modelo analítico

A determinação da temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração é relevante na definição do estágio inicial de sinterização, pois de acordo com o trabalho de Lange [78], em temperaturas abaixo da temperatura de máxima retração linear, a cinética de sinterização é dominada por mecanismos densificantes e acima dela prevalecem mecanismos não densificantes, tais como crescimento de grão. Delimitar o primeiro estágio de sinterização, em que se assume ser desprezível o crescimento de grãos, é uma condição necessária para a aplicação dos modelos analíticos.

Com base neste critério, o limite do estágio inicial de sinterização é a temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração linear. Nas Tabelas 4.4 a 4.7 estão os resultados de retração linear das amostras na máxima taxa de retração sob as diferentes TAC utilizadas. Os valores de retração variam entre 7,5 e 9%. Como objetivo do trabalho foi avaliar o papel da zircônia no retardamento do início da retração linear, é mais interessante utilizar valores menores de retração como parâmetro nos cálculos da energia de ativação. Além disso, é importante lembrar que a teoria de sinterização que a divide em três estágios – inicial, intermediário e final – faz várias simplificações que podem não corresponder com o que ocorre em cada estágio na prática [25, 26], ou seja, mais de um processo pode ocorrer simultaneamente.

Tabela 4.4 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina sem inclusões

Taxa (°C.min ⁻¹)	Taxa máxima de retração linear (%.min ⁻¹)	Temperatura da máxima taxa de retração (°C)	Retração linear a máxima taxa de retração (%)
3	0,21	1335	8,90
5	0,34	1353	8,95
9	0,63	1371	9,00
15	0,89	1378	9,02

Tabela 4.5 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina com 1% volume de zircônia.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Taxa máxima de retração linear (%.min ⁻¹)	Temperatura da máxima taxa de retração (°C)	Retração linear a máxima taxa de retração (%)
3	0,30	1384	8,41
5	0,48	1395	8,45
9	0,84	1410	8,54
15	1,21	1426	8,60

Tabela 4.6 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina com 3% em volume de zircônia.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Taxa máxima de retração linear (%.min ⁻¹)	Temperatura da máxima taxa de retração (°C)	Retração linear a máxima taxa de retração (%)
3	0,27	1384	8,00
5	0,44	1395	7,80
9	0,81	1405	8,00
15	1,27	1425	8,00

Tabela 4.7 – Dados obtidos por dilatometria para a sinterização das amostras de alumina com 5% em volume de zircônia.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Taxa máxima de retração linear (%.min ⁻¹)	Temperatura da máxima taxa de retração (°C)	Retração linear a máxima taxa de retração (%)
3	0,25	1382	7,26
5	0,44	1396	7,53
9	0,71	1414	8,04
15	1,23	1426	8,12

Tomando-se as curvas de retração linear com a temperatura das amostras, pode-se então determinar a temperatura de início da retração linear e

avaliar, comparativamente, qual a faixa de trabalho para aplicação dos modelos analíticos.

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados de retração linear para as amostras nas diferentes taxas de aquecimento. Após comparar os valores de retração, pode-se concluir que a taxa de aquecimento não alterou significativamente, para uma mesma amostra, os valores finais de retração linear.

Tabela 4.8 – Resultados de retração linear das amostras sob diferentes taxas de aquecimento.

Amostra	Taxa de Aquecimento (°C/min)			
	3	5	9	15
Al ₂ O ₃	14,58%	14,25%	14,22%	14,19%
Al ₂ O ₃ + 1% vol ZrO ₂	14,33%	14,21%	14,10%	14,01%
Al ₂ O ₃ + 3% vol ZrO ₂	13,92%	13,75%	13,49%	13,33%
Al ₂ O ₃ + 5% vol ZrO ₂	13,79%	13,49%	13,26%	13,10%

Para determinar então faixa de retração linear e respectiva temperatura que definirão os dados utilizados – taxa de retração, densidade, retração linear – na aplicação do modelo, pode-se elaborar o gráfico comparativo das curvas de retração linear das diferentes amostras obtidas sob uma mesma taxa de aquecimento.

Na Figura 4.28 é possível verificar o aumento da temperatura de início de retração com a presença de inclusão de zircônia na alumina. Independente do teor de zircônia adicionado (1, 3 ou 5% em volume), o início da retração ocorre praticamente a uma mesma temperatura, variando somente na porção final das curvas ao se aproximar da temperatura máxima de sinterização de 1500°C, sendo que a amostra com maior teor de zircônia apresentou menor retração linear.

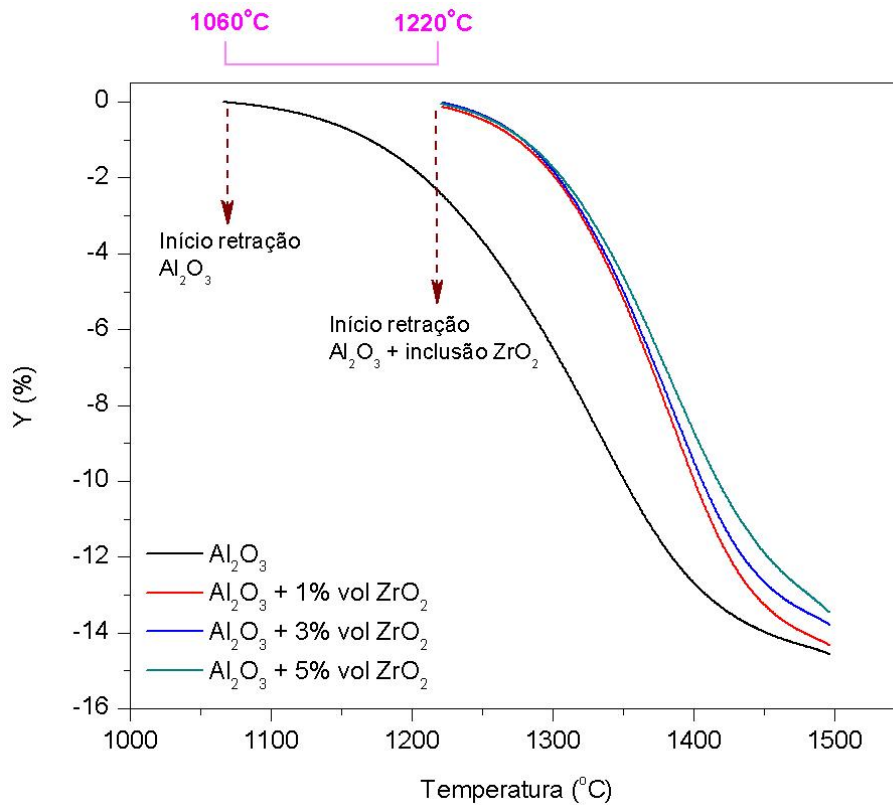


Figura 4.28 – Curvas de retração linear para as amostras de alumina com e sem inclusões sob TAC de 3°C/min.

Para definir qual a temperatura em que ocorre o início da retração linear, e assim determinar qual seria o estágio inicial de sinterização, destacou-se do gráfico da Figura 4.28 o início das curvas de retração (Figura 4.29).

Foi identificado no gráfico que na temperatura de aproximadamente 1200°C inicia-se a retração das amostras de alumina com zircônia. No entanto, os valores de retração linear das amostras, apesar de apresentarem pequena diferença, não são exatamente idênticos. Torna-se então recomendável adotar como parâmetro de início do estágio de sinterização a retração linear ao invés da temperatura.

Foi então escolhido o valor de 0,2% de retração linear da amostra alumina como limite do estágio inicial de sinterização, pois neste valor todas as amostras contendo zircônia apresentam temperatura de retração superior se comparada à temperatura de início de sinterização para as amostras de alumina com zircônia.

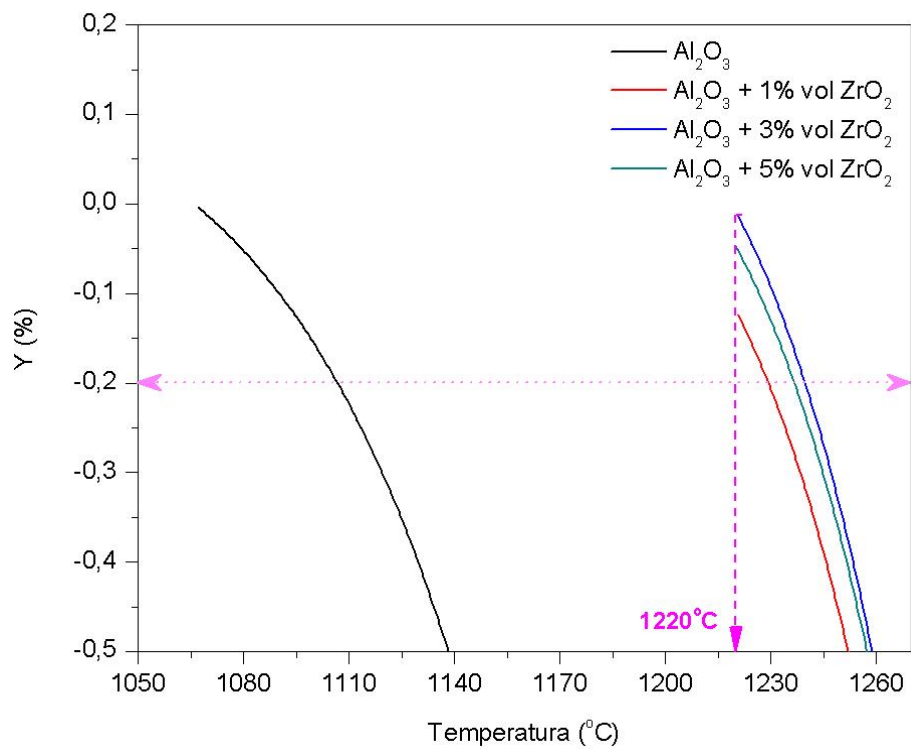


Figura 4.29 – Detalhe da Figura 4.28: destaque para a região de início de retração linear das amostras.

4.7 Aplicação do modelo de Woolfrey-Bannister na determinação da energia de ativação para sinterização

A determinação da energia de ativação para sinterização pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister é realizada a partir da equação 3.16. A Figura 4.30 mostra o gráfico $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o estágio inicial da amostra alumina sem inclusão.

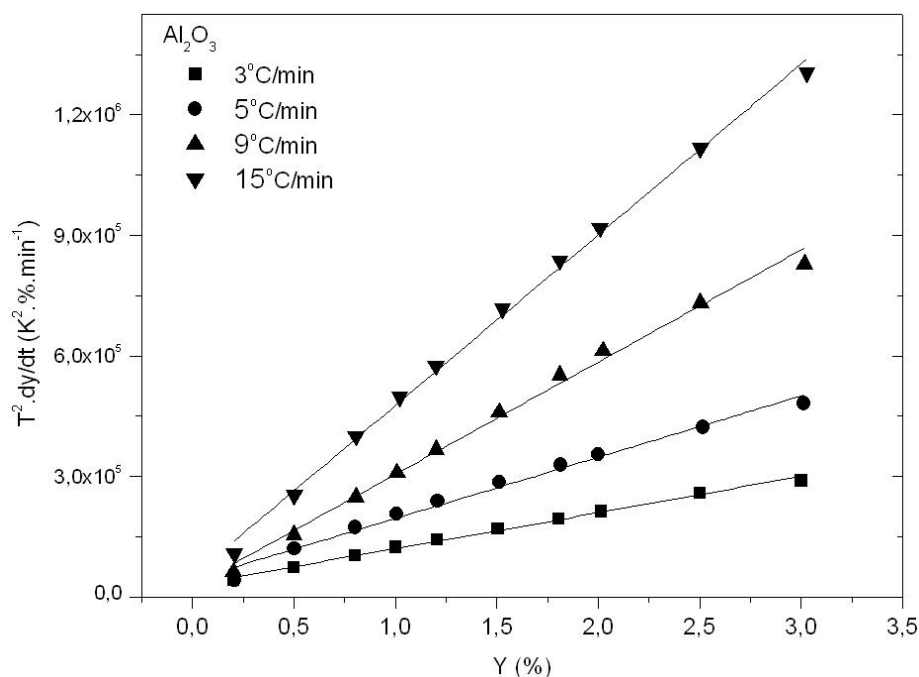


Figura 4.30 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear para as diferentes taxas de aquecimento para a alumina.

O coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear no gráfico da Figura 4.30 é igual a $\frac{cQ}{(n+1)R}$, de acordo com a Equação 3.16, em que c é a taxa de aquecimento. Para calcular a energia de ativação, é então necessário determinar a partir dos dados experimentais o mecanismo dominante na sinterização para a alumina. Como proposto por Bannister [62], é possível determinar o mecanismo a partir do gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$, a temperatura constante. O intervalo de temperatura utilizado é aquele em que os coeficientes angulares permanecem praticamente constantes, o que permite o cálculo do mecanismo de sinterização. A Figura 4.31 apresenta gráfico para os resultados obtidos para a alumina pura, a faixa de temperatura de 1200 a 1260°C, em que estão compreendidos valores de retração linear entre 0,2 e 3%. O coeficiente angular da reta obtida é igual a $\frac{-1}{(n+1)}$.

As Figuras 4.31 a 4.37 apresentam os resultados obtidos para as amostras com inclusões de zircônia. Os resultados obtidos para os valores de n são apresentados da Tabela 4.9 em conjunto com os resultados de energia de ativação calculados para a mesma faixa de retração linear.

Tabela 4.9 – Valores de energia de ativação e mecanismo de sinterização n para as amostras de alumina e alumina com zircônia.

	Energia de ativação (kJ/mol)	Mecanismo de sinterização
Al_2O_3	480	$n = 6,69 \pm 0,42$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ vol ZrO}_2$	560	$n = 4,36 \pm 0,56$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ vol ZrO}_2$	600	$n = 3,46 \pm 0,17$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ vol ZrO}_2$	695	$n = 3,94 \pm 0,17$

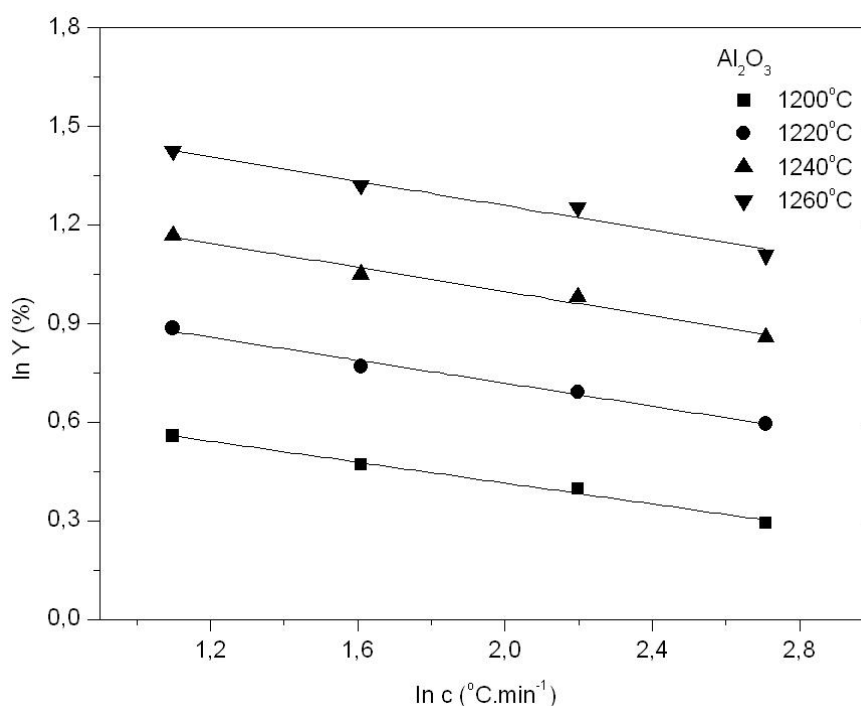


Figura 4.31 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1200 a 1260°C para a amostra de alumina.

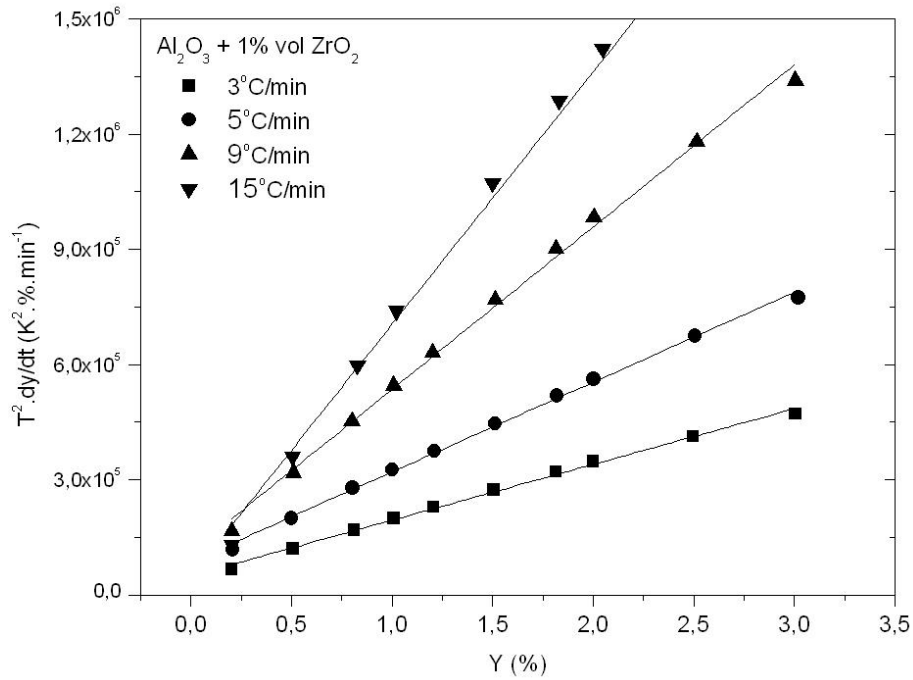


Figura 4.32 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 1% vol de zircônia.

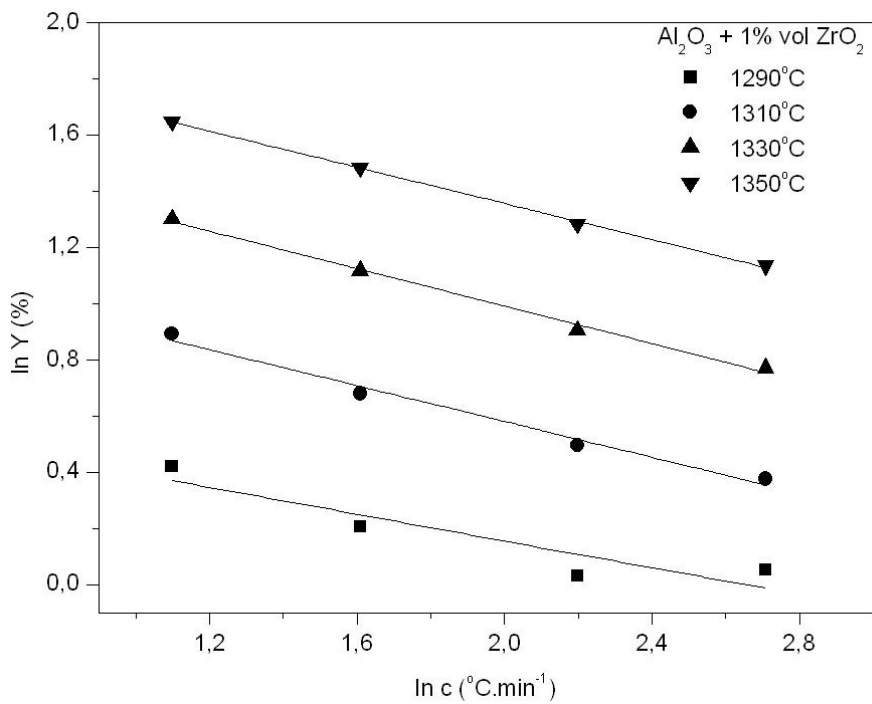


Figura 4.33 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 1% volume de zircônia.

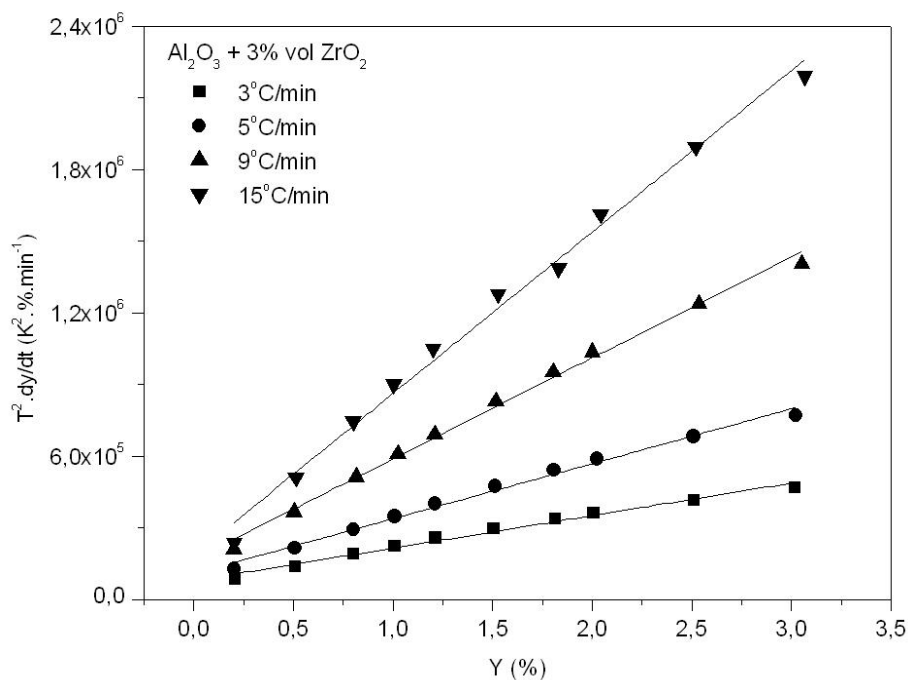


Figura 4.34 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 3% vol de zircônia.

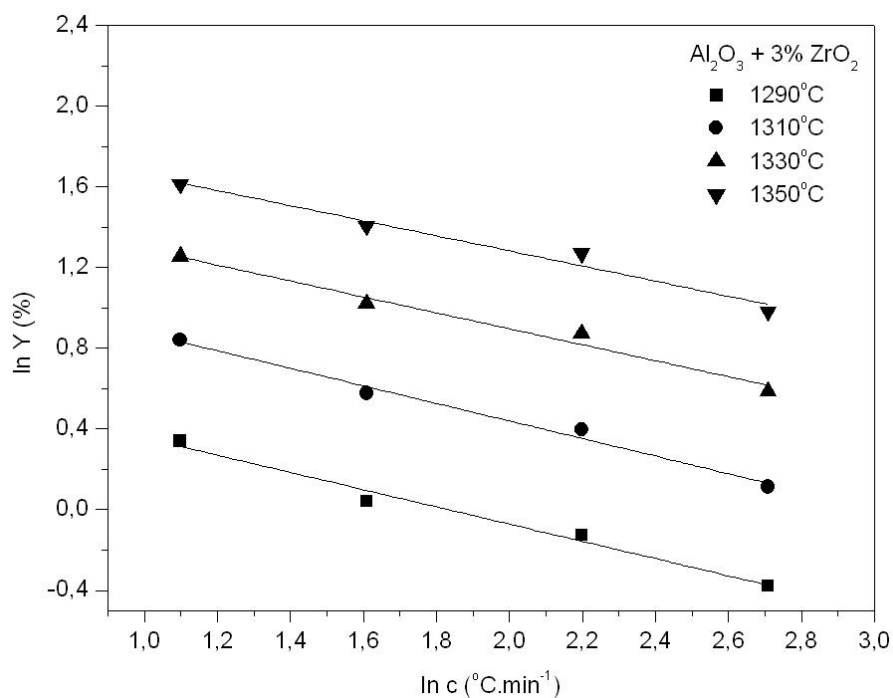


Figura 4.35 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$ para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 3% volume de zircônia.

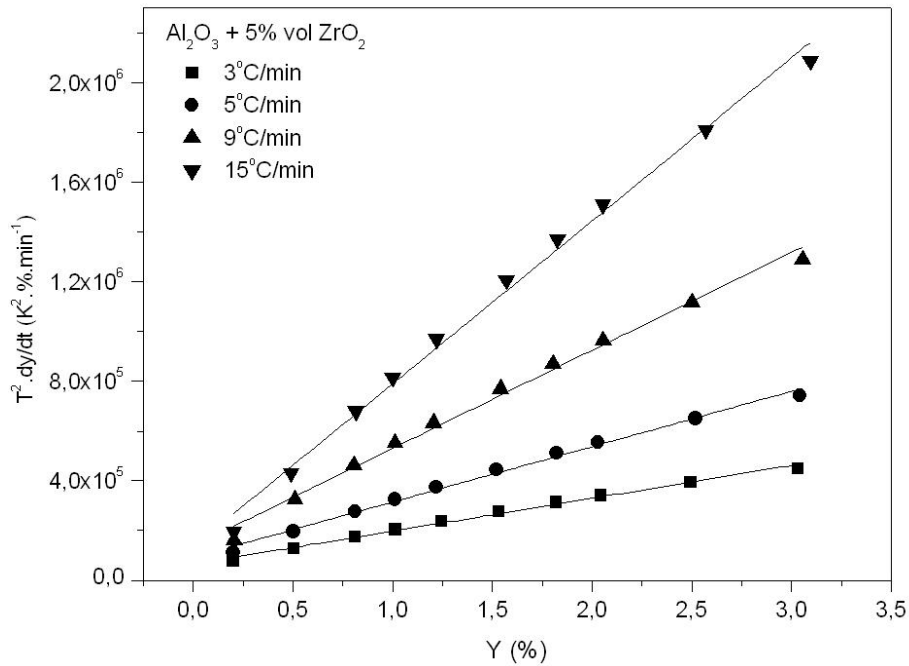


Figura 4.36 – Gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y para o intervalo de 0,2 a 3% de retração linear em diferentes TAC para a alumina com 5% vol de zircônia.

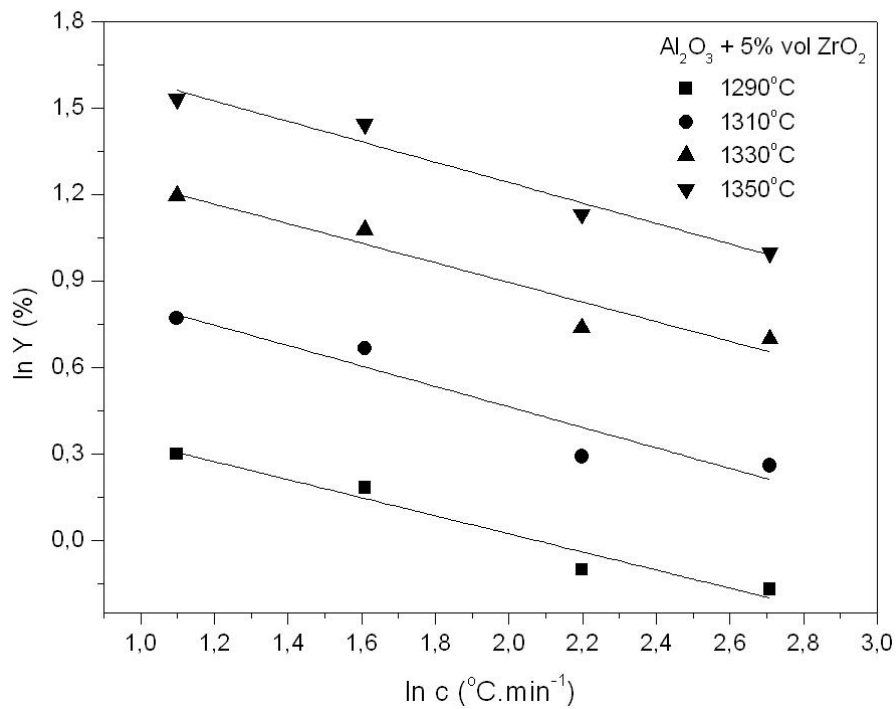


Figura 4.37 – Gráfico de ln Y versus ln c para o intervalo de temperatura 1250 a 1350°C para a amostra de alumina com 5% volume de zircônia.

Os valores de energia de ativação obtidos são compatíveis com os encontrados na literatura para a alumina e alumina zircônia [61, 64]. Com a adição de zircônia ocorre a elevação da energia de sinterização. Em relação ao mecanismo de sinterização, foi identificado para a alumina um n próximo a 7, que é definido como difusão superficial. A alumina apresenta este mecanismo durante a sinterização, mas sempre ocorrem outros mecanismos em conjunto, não sendo este o mecanismo exclusivo. No caso específico do estágio inicial de sinterização, em que o modelo prevê a não ocorrência de crescimento de grão, pode-se concluir que o valor calculado pode representar o mecanismo que atua neste estágio.

Já para as amostras com zircônia, ocorreu a alteração de mecanismo, com valores de n próximos a 4, que indica o mecanismo de difusão pela rede a partir da superfície. Não surpreende o valor diferente de n para as amostras com zircônia, já que além de diferente energia de ativação, estas amostras apresentaram comportamento de densificação diferente da alumina, já que sua temperatura de início de retração foi elevada.

Esses valores encontram-se fora dos valores atribuídos ao coeficiente do mecanismo de sinterização dominante propostos por este modelo: $n = 0$ para fluxo viscoso, $n = 1$ para difusão por volume e $n = 2$ para contorno de grão.

Porém, mesmo sem obter de forma precisa o mecanismo, o uso do modelo analítico para identificar o mecanismo de sinterização auxilia a observação, de modo mais claro, os desvios do sistema real em relação às condições idealizadas. Esse fato é uma vantagem, pois a existência de mecanismos simultâneos, presença de mecanismos não densificantes e outras reações do estado sólido que não são adequadamente observadas, podem estar ocorrendo no sistema.

5 CONCLUSÕES

Os dados obtidos por dilatométrica e aplicados na utilização do modelo analítico de Woolfrey-Bannister possibilitaram a obtenção dos valores de energia de ativação de sinterização, bem como os mecanismos atuantes no estágio inicial de sinterização.

A aplicação do modelo de Woolfrey-Bannister se mostrou indicado para a aplicação em faixas de temperatura em que ocorre pequena retração linear, que neste trabalho foi definida como faixa de trabalho entre 0,2 e 3%.

A inclusão de zircônia, além de aumentar a temperatura para início da densificação, inibe o crescimento de grãos.

Os resultados obtidos permitem conjecturar a respeito da ação da zircônia na matriz de alumina. A mudança do mecanismo atuante no estágio inicial de sinterização pode justificar a alteração da temperatura de início de retração, bem como a elevação da energia de ativação.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a cinética de sinterização de alumina contendo inclusões nanométricas que também causam o retardamento da densificação, como SiC, TiC e NbC.
- Avaliar a cinética de sinterização da alumina contendo inclusões nanométricas em diferentes atmosferas, como por exemplo vácuo.
- Estudar o efeito das tensões superficiais entre inclusões e matriz para verificar sua ação durante a etapa de sinterização e nas propriedades finais do material.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SIEGEL, R. W., HU, E., ROCO, M.C. **Nanostructure science and technology - a worldwide study**. Maryland: WTEC, Loyola College. 1999. 362p.
- [2] NIIHARA, K. New design of structural ceramics – ceramic nanocomposites. **Journal of Ceramic Society of Japan**. v. 99, n. 10, p. 974 – 982, 1991.
- [3] GLEITER, H. Nanostructure materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**. v. 48, p. 1 – 29, 2000.
- [4] CHOI, S. M., AWAJI, H. Nanocomposites – a new material design concept. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 2 – 10, 2005.
- [5] WANG, J.; RAJ, R. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramic. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1959 – 1963, 1991.
- [6] OLEVSKY, E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum. **Materials Science and Engineering**. v. 23, p. 41 – 100, 1998.
- [7] WANG, Y. U. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: a phase field approach. **Acta Materialia** v. 54, p. 953 – 961, 2006.
- [8] GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 987 – 992, 1999.
- [9] STEARNS, L. C.; ZHAO, J. & HARMER, M. P. Processing and microstructure development in Al₂O₃-SiC ‘nanocomposites’. **Journal of European Ceramic Society**, v. 10, p. 473 – 477, 1992.
- [10] CHINELATTO, A. S. A. **Evolução microestrutural durante a sinterização de pós finos e de alta pureza de alumina**. 2002. 194 f. Tese (Doutorado em Cerâmica) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [11] HERNANDES, V. T. **Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina**. 2007. 231 f. Tese (Doutorado em Cerâmica) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

- [12] MEYERS, M.A.; MISHRA, A.; BENSON, D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**. v. 51, p. 427 – 556, 2006.
- [13] WEN, S.; YAN, D. Grain Boundary in Some Nano-Materials. **Ceramics International**. v. 21, p. 109 – 112, 1995.
- [14] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **International Materials Reviews**, v. 41, nº 3, p. 85 – 115, 1996.
- [15] BOWEN, P.; CARRY, C. **From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides**. *Powder Technology* 128 (2002) 248 – 255.
- [16] GLEITER, H. **Nanostructured materials: State of art and perspectives**. Conferência apresentada na *2nd Int. Conf. on Nanostructured Materials*, 3 – 7 October 1994, Stuttgart, Germany.
- [17] BROOK, R. J.; MACKENZIE, R. A. D. **Nanocomposite materials**. *Composite Materials* (1993), 27 – 30.
- [18] STERNITZKE, M. Review: Structural ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 1061 – 1082, 1997.
- [19] RIGUEIO, J. et al Revisiting the Mechanical Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites. **Acta Materialia**, v. 46, n. 15, p. 5399 – 5411, 1998.
- [20] JEONG, Y. K. AND NIIHARA, K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites. **Nanostructured Materials**, v. 9, p 193 – 196, 1997.
- [21] ZHAO, J. et al Mechanical Behavior of Alumina – Silicon Carbide “Nanocomposites”. **Journal of American Ceramic Society**, v. 76, n. p. 503 – 510, 1993.
- [22] SUMITA, S.; RHINE, W. E.; BOWEN, K. Effects of Organic Dispersants on the Dispersion, Packing, and Sintering of Alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 9, p. 2189 – 2196, 1991.
- [23] BORSA, C. E. et al Processing and Properties of Al₂O₃/SiC Nanocomposites. **Journal of Microscopy**, v. 177, p. 305 – 312, 1995.

- [24] BORSA, C. E. et al. Influence of Processing on the development and Flexure Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanocomposites. **Journal of European Ceramic Society**, v. 17, p. 865 – 872, 1997.
- [25] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1995, 770 p.
- [26] GERMAN, R. M. **Sintering: Theory and Practice**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons. 1996.
- [27] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [28] KITAYAMA, M.; PASK, J. A. Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2003 – 2011, 1996.
- [29] LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. **Journal of American Ceramic Society**, v. 67, n. 2, p. 83 – 89, 1984.
- [30] DYNNYS, F. W., HALLORAN, J. W. Influence of aggregates on sintering. **Journal of American Ceramic Society**, v. 67, n. 9, p. 596 – 601, 1984.
- [31] WU, J. M.; WU, C. H. Sintering behaviour of highly agglomerated ultrafine zirconia powders. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 3290 – 3299, 1988.
- [32] LIM, L. C.; WONG, P. M.; JAN, M. Microstructural evolution during sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2263 – 2275, 2000.
- [33] FERKEL, H., HELLMIG, R. J. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. **NanoStructured. Materials**, v. 11, n. p. 617 – 622, 1999.
- [34] KARAGEDOV, G. R., LYAKHOV, N. Z. Preparation and Sintering of Nanosized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 5, p. 559 – 572, 1999.
- [35] EDELSTEIN, A.S. (Ed.); CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1996. 596 p.
- [36] GERMAN, R. M. (Ed.); MESSING, G. L. (Ed.); CORNWALL, R. G. (Ed.) **Sintering Technology**. New York: Marcel Dekker, 1996. 524 p.

- [37] THÜMLER, F., THOMMA, W. The Sintering Process. **Materials Reviews**, v. 115, p. 68 – 108, 1967.
- [38] SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification. **Powder Metallurgy International**, v.21, n. 3, p. 16 – 21, 1989.
- [39] VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J. Structural rearrangement during the sintering of MgO. **Journal of American Ceramic Society**, v. 66, n. 1, p. 77 – 82, 1983.
- [40] ASHBY, M. F. A First Report on Sintering Diagrams. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 22, p. 275 – 289, 1973.
- [41] PALLONE, E. M. J. A. **Sinterização de Compósitos de Matriz Cerâmica de Alumina com Inclusões Metálicas de Níquel e Nióbio**. 1995. 128 p. Tese (Doutorado em Cerâmica) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- [42] KINGERY, W. D, BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [43] CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [44] KUCZYNSKI, G. C. Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles **Metals Transactions. AIME**, v. 185, novembro 1949.
- [45] KINGERY, W. D., BERG, M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 10, p. 1205 – 1212, 1955.
- [46] COBLE, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. *Journal of American Ceramic Society*, v. 41, n. 2, p. 55 – 62, 1958.
- [47] COBLE, R. L. Effects of particle-size distribution in initial stage sintering. **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, n. 9, p. 461 – 466, 1973.
- [48] HERRING, C. Effect of change of scale on sintering phenomena. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 301 – 303, 1950.

- [49] SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models – II. Grain Growth. **Advanced Ceramics**, v. 21, n. 5, p. 31 – 33, 1989.
- [50] COBLE, R. L. Sintering Alumina: Effect of Atmosphere. **Journal of American Ceramic Society**, v. 45, n. 3, p. 123 – 127, 1962.
- [51] HARMER, M.P., BROOK, R.J. Fast firing microstructural benefits. **Journal of British Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 147 – 148, 1981.
- [52] WARMAN, B. O; BUDWORTH, D. W. Effects of residual gas on the sintering of alumina to theoretical density in vacuum. **Trans. Britain Ceramic Society**, v. 66, p. 265 – 271, 1967.
- [53] COBLE, R. L. Sintering of Crystalline Solids. II. Experimental test of diffusion models in porous compacts. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 5, p. 793 – 799, 1961.
- [54] BROOK, R.J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties. **Proceedings of Britain Ceramic Society**, v. 32, p. 7 – 24, 1982.
- [55] CHU, M-Y et al. Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2902 – 2911, 1991.
- [56] LIN, F.; DeJONGHE, L. C. Initial Coarsening and Microstructural Evolution of fast-fired and MgO – doped alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2891 – 2896, 1997.
- [57] HARMER, M. P.; BROOK, R. J. Fast firing microstructural benefits. **Journal of British Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 147 – 149, 1981.
- [58] GROZA, J. R.; DOWDING, R. J.; Nanoparticulate Materials Densification. **NanoStructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749 – 768, 1996.
- [59] CHEN, P-L; CHEN, I-W; Sintering of fine oxides powders: I – Microstructural Evolution. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 3129 – 3141, 1996.
- [60] CHEN, P-L; CHEN, I-W; Sintering of fine oxides powders: II – Sintering Mechanism. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 637 – 645, 1997.

- [61] YOUNG, W. S, CUTLER, I. B. Initial sintering with constant rates of heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, p. 659 – 663, 1970.
- [62] WOOLFREY, J. L., BANNISTER, M. J. Nonisothermal techniques for studying initial stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 390 – 394, 1972.
- [63] VENKATU, D. A., JOHNSON, D. L. Analysis of sintering equations pertaining to constant rates of heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 12, p. 641, 1971.
- [64] WANG, J., RAJ R. Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1959 – 1963, 1991.
- [65] WANG, J., RAJ R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1172 – 1175, 1990.
- [66] PEREZ-MAQUEDA, L. A. et al. Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 4, p. 763 – 768, 2002
- [67] FANG, T. et al. On the evaluation of the activation energy of sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 108 – 113, 2003.
- [68] DEHAUDT, P., BOURGEOIS L., CHEVREL, H. Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering. **Journal of nuclear materials**, v. 299, p. 250 – 259, 2001.
- [69] NIKOLIE, M. V. et al Analysis of early-stage sintering mechanisms of mechanically activated $BaTiO_3$. **Science of Sintering**, v. 38, p. 239 – 244, 2006.
- [70] JOHNSON, D. L., New method of obtaining volume, grain boundary and surface diffusion coefficients from sintering data. **Journal of Applied Physics**, v. 40, p. 192 – 200, 1969.
- [71] KUPCHAK, L. et al. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema $SnO_2:ZnO$. **Cerâmica**, v. 51, p 308 – 312, 2005.
- [72] PALLONE, E. M. J. A. et al Production of Al_2O_3 nanocomposites with inclusions of nanometric ZrO_2 . In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON

SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS OF SINTERING, 2005, Grenoble. Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering. Grenoble: 2005. v. 1. p. 504 – 505.

[73] MA, J.; LIM, L.C. Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2197 – 2208, 2002.

[74] KIM, S. et al Tribological Properties of Hot Pressed Alumina-Silicon Carbide Nanocomposite. **Advances in Technology of Materials and Materials Processing**, v. 6, n. 1, p. 17 – 22, 2004.

[75] EWSUK, K. et al Application of Master Sintering Curve Theory To Predict And Control Nano-Crystalline Ceramic Sintering. 3rd International Conference on the Science, Technology, & Applications of Sintering, 2003.

[76] PIERRI, J. **Caracterização de nanocompósitos de Al₂O₃ com inclusões nanométricas de ZrO₂ visando sua aplicação como reforço em próteses odontológicas de cerâmica livre de metal**. 2008. 231 f. Dissertação (Mestrado em Cerâmica) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[77] LANCE, D.; VALDIVIESO, F.; GOEURIOT, P. Correlation between densification rate a microstructural evolution for pure alpha alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2749 – 2761, 2004.

[78] LANGE, F. F. Approach to reliable powder processing. In: MESSING, G., FULLER, E. R., HAUSNER, H. **Ceramics transactions, ceramics powder science**. London: American Ceramic Society, p. 1069 – 1083, 1989.