

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS - UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**NAYADIE JORGE LÓH**

**EFEITO DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE ALUMINA OBTIDA POR SINTERIZAÇÃO  
EM DUAS ETAPAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo.  
Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Júnior.

**CRICIÚMA  
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L833e Lóh, Nayadie Jorge.

Efeito da microestrutura nas propriedades mecânicas de alumina obtida por sinterização em duas etapas / Nayadie Jorge Lóh; orientador: Oscar Rubem Klegues Montedo. Coorientador: Agenor De Noni Júnior – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

90 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2016.

1. Alumina. – Propriedades mecânicas. 2. Óxido de alumínio – Propriedades mecânicas. 3. Cerâmicas policristalinas. 4. I. Título.

CDD. 22<sup>a</sup> ed. 620.186

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back – UNESC

Nayadie Jorge Lóh

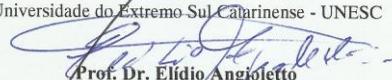
Efeito da microestrutura nas propriedades mecânicas de alumina obtida por sinterização em duas etapas.

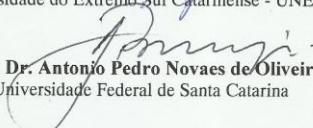
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 18 de fevereiro de 2016.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Michael Peterson**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Elídio Angioletto**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira**  
Universidade Federal de Santa Catarina



*Aos meus pais Gilson e Núbia.  
Ao Gabriel e Lucas.*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Gilson e Núbia, pelo apoio e amor incondicional. Meu irmão Gabriel, por todos os momentos de felicidade e carinho. Ao meu noivo Lucas Possamai Della por todo o companheirismo, amizade e paciência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pela oportunidade dada, conhecimentos e experiências compartilhadas. Ao meu coorientador Prof. Dr. Agenor de Noni Júnior pela ajuda no decorrer do trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IDT, Augusto Wanderlind, Letícia Ferreira e Mateus Milanez pela ajuda oferecida sempre que necessário.

À Prof. Dr. Marilena Valadares Folgueras e seus bolsistas da UDESC, pela disponibilidade e auxílio para realização da análise microestrutural.

Aos meus amigos de mestrado e laboratório por toda a ajuda e momentos alegres em especial ao Andriago Rodrigues, Camila de Oliveira, Jeanini Justi, Letícia Ferreira, Lisandro Simão, Luana Milak, Monize Martins e Pâmela Milak.

Às minhas amigas de longa data, Bianca Felisbino e Tailine dos Santos, pelas palavras de apoio e momentos de alegria compartilhados. Às amigas que me acolheram com muito carinho, Priscila Saller, Renata Fernandes e Simone Feltrin.

Aos professores do PPGCEM, em especial aos professores Dr. Adriano Bernardin, Dr. Elídio Angioletto, Dr. Márcio da Rocha e Dr. Michael Peterson, por todo o conhecimento repassado, estes desde a graduação. À Vivian Souza pelo auxílio em diversos momentos.

Aos colegas de laboratório, Cristian Faller e Kétlin Coelho pelo auxílio na realização dos ensaios, André Luza, Débora Niero, Edivelton Soratto, Elizandra Alexandre e Flávia Minatto pela troca de experiências e convívio diário.

À CAPES pelo apoio financeiro e à UNESC pela disponibilidade de sua estrutura e realização de mais uma etapa.



## RESUMO

A alumina é um representante típico das cerâmicas de engenharia. Algumas de suas propriedades possibilitam a sua aplicação em diferentes áreas, como em utilizações estruturais, automotivas, aeroespaciais, biomédicas, balísticas, dentre outras. Nestas cerâmicas policristalinas, as propriedades de engenharia são controladas pela microestrutura, como densidade e tamanho de grão. A produção de cerâmicas com tamanho de grão controlado e com elevada densidade são difíceis de serem obtidas por meio da sinterização convencional. A sinterização em duas etapas é uma técnica utilizada para controle da microestrutura. O método utiliza duas etapas de sinterização no programa de sinterização. O material é primeiro aquecido a uma temperatura mais elevada para atingir uma densidade intermédia, em seguida, resfriado e mantido a uma temperatura mais baixa para a densificação, enquanto proporciona a vantagem de suprimir o crescimento de grãos. Neste trabalho foi estudada a sinterização em duas etapas proposta por Chen e Wang para pós de alumina comerciais com tamanhos de partícula na faixa de 0,73 a 2,16  $\mu\text{m}$  e com diferentes teores de óxido de alumínio (92,2, 96,1 e 99,7% em massa). A sinterização foi realizada em dilatômetro óptico para definição dos parâmetros de temperatura e tempo. Na sequência, duas linhas de estudo foram avaliadas, uma comparando-se os tratamentos de sinterização em duas etapas com a convencional para as três aluminas e outra com um planejamento fatorial da alumina com 99,7% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As amostras foram caracterizadas pela determinação da densidade relativa e das medidas de tamanho de grão médio e propriedades mecânicas: módulo de resistência à flexão, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura e microdureza Knoop. A partir dos resultados foram observados que os melhores programas de sinterização em duas etapas avaliados por dilatometria óptica foram os com maior temperatura e menor tempo na segunda etapa. A sinterização em duas etapas foi efetiva na redução do tamanho de grão médio da alumina com 99,7% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reduzindo de 2,65  $\mu\text{m}$  da sinterização convencional para 0,94  $\mu\text{m}$ . Pela análise fatorial, foi verificado que para a densidade relativa, a temperatura e tempo da segunda etapa são significativos individualmente no valor da densidade, apresentando a temperatura o maior efeito. Já para o tamanho de grão, a interação da temperatura e tempo da segunda etapa é o que mais afeta no tamanho de grão médio. E por fim, sensíveis melhorias nas propriedades mecânicas foram identificadas para a alumina com 99,7% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em um dos



tratamentos de sinterização em duas etapas avaliado, como no módulo de resistência à flexão (melhoria de 285,96 para 302,63 MPa), na tenacidade à fratura (4,09 para 4,35 MPa.m<sup>0,5</sup>) e na microdureza Knoop (17,5 para 17,6 GPa), todos comparado à sinterização convencional; mesmo com maior porosidade, 2,36% na sinterização em duas etapas e 1,80% na sinterização convencional.

Palavras-chave: Alumina, Sinterização em duas etapas, Propriedades mecânicas.



## ABSTRACT

Alumina is a typical representative of engineering ceramics. Some of its properties enable its application in different areas, such as structural uses, automotive, aerospace, biomedical, ballistic, among others. In these polycrystalline ceramics, engineering properties are controlled by the microstructure, like density and grain size. The production of ceramics with controlled grain size and high density are difficult to obtain by conventional sintering. Thus, the two step sintering is a method for microstructure control. The sintering method uses two steps in the heating schedule. The sample is first heated to a higher temperature to achieve an intermediate density, then cooled down and held at a lower temperature until it is fully dense, while providing the benefit of suppressing grain growth. In this work the two step sintering proposed by Chen and Wang was studied for commercial alumina powders with particle sizes in the range of 0.73 to 2.16  $\mu\text{m}$  with different contents of aluminum oxide (92.2, 96.1 and 99.7 wt%). The sintering was evaluated in optical dilatometer in order to define the temperature and time parameters. After, two lines of study were evaluated. First, the treatments in two step sintering were compared with conventional sintering for three aluminas investigated. Then a factorial analysis was carried out with 99.7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The samples were characterized by determination of the relative density and the average grain size measurements and the mechanical properties: flexural strength modulus, modulus of elasticity, fracture toughness and Knoop microhardness. From the results obtained experimentally by optical dilatometry it has been observed that the best two step sintering programs is with a higher temperature and shorter time in the second step. The two step sintering was effective in reducing the average grain size of alumina 99.7% by weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , from 2.65  $\mu\text{m}$  conventional sintering to 0.94  $\mu\text{m}$ . With the factor analysis, it was found that for the relative density, temperature and time of the second step are individually significant in density. The temperature showed the greatest effect. Regarding the grain size, the interaction of the temperature and time of the second step is that most affects the average grain size. Finally, improvements in mechanical properties have been identified for the 99.7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with one of the treatments evaluated in two step sintering as in the flexural modulus (improvement of 285.96 for 302.63 MPa), fracture toughness (4.09 to 4.35  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) and Knoop microhardness (17.5 to 17.6 GPa), all compared to conventional



sintering; even with higher porosity, 2.36% in two step sintering to 1.80% for the conventional sintering.

**Keywords:** Alumina. Two step sintering. Mechanical properties.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura cristalina da alumina. ....	33
Figura 2 - Esquema da redução da energia superficial das partículas; (a) densificação seguida por crescimento de grão; (b) crescimento de partículas. ....	36
Figura 3 - Tipos de sinterização (a) Sinterização em estado sólido (b) Sinterização em fase líquida.....	37
Figura 4 - Esquema ilustrando os mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização. ....	39
Figura 5 - Modelos idealizados para os três estágios de sinterização. (a) Fase inicial: o modelo da estrutura é representado por esferas de contato tangencial. (b) Final do período da fase inicial: as esferas começam a se aglutinar. (c) Estágio intermediário: grãos escuros adotaram a forma de um tetradecaedro. (d) Estágio final: os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro tetradecaedros se encontram. ....	40
Figura 6 - Contorno de grão. ....	41
Figura 7 - Movimento do contorno de grão em direção ao seu centro de curvatura.....	42
Figura 8 - Configuração do contorno de grão em uma junção tripla durante o movimento em estado estacionário. ....	43
Figura 9 - Curva de sinterização em duas etapas sugerida por Chen e Wang (2000).....	45
Figura 10 - Comparação entre a sinterização convencional e sinterização em duas etapas de ítria. ....	46
Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental. ....	53
Figura 12 - Representação esquemática das medidas dos corpos de prova para realização do módulo de elasticidade. ....	59
Figura 13 - Representação do entalhe nos corpos de prova. ....	60
Figura 14 - Curvas de RL e Dinst da alumina 92. ....	63
Figura 15 - Curvas de RL e Dinst da alumina 96. ....	63
Figura 16 - Curvas de RL e Dinst da alumina 99. ....	64
Figura 17 - Curva de Dinst da alumina 92 para T2 de 1430 °C. ....	65
Figura 18 - Curva de Dinst da alumina 96 para T2 de 1450 °C. ....	66
Figura 19 - Curva de Dinst da alumina 96 para uma T2 de 1500 °C. ...	66
Figura 20 - Curva de Dinst da alumina 99 para uma T2 de 1450 °C. ...	67
Figura 21 - Curva de Dinst da alumina 99 para T2 de 1500 °C. ....	67
Figura 22 - Micrografias das amostras sinterizadas via TSS e SC.....	70
Figura 23 - Interação da T2 e t2 para $d_{rel}$ .....	75
Figura 24 - Interação da T2 e t2 para TGM.....	76



Figura 25 - Micrografias da alumina 99 para os diferentes tratamentos.  
..... 78



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais nominais das cerâmicas de alumina. ....	34
Tabela 2 – Óxidos constituintes, propriedades físicas e parâmetros de sinterização das aluminas estudadas.....	52
Tabela 3 - Condições do tratamento TSS e $d_{rel}$ para as aluminas estudadas. ....	68
Tabela 4 - Tratamentos selecionados para a análise comparativa. ....	69
Tabela 5 - Tratamentos TSS para a alumina 99. ....	69
Tabela 6 - Densidade aparente a seco ( $d_{seco}$ ), real ( $d_{real}$ ), relativa ( $d_{rel}$ ) e TGM para as aluminas estudadas. ....	71
Tabela 7 - MRF para as aluminas estudadas. ....	72
Tabela 8 - Módulo de elasticidade (E) e porosidade (P) para as aluminas estudadas. ....	73
Tabela 9 – Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) e HK para as aluminas estudadas. ....	73
Tabela 10 - Valores do Efeito e do P-valor sobre $d_{rel}$ . ....	75
Tabela 11 - Valores do Efeito e do P-valor sobre TGM. ....	76
Tabela 12 – Densidade relativa ( $d_{rel}$ ) e TGM para cada tratamento da alumina 99. ....	79
Tabela 13 - MRF, E e P para cada tratamento da alumina 99. ....	79
Tabela 14 - $K_{IC}$ e HK para cada tratamento da alumina 99. ....	80



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Altura do entalhe/defeito natural
B	Largura do corpo de prova
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CerTec	Laboratório de Cerâmica Técnica
d	Espessura do corpo de prova
$d_{ap}$	Densidade aparente do sinterizado
$d_{Hg}$	Densidade do mercúrio
Dinst	Densidade relativa instantânea
$d_{real}$	Densidade real
$d_{rel}$	Densidade relativa
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
$d_{seco}$	Densidade aparente a seco
E	Módulo de elasticidade
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IParque	Parque Científico e Tecnológico
$K_{IC}$	Tenacidade à fratura
L	Espaçamento dos apoios
m	Massa da amostra
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MRF	Módulo de Resistência à Flexão
P	Porosidade
Q	Carga máxima aplicada
RL	Retração térmica linear
SC	Sinterização Convencional
t1	Patamar da primeira etapa
T1	Temperatura da primeira etapa
t2	Patamar da segunda etapa
T2	Temperatura da segunda etapa
TGM	Tamanho de Grão Médio
TSS	Sinterização em duas etapas
Y	Fator de forma
$\alpha$	Tensão máxima de ruptura



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>33</b>
3.1 ALUMINA .....	33
3.2 SINTERIZAÇÃO .....	35
<b>3.2.1 Sinterização no estado sólido</b> .....	<b>37</b>
3.2.1.1 Mecanismos de sinterização .....	38
3.2.1.2 Estágios de sinterização .....	39
<b>3.2.2 Crescimento de grão</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2.3 Sinterização em duas etapas</b> .....	<b>43</b>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>51</b>
4.1 MATERIAIS .....	51
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	53
<b>4.2.1 Conformação e secagem</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.2 Definição das condições de sinterização – via dilatometria óptica</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.3 Sinterização em duas etapas em forno laboratorial</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2.4 Caracterização das amostras</b> .....	<b>56</b>
4.2.4.1 Densidade aparente a seco.....	56
4.2.4.2 Densidade aparente das amostras sinterizadas .....	56
4.2.4.3 Densidade relativa .....	57
4.2.4.4 Análise microestrutural .....	57
4.2.4.5 Tamanho de grão.....	58
4.2.4.6 Porosidade .....	58
4.2.4.7 Módulo de resistência à flexão.....	58
4.2.4.8 Módulo de elasticidade.....	59
4.2.4.9 Tenacidade à fratura .....	60
4.2.4.10 Microdureza .....	61
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
5.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS.....	62
<b>5.1.1 Definição da temperatura da primeira etapa</b> .....	<b>62</b>
<b>5.1.2 Definição da temperatura e patamar da segunda etapa</b> .....	<b>64</b>
5.2 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO .....	69
<b>5.2.1 Densidade relativa e tamanho de grão</b> .....	<b>70</b>
<b>5.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas</b> .....	<b>72</b>
5.2.2.1 Módulo de resistência à flexão.....	72



5.2.2.2 Módulo de elasticidade e porosidade .....	72
5.2.2.3 Tenacidade à fratura e microdureza .....	73
5.3 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS PARA ALUMINA 99 .....	75
<b>5.3.1 Planejamento fatorial.....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.2 Comparação dos tratamentos em duas etapas.....</b>	<b>77</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm sido utilizados para atender inúmeros requisitos de engenharia (MEDVEDOVSKI, 2001). Estes são atendidos devido às características apresentadas pelas cerâmicas, a citar, o elevado módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, estabilidade química, dureza relativamente elevada, menor densidade quando comparado aos metais, elevada resistência mecânica e resistência a altas temperaturas. Em comparação a outros materiais, as cerâmicas também são muito menos propensas a danos causados por ambientes corrosivos (ZHOU; BAHADUR, 1995, ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001, ZHANG et al., 2008). Algumas particularidades inerentes aos materiais cerâmicos, porém, ainda restringem a sua utilização, como a fragilidade, baixa tenacidade e confiabilidade (ORLOVSKAYA, 2005). Neste contexto, a alumina pode ser considerada um representante típico das cerâmicas de engenharia. Suas propriedades são atraentes para aplicações estruturais, automotivas, aeroespaciais, biomédicas, aplicações balísticas e ferramentas de corte (MEDVEDOVSKI, 2001; CESARI et al., 2006, KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006, MEDVEDOVSKI, 2006).

Nas cerâmicas policristalinas, as propriedades de engenharia são controladas pela microestrutura. A densidade, o tamanho de grão e a presença de heterogeneidades na microestrutura são cuidadosamente controlados para se alcançar melhorias nas propriedades e confiabilidade das cerâmicas (LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997a). A microestrutura do material tem forte relação com suas propriedades mecânicas, já que as cerâmicas com tamanho de grão refinado exibem maior resistência à fratura do que as cerâmicas com grãos grosseiros (WACHTMAN; CANNON; MATTHEWSON, 2009).

A produção de cerâmicas com tamanho de grão controlado e altamente denso são difíceis de serem obtidas por meio da sinterização convencional. Alguns processos de fabricação estão disponíveis para a produção destas cerâmicas. Dentre estes cita-se processos com pós coloidais com uma controlada distribuição de tamanhos de partícula (YEH; SACKS, 1988), utilização de aditivos de sinterização (KUANG; CAROTENUTO; NICOLAIS, 1997), sinterização com pressão (LIAO et al., 1998, HE; MA, 2000), sinterização por plasma pulsado (GAO et al., 2000) e sinterização por pulsos de corrente elétrica (ZHOU et al., 2004). No entanto, estes métodos de processamento podem não ser rentáveis ou podem ser de difícil aplicabilidade; com isso, rotas

econômicas para melhoria da microestrutura são merecedoras de estudo. O controle da curva de aquecimento para manipular a microestrutura durante a sinterização é uma abordagem que tem sido estudada por apresentar vantagens, como simplicidade e economia (LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997a).

Na sinterização por fase sólida, é necessário se alcançar temperaturas relativamente elevadas para que a difusão possa ocorrer e, por meio de diferentes mecanismos, promover a densificação do material. Entretanto, a difusão é o mecanismo de transporte de matéria que promove não somente a densificação, mas também o crescimento de grão. Por isso, condições de sinterização que possibilitem ocorrer a densificação sem estimular simultaneamente o crescimento do grão são adequadas para o refinamento microestrutural. Esta dissociação entre densificação e crescimento de grão é o que permite a produção de cerâmicas altamente densas e grãos nanométricos (MAYO, 1996).

Uma notável técnica para manipular a microestrutura durante a etapa de sinterização é conhecida como sinterização com taxa controlada, relatada inicialmente em 1965 (PALMOUR III; HARE, 1987). Há vários trabalhos relacionados ao tema (PALMOUR, 1986, RAGULYA; SKOROKHOD, 1995, AGARWAL; SPEYER; HACKENBERGER, 1996), porém foi com o avanço dos equipamentos e a melhoria dos modelos teóricos e empíricos relacionados ao desenvolvimento da microestrutura e densificação que se tornou possível avançar com a técnica.

No início da década de 1990, Chu et al. (1991) apresentaram a técnica de sinterização em duas etapas (TSS - sigla do inglês “*two step sintering*”). De acordo com esta técnica, a primeira etapa era realizada a temperatura relativamente baixa, seguida de uma etapa a temperatura mais elevada e resfriamento. Posteriormente, Chen e Wang (2000) propuseram uma modificação na técnica, também denominada como sinterização em duas etapas. Nesta era realizado o aquecimento em elevada temperatura com posterior resfriamento, o que resultou em um congelamento da estrutura, via resfriamento rápido, para uma temperatura onde ocorreu a densificação sem o crescimento acentuado de grão. Sendo assim, o método é usado para suprimir a aceleração do crescimento de grão, que usualmente ocorre durante o estágio final do processo de sinterização.

A técnica pode ser aplicada com sucesso a diversos materiais cerâmicos, possibilitando o refinamento da microestrutura com elevada densidade, melhorando diversas propriedades dos materiais. Alguns

estudos utilizando a alumina na avaliação da sinterização em duas etapas são encontrados na literatura (BODIŠOVÁ et al., 2007, HESABI et al., 2009, WANG; HUANG; WU, 2009, MACA; POUCHLY; ZALUD, 2010, SOUZA, 2011, GALUSEK et al., 2012, CHINELATTO et al., 2014, BODIŠOVÁ et al., 2015). Em geral, o pó de alumina a ser processado apresenta tamanho de partícula na faixa submicrométrica (150-200 nm), já que, a princípio, para a obtenção de uma estrutura com pequeno tamanho de grão, se faz necessário a utilização de pós nanométricos ou submicrométricos.

Neste sentido, como o processo de sinterização em duas etapas promove melhorias sobre a densificação, microestrutura e conseqüentemente nas propriedades mecânicas, é passível de análise a utilização da técnica em cerâmicas de alumina comerciais com maiores tamanhos de partícula (na faixa de 0,73 a 2,16  $\mu\text{m}$ ) e com diferentes teores de óxido de alumínio, para se avaliar possíveis melhorias quando comparadas à sinterização convencional. Este trabalho está vinculado ao projeto de pesquisa de “Desenvolvimento de materiais e compósitos para blindagem balística” financiado pela CAPES, estando na linha de pesquisa de desenvolvimento e processamento de materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar o efeito da densidade e do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de alumina obtida pela técnica de sinterização em duas etapas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Com o intuito de se alcançar o objetivo geral da proposta, foram definidos alguns objetivos específicos:

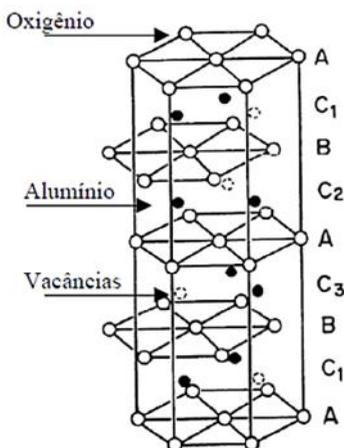
- Definir e avaliar as condições de sinterização em duas etapas (temperaturas e tempo) na densidade e crescimento de grão das aluminas investigadas;
- Avaliar o efeito da densidade e do tamanho de grão nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas em duas etapas e convencionalmente;
- Analisar o efeito da temperatura e do patamar da segunda etapa na densidade e no tamanho de grão;
- Comparar os tratamentos de sinterização em duas etapas com a sinterização convencional.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ALUMINA

A alumina é um composto químico de alumínio e oxigênio cuja fórmula molecular é  $Al_2O_3$ . A forma cristalina mais comum da alumina é  $Al_2O_3-\alpha$ , conhecida como coríndon. A alumina- $\alpha$  apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta, com os íons de alumínio ocupando  $2/3$  dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo a seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio. A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina da alumina (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Figura 1 - Estrutura cristalina da alumina.



Fonte: CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997.

A alumina é um dos materiais de engenharia amplamente utilizados na classe de produtos cerâmicos avançados, oferecendo a melhor relação custo/benefício. Com propriedades técnicas muito interessantes, como elevada dureza, resistência à abrasão e inércia química, pode ser utilizada em meios agressivos como aqueles encontrados em indústrias mineradoras, químicas e siderúrgicas, até armaduras balísticas e aplicações biomédicas. (HEIMANN, 2010).

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades gerais das cerâmicas de alumina.

Tabela 1 - Propriedades gerais nominais das cerâmicas de alumina.

<b>Propriedades</b>	<b>Faixa de valores</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,4 - 3,7
Coefficiente de expansão térmica ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	7,5 - 8,5
Resistência à compressão (MPa)	1000 - 2800
Resistência à tração (MPa)	140 - 170
Resistência à flexão (MPa)	280 - 420
Tenacidade à fratura (MPa·m <sup>0,5</sup> )	3 - 4
Módulo de elasticidade (GPa)	350 - 400
Módulo de cisalhamento (GPa)	140 - 160
Microdureza (GPa)	14 - 18

Fonte: Adaptada de HEIMANN, 2010.

A alumina apresenta notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos; somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência à compressão (BARSOUM, 2003). Heimann (2010, p. 175) cita que a grande faixa de valores de propriedades atesta

[...] o fato de que as cerâmicas de alumina são dependentes dos parâmetros de processamento, como temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização, impurezas, tamanho de grão e outros fatores extrínsecos e intrínsecos. Por exemplo, alumina de extrema pureza e com grãos muito refinados é utilizada em cabeças femorais para endopróteses de quadril, apresentando valores de resistência mecânica, tenacidade e dureza notavelmente mais elevadas.

O grupo de materiais de alta alumina é geralmente caracterizado por alta densidade, elevadas temperaturas de sinterização e relativamente bom desempenho mecânico. A alumina com menores teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta menor custo de fabricação e atraentes propriedades, sendo utilizadas como isoladores, peças contra desgaste e refratários (AUERKARI, 1996). Como todo material cerâmico empregado na engenharia, a alumina apresenta algumas limitações. Dentre elas estão: sua grande fragilidade, baixa tenacidade à fratura e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. A presença de poros no material é responsável por uma grande variação no módulo de elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade

reduz o módulo de elasticidade em aproximadamente 20% (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

A presença de grãos grandes e o aumento da quantidade de poros acarretam na redução da energia de fratura da cerâmica. Para o aumento da tenacidade à fratura e da tensão de ruptura da alumina em temperaturas baixas é necessário o refinamento da microestrutura, ou seja, para melhorar as propriedades mecânicas busca-se controlar a microestrutura da cerâmica, obtendo-se um material livre de defeitos, com alta densidade e pequeno tamanho de grão (BARSOUM, 2003, CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

### 3.2 SINTERIZAÇÃO

A sinterização consiste, de maneira geral, em uma técnica de processamento para a produção de materiais e componentes de densidade controlados, por meio da aplicação de energia térmica (KANG, 2005). A técnica é largamente conhecida no processamento de materiais cerâmicos. No entanto é complexa, devido aos processos físicos múltiplos e simultâneos que ocorrem, como os vários caminhos de difusão (ao longo da superfície e contorno de grão ou pela rede, transporte de vapor-evaporação e condensação) e crescimento de grão pela migração do contorno (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Para o processo de sinterização ocorrer é necessário uma força motriz. Esta força motriz macroscópica é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies, podendo ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, o que acarreta no crescimento das partículas; por meio da eliminação das interfaces sólido/vapor e criação da área de contorno de grão, seguida de crescimento de grão, o que leva à densificação (BARSOUM, 2003). Este transporte de matéria ocorre enquanto a energia livre do sistema associado às superfícies for positiva. O excesso de energia livre do sistema relacionado às superfícies pode ser reduzido por:

- Redução da área superficial devido à iniciação e/ou crescimento dos pescoços e à eliminação da rugosidade superficial das partículas, por difusão em superfície ou evaporação – condensação;

- Densificação, pela diminuição do volume dos poros por transporte de material das fronteiras de grão para as superfícies dos poros;

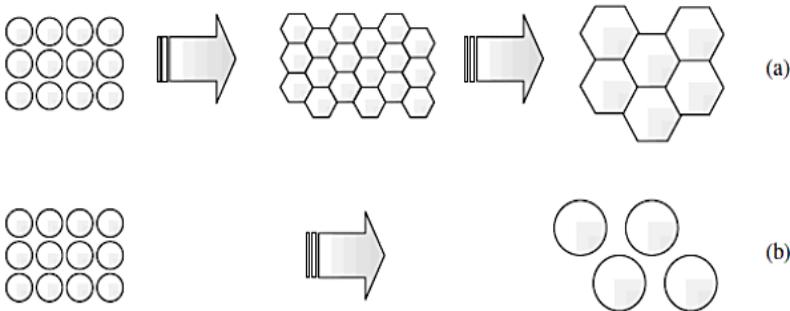
- Diminuição da área superficial associada às fronteiras de grão por crescimento deste;

- Eliminação de defeitos atômicos (lacunas e deslocações).

A cinética de sinterização é dependente da interação entre estes processos bem como de sua interdependência, assim como das características do pó utilizado, como o formato, tamanho, distribuição de tamanho de partículas e pureza (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997, GERMAN, 1996).

Para a densificação prevalecer, os poros tornam-se menores e alguns até desaparecem, e o corpo se contrai; porém se o crescimento de partículas dominar, poros e grãos crescem, estes últimos à custa dos menores (BARSOUM, 2003, CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Na Figura 2 é apresentado um esquema da redução da energia superficial das partículas.

Figura 2 - Esquema da redução da energia superficial das partículas; (a) densificação seguida por crescimento de grão; (b) crescimento de partículas.



Fonte: BARSOUM, 2003.

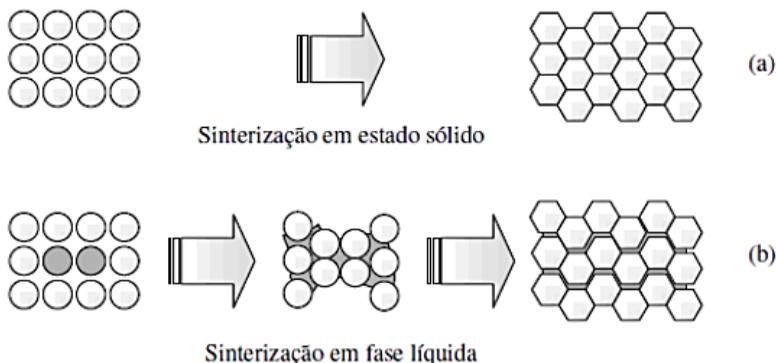
A sinterização pode ocorrer por alguns tipos de processos: sinterização no estado sólido, sinterização por fase líquida e sinterização por fluxo viscoso.

A sinterização por fase sólida ocorre pela difusão atômica no estado sólido. Um exemplo simples é para um material puro, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde o sistema é submetido a uma temperatura na faixa de 0,5-0,75 da temperatura de fusão (para a alumina a temperatura de fusão é de 2072 °C e a temperatura de sinterização geralmente está entre 1400-1650 °C). No processo ocorre a união das partículas e a redução da

porosidade (densificação) do corpo (RAHAMAN, 2003). Na próxima seção o processo de sinterização no estado sólido será mais detalhado.

Na sinterização por fase líquida, a composição e a atmosfera de sinterização possibilitam que um, ou mais componentes formem fase líquida durante a sinterização (KANG, 2005). A Figura 3 ilustra uma representação da sinterização no estado sólido e em fase líquida.

Figura 3 - Tipos de sinterização (a) Sinterização em estado sólido (b) Sinterização em fase líquida.



Fonte: BARSOUM, 2003.

Outro processo de sinterização é o de sinterização por fluxo viscoso, na qual um vidro viscoso ou líquido presente na temperatura de sinterização flui sob a ação capilar dos poros para preencher a porosidade do corpo (RAHAMAN, 2003).

### 3.2.1 Sinterização no estado sólido

A sinterização do material no estado sólido consiste no processo em que um pó compactado é transformado em um sólido rígido através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômica, juntamente com elevadas temperaturas em que predominam os processos difusivos. Neste processo, o material é transportado sem que haja a formação de líquido na estrutura (GERMAN, 1996).

Na sinterização no estado sólido, os íons se difundem pelo cristal e seu movimento está conectado com o movimento das vacâncias, que são substituídas pelos íons móveis. Para que haja o salto dos íons de

uma posição da rede para a próxima é necessária certa quantidade de energia para que a barreira seja superada, a energia de ativação.

Com o aumento da temperatura, o número de vacâncias que pode vencer a barreira aumenta exponencialmente, facilitando a difusão no estado sólido. O principal parâmetro que controla a difusão é a temperatura, mas a altura da barreira de energia, ou seja, a magnitude da energia de ativação é também influenciada pela pureza, estequiometria e estrutura do material, valência dos íons que se difundem e suas dimensões, dentre outros (KUANG; CAROTENUTO; NICOLAIS, 1997).

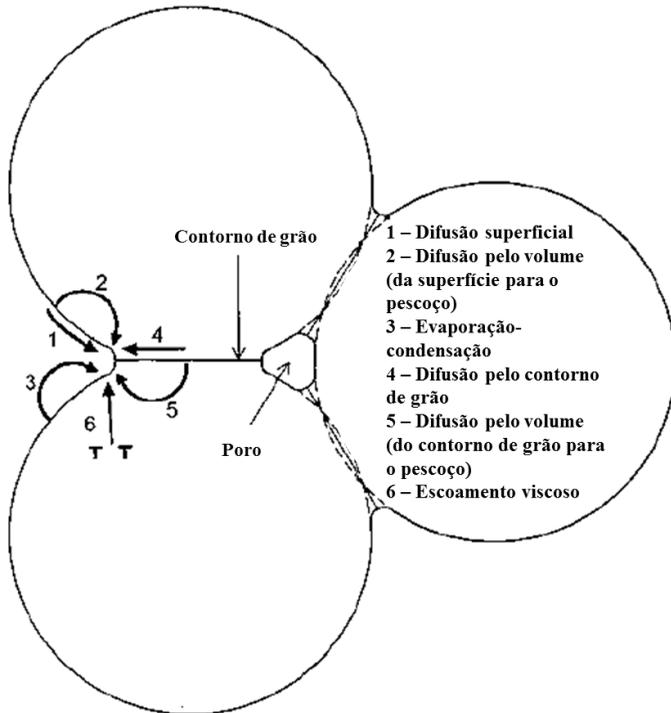
### 3.2.1.1 Mecanismos de sinterização

A sinterização no estado sólido de materiais policristalinos ocorre pelo transporte de difusão da matéria por meio de caminhos definidos que determinam os mecanismos de sinterização (RAHAMAN, 2003) e definem como acontece o fluxo de massa durante a sinterização. Estes podem ser classificados em superficiais ou volumétricos (GERMAN, 1996). Na Figura 4 são representados os mecanismos de transporte. O transporte superficial pode ocorrer através de mecanismos de evaporação-condensação e difusão superficial. O mecanismo de transporte volumétrico de matéria pode ser realizado por difusão volumétrica, difusão por contornos de grão e escoamento plástico. No mecanismo de evaporação-condensação ocorre um aumento da pressão de vapor com a elevação da temperatura. A evaporação mantém-se nas superfícies planas ou convexas das partículas, enquanto que a deposição ocorre nos pescoços, regiões de formato côncavo. Este processo costuma ser um processo dominante principalmente para pós-finos, com alta área de superfície específica e alta pressão de vapor. No caso da difusão superficial o transporte de matéria ocorre através do movimento ao longo das superfícies, que são rugosas e incluem defeitos, tais como bordas e vacâncias (GERMAN, 1996).

O mecanismo por difusão volumétrica envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, sendo a taxa de difusão uma função da temperatura, composição e curvatura das partículas. Na difusão por contornos de grão, a matéria é deslocada ao longo dos contornos e depositada na intersecção dos contornos com a superfície do pescoço. Por fim, o mecanismo de transporte de matéria via escoamento viscoso ocorre pelo movimento da estrutura de discordâncias sob tensão.

No aquecimento, há geração de discordâncias no material, que interagem com as vacâncias durante a sinterização (GERMAN, 1996).

Figura 4 - Esquema ilustrando os mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização.

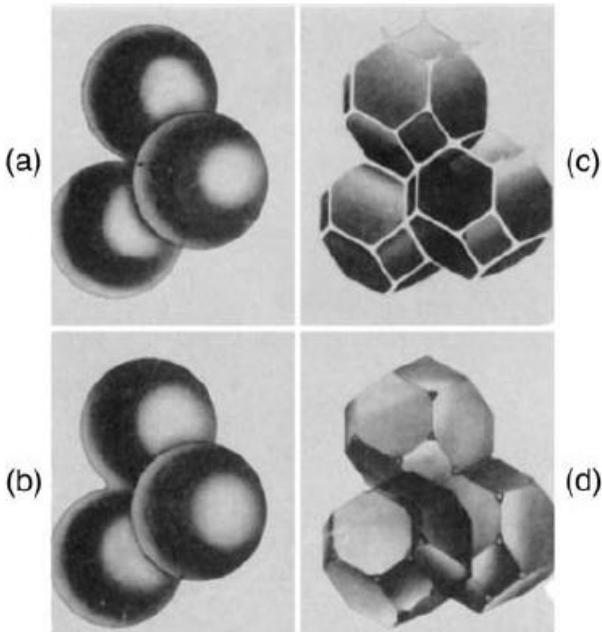


Fonte: Adaptada de RAHAMAN, 2003.

### 3.2.1.2 Estágios de sinterização

O processo de sinterização no estado sólido é tipicamente dividido em três etapas sequenciais, sendo elas: (1) a fase inicial, (2) a fase intermédia, e (3) a fase final. Uma etapa identifica um intervalo de tempo durante o qual a densidade ou a microestrutura estão relativamente bem definidas. Nos materiais policristalinos, uma representação sugerida por Coble (1961 apud RAHAMAN, 2003) (Figura 5) ilustra a geometria idealizada das estruturas para cada estágio.

Figura 5 - Modelos idealizados para os três estágios de sinterização. (a) Fase inicial: o modelo da estrutura é representado por esferas de contato tangencial. (b) Final do período da fase inicial: as esferas começam a se aglutinar. (c) Estágio intermediário: grãos escuros adotaram a forma de um tetradecaedro. (d) Estágio final: os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro tetradecaedros se encontram.



Fonte: COBLE (1961 apud RAHAMAN, 2003).

No estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam por meio do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão na junção entre elas (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). As curvaturas da superfície são eliminadas nessa fase e a contração acompanha o crescimento do pescoço para os mecanismos de densificação. Na Figura 5 essa etapa é representada pela transição das figuras (a) para a (b).

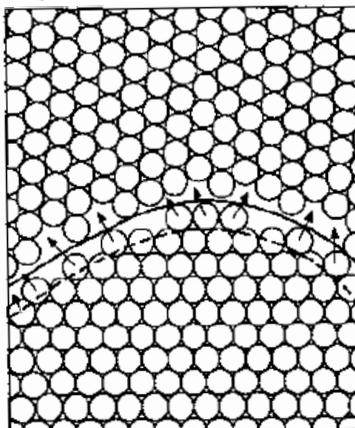
Na etapa intermediária a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. Nos modelos de sinterização, idealiza-se uma estrutura em termos de uma matriz “*spaghetti-like*” de porosidade situada ao longo do contorno de grão, conforme a Figura 5(c). Nesse estágio a densificação ocorre

simplesmente pela retração dos poros e redução da sua seção transversal. A rede de poros interconectados transforma-se em poros esféricos e isolados (constituído o início da última etapa). A fase intermediária normalmente corresponde a maior parte do processo de sinterização (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997, RAHAMAN, 2003). O estágio final inicia quando os poros migram e isolam-se nos cantos dos grãos, como é ilustrado pela estrutura idealizada na Figura 5(d); nesta etapa os poros retraem-se continuamente. Comparada aos estágios inicial e intermediário, o estágio final é um processo lento (RAHAMAN, 2003).

### 3.2.2 Crescimento de grão

Na etapa de sinterização, para a maioria dos materiais policristalinos ocorre um aumento do tamanho de grão e uma diminuição da velocidade de densificação. O aumento do tamanho de grão médio é acompanhado pela eliminação de alguns grãos menores, para a conservação da matéria (pois a soma das granulometrias individuais deve permanecer constante). O fenômeno de crescimento de grão ocorre pela movimentação dos contornos de grão. Os átomos se movem a partir da superfície convexa de um lado do contorno de grão para a superfície côncava, devido ao potencial químico dos átomos da superfície convexa ser maior (RAHAMAN, 2003). A Figura 6 mostra uma representação clássica de um contorno de grão.

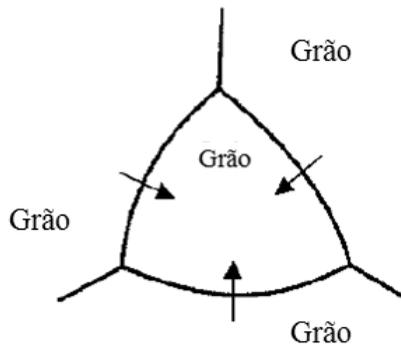
Figura 6 - Contorno de grão.



Fonte: RAHAMAN, 2003.

A diferença de potencial químico das espécies em ambos os lados das fronteiras conduz ao transporte de matéria. O resultado desse fluxo líquido é que a fronteira se move para o seu centro de curvatura (Figura 7) e acarreta ao aumento do diâmetro médio das partículas. A força motriz para o crescimento de grãos é a redução da energia livre que se associa com a redução da área total do contorno de grão (RAHAMAN, 2003).

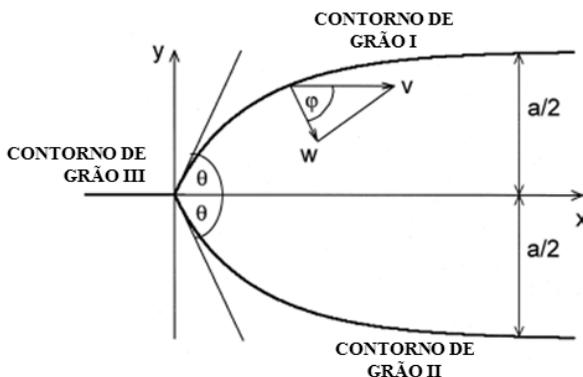
Figura 7 - Movimento do contorno de grão em direção ao seu centro de curvatura.



Fonte: Adaptada de RAHAMAN, 2003.

Em um material policristalino a estrutura granular compreende tanto no contorno de grão quanto nas junções triplas. É usualmente admitido que as junções triplas não afetam a movimentação do contorno de grão adjacente. A sua atribuição consiste no controle do equilíbrio termodinâmico nos ângulos de junção durante a movimentação do contorno. A geometria do sistema é apresentada na Figura 8. Os contornos de grão do sistema são perpendiculares ao plano do diagrama e distante da junção tripla na qual percorrem paralelos um ao outro e ao eixo x (CZUBAYKO et al., 1998).

Figura 8 - Configuração do contorno de grão em uma junção tripla durante o movimento em estado estacionário.



Fonte: Adaptada de CZUBAYKO et al., 1998.

Nas cerâmicas, o crescimento de grão é afetado por diversos fatores, como: a porosidade, impurezas, pelos aditivos de sinterização, estequiometria, sendo muitas vezes difícil descrever o comportamento de crescimento de grãos (SAKUMA, 1996). O controle da microestrutura nos materiais policristalinos, tanto em metais e cerâmicas, é tecnologicamente relevante, já que influencia em diversas propriedades fundamentais: resistência mecânica, condutividade elétrica, susceptibilidade magnética, transmissão óptica, entre outros (KURTZ; CARPAY, 1980).

### 3.2.3 Sinterização em duas etapas

O processo de sinterização tem efeito importante na microestrutura e densidade final do material, assim como o controle das características dos pós. No entanto, no estágio final da sinterização, tanto a densificação quanto o crescimento de grão ocorrem pelos mesmos mecanismos de difusão. Por isso, condições de sinterização que possibilitem a densificação ocorrer sem estimular simultaneamente o crescimento do grão são adequadas para o refinamento microestrutural (MAYO, 1996).

Na década de 90, Chu et al. (1991) realizaram um estudo sobre o processo de sinterização por duas diferentes metodologias, a sinterização isotérmica convencional (SC) e a sinterização em duas etapas. Esta consistia em um tratamento “*precoarsening*” (pré-

crescimento de grão) a uma baixa temperatura inicial, antes da sinterização isotérmica convencional. Como resultado, observou-se que a microestrutura final a partir da sinterização em duas etapas apresentou-se mais uniforme e fina do que o dos compactos sinterizados convencionalmente.

Esse novo processo de sinterização foi empregado em diferentes materiais, como em aluminas (SATO; CARRY, 1995, LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997a, LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997b), cerâmicas ferroelétricas (WU et al., 2001), zircônia estabilizada com ítria (HAN et al., 2007), porém, uma nova metodologia foi desenvolvida.

Uma modificação na técnica de sinterização, também denominada sinterização em duas etapas, foi proposta por Chen e Wang (2000). Nesta, o corpo cerâmico é submetido rapidamente a uma elevada temperatura seguindo-se de um resfriamento ao patamar de sinterização. O método consiste em suprimir o crescimento acelerado dos grãos, que normalmente ocorre na fase final da sinterização. Um aquecimento a uma alta temperatura é realizado, seguido por um congelamento estrutural. O resfriamento rápido a taxa constante, promove a supressão do crescimento dos grãos, porém permitindo a densificação ocorrer (CHEN; WANG, 2000, WANG; CHEN; CHEN, 2006).

Para determinado intervalo de temperatura denominado “janela cinética”, a densificação ocorre sem haver o crescimento de grão. Nessa região de temperatura, durante a sinterização, ocorre a eliminação da porosidade residual sem o crescimento de grão operante no estágio final. A supressão do crescimento de grãos, mas não a densificação, é determinada por uma rede de contornos de grãos ancorados por junções nos pontos triplos, que tem maior energia de ativação para a migração do que os contornos de grão. Porém, uma densidade crítica deve ser alcançada na primeira etapa para que existam junções triplas suficientes em todo o corpo (CHEN; WANG, 2000, WANG; CHEN; CHEN, 2006).

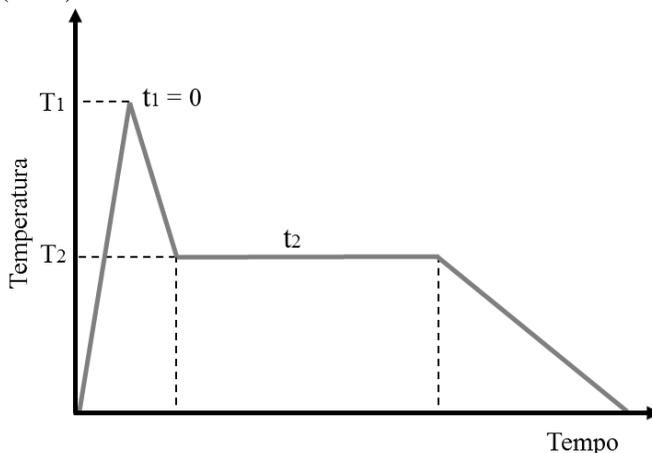
Nessa primeira etapa é recomendado alcançar uma densidade relativa suficientemente elevada (70% ou superior) (CHEN; WANG 2000, CHEN, 2000). Com a diminuição da temperatura de sinterização a um nível crítico, o crescimento de grãos é interrompido pelas junções triplas, enquanto que a densificação não é afetada. As amostras têm de ser expostas então a um prolongado aquecimento isotérmico na segunda etapa, a uma baixa temperatura (CHEN; WANG, 2000).

A determinação das temperaturas para a sinterização em duas etapas é importante para que o processo obtenha sucesso. Para valores

de densidades maiores que um valor crítico na primeira etapa de aquecimento, ocorre uma diminuição da densidade de junções triplas. Sendo assim, o efeito de mecanismo de arraste dos pontos tripos é reduzido e o controle do crescimento de grãos é afetado na etapa final de sinterização. Porém, se as densidades apresentarem-se menores que certo valor crítico, não é possível atingir a densificação do material na segunda etapa de sinterização (CHEN; WANG, 2000, HESABI et al., 2009).

Com o processo, obtêm-se corpos com altas densidades e reduzidos tamanhos de grãos, sem a aplicação de pressão. Na Figura 9 é apresentada uma representação ilustrativa da curva de sinterização sugerida por Chen e Wang (2000).

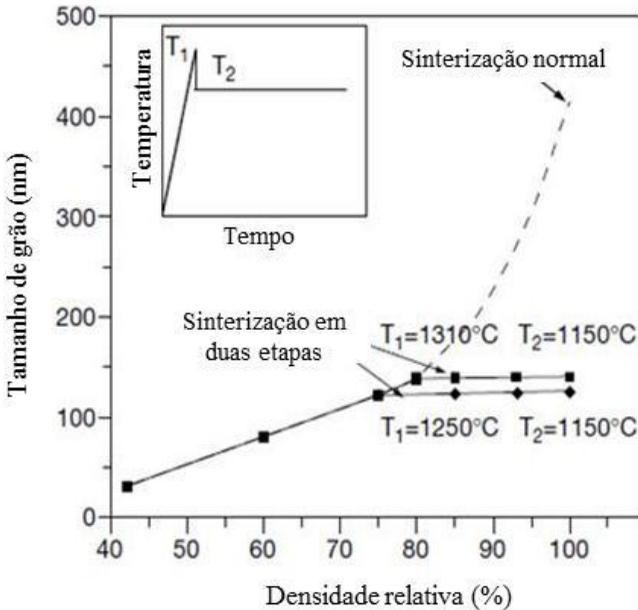
Figura 9 - Curva de sinterização em duas etapas sugerida por Chen e Wang (2000).



Fonte: A AUTORA, 2016.

Chen e Wang (2000) avaliaram óxido de ítrio pela sinterização convencional (SC) e em duas etapas (TSS). A Figura 10 mostra a relação entre a densidade relativa e o tamanho de grão da ítria pura, nestas duas condições. Com a técnica em duas etapas, amostras com elevada densidade e tamanho de grão abaixo de 200 nm foram produzidas, muito menores do que aquelas obtidas pela SC (~ 400 nm).

Figura 10 - Comparação entre a sinterização convencional e sinterização em duas etapas de ítria.



Fonte: Adaptada de CHEN; WANG, 2000.

Alguns trabalhos utilizando a técnica de sinterização em duas etapas proposta por Chen e Wang (2000) aplicadas em óxido de alumínio são encontrados na literatura. Li e Ye (2006) processaram pós nanométricos de alumina (10 nm) e obtiveram amostras com densidade relativa de 95% e tamanhos de grãos de 70 nm. Eles observaram que o valor da densidade relativa na primeira etapa de sinterização deve ser de 82% para se alcançar total densificação no segundo patamar.

Bodišová et al. (2007) avaliaram o método em uma alumina submicrométrica (150-200 nm). As amostras foram sinterizadas na primeira etapa a 1330-1450 °C e na segunda a 1100-1160 °C com patamar de 3 e 24 h, respectivamente. De acordo com os autores, a densidade mínima a ser alcançada na primeira etapa da sinterização deve ser correspondente a 92% da densidade relativa. Eles compararam este valor com a densidade obtida no trabalho de Li e Ye (2006), que foi de 82% para o primeiro estágio, e atribuíram o aumento da densificação ao menor tamanho de partícula usado por eles (10 nm) e ao menor tamanho dos

poros no corpo verde. O plano de sinterização que apresentou os melhores resultados foi para a temperatura da primeira etapa de 1400-1450 °C e da segunda etapa de 1150 °C. A densidade relativa obtida foi de 98,8% com tamanho de grão de 0,9 µm. Comparando-se com a sinterização normal (temperatura de 1350 °C com patamar de 1 h), para um valor de densidade relativa aproximada, o valor do tamanho de grão foi de 1,6 µm. Os autores avaliaram também que as amostras com densidade relativa menor que 92% não eram possíveis de densificar, mesmo com tratamentos longos na segunda etapa de sinterização.

Hesabi et al. (2009) obtiveram cerâmicas de alumina densas com tamanho de grão de até 0,5 µm por meio da sinterização em duas etapas. Foi utilizada uma alumina submicrométrica de 150 nm. Para a sinterização do material, cinco planos de sinterização em duas etapas foram empregados. A temperatura da primeira etapa variou de 1200 a 1300 °C, enquanto que a da segunda etapa variou de 1100 a 1200 °C. Patamares de 15, 50 e 64 h foram avaliados para a segunda etapa. Dois tipos de compactação foram testados, prensagem uniaxial e prensagem isostática a frio. Os autores concluíram que, diferentemente do trabalho de Bodišová et al. (2007), a densidade inicial de 75% das amostras conformadas por prensagem isostática a frio é suficiente para a remoção de poros na segunda etapa. E a diferença entre os valores de densidade relativa na primeira etapa pode ser atribuída ao método de conformação utilizada. Os melhores resultados foram conseguidos aplicando-se 1250 °C para a temperatura da primeira etapa e 1150 °C para a segunda etapa. Os resultados mostraram que as temperaturas de ambas as etapas de sinterização desempenham um papel importante na densificação e crescimento de grão de alumina, sendo que uma densificação considerável na primeira etapa não implica em uma suficiente densificação na segunda etapa. Os autores comentam também que a homogeneidade no tamanho e distribuição de tamanho de poros são fatores importantes na obtenção de grãos reduzidos na segunda etapa de sinterização.

Wang, Huang e Wu (2009) empregaram o método em uma alumina dopada com zircônia (5%). Os autores concluíram que 1450 °C é a melhor temperatura para primeira etapa de sinterização, pois menor densidade final foi obtida com temperaturas inferiores, independentemente do patamar na segunda etapa. Para a segunda etapa de sinterização, 1350-1400 °C foi definida como a melhor faixa de temperatura, onde se observou uma boa densificação do material, sem o efeito evidente da difusão superficial para o crescimento de grão. Em

comparação ao estudo de Bodišová et al. (2007), a temperatura elevada da segunda etapa foi explicada pela presença da zircônia, que aumenta a energia de ativação para a densificação da alumina. Outra observação foi com relação à inibição do crescimento de grão proporcionada pela zircônia, que induziu uma alteração da janela cinética para uma temperatura maior e modificou a relação entre tamanho de grão e densidade, em comparação à alumina pura. A cerâmica final obtida com a introdução da zircônia apresentou densidade relativa superior a 99% com tamanho de grão de 0,62-0,88  $\mu\text{m}$ .

Galusek et al. (2012) abordaram a influência de adições de óxidos metálicos (500 ppm de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ) em uma alumina sub-micrométrica (150 nm). A dopagem com  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  resultou na supressão do crescimento de grão na fase final de sinterização. As amostras dopadas foram sinterizadas até a densidade relativa próxima a 100% e o tamanho médio de grãos foi de 500 nm. A dopagem com  $\text{MgO}$  foi considerada como mais vantajosa devida a menor temperatura de sinterização (1360-1400  $^\circ\text{C}$ ) necessária para atingir uma elevada densidade final. O tamanho de grão obtido com a inserção dos dopantes na alumina (500 nm) foi o mesmo valor alcançado em uma alumina pura no trabalho de Hesabi et al. (2009).

Maca, Pouchly e Zalud (2010) avaliaram dois tipos de alumina- $\alpha$  hexagonal possuindo tamanho de partículas de 100 nm (TAI) e 240 nm (REY), uma zircônia tetragonal de 60 nm (Z3Y) e uma zircônia cúbica de 140 nm (Z8Y). As temperaturas e tempos foram variados para cada material. Comparando os resultados, os autores perceberam que houve pouco sucesso para a sinterização em duas etapas para as aluminas. Os valores de tamanho de grão foram menores, mas com pouca diferença: TAI de 0,66  $\mu\text{m}$  na sinterização convencional e 0,51  $\mu\text{m}$  para a sinterização em duas etapas. E a alumina REY diminuiu de 0,93 para 0,82  $\mu\text{m}$ . Nas amostras de zircônia percebeu-se melhora na Z8Y e nenhuma mudança para a Z3Y. Para o Z8Y a densidade relativa foi de 99,54% e o tamanho de grão de 3,58  $\mu\text{m}$  na sinterização convencional. Já para a sinterização em duas etapas, atingiu-se uma densidade relativa de 99,54% e tamanho de grão de 1,71  $\mu\text{m}$ . Um refinamento microestrutural menor foi avaliado para a alumina hexagonal e nenhum efeito para a zircônia tetragonal. Os autores sugeriram que a eficiência da sinterização em duas etapas aumenta com a simetria do cristal cerâmico, sendo este mais influente que o tamanho de partícula e microestrutura do corpo verde.

Um estudo comparando os métodos de sinterização em duas etapas proposto por Chu et al. (1991) e Chen e Wang (2000) demonstraram que ambos os métodos foram eficientes para controlar a microestrutura, quando comparados à sinterização convencional. Nas duas técnicas, o patamar foi observado ser expressivamente importante em relação ao crescimento de grão, tendo maior influência na técnica proposta por Chen e Wang (2000) (SOUZA, 2011). Chinelatto et al. (2014) também realizaram esta comparação de técnicas, só que para uma alumina com inclusões de zircônia. Os autores afirmaram que com a técnica de sinterização desenvolvida por Chen e Wang (2000) a densificação foi mais efetiva e o tamanho de grão suprimido, além do maior valor de microdureza obtido.

O método de sinterização em duas etapas pode ser útil também para controle do tamanho de poro, como no trabalho de Isobe et al. (2012) que preparou cerâmicas porosas de alumina. Ou na avaliação do efeito do processo de sinterização em duas etapas na transmitância óptica e resistência mecânica em uma cerâmica de alumina policristalina (KIM; OH; DO KIM, 2014).

Dado o exposto, percebe-se que para a alumina pura, as condições anteriores ao processamento de sinterização (como menor tamanho de partícula, o método de conformação e um reduzido tamanho de poros no corpo verde) atuam para o êxito da sinterização em duas etapas, assim como a simetria do cristal cerâmico. Foi observado também que a adição de dopantes na alumina dificulta o crescimento de grão.

Na literatura são encontrados muitos trabalhos aplicando a técnica de sinterização desenvolvida por Chen e Wang (2000). Além do óxido de alumínio, discutido anteriormente, cita-se o óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) (CHEN; WANG, 2000, WANG; CHEN; CHEN, 2006), óxido de zinco (ZnO) (MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2008, WU, 2012), dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) (MAZAHERI; HESABI; SADRNEZHAAD, 2008, MAZAHERI et al., 2009) e zircônia estabilizada com ítria (LEE, 2004, MAZAHERI; SIMCHI; GOLESTANI-FARD, 2008, MAZAHERI et al., 2009, LOURENÇO et al., 2011, XIONG; HU; SHEN, 2013), além dos carbetos (QU; ZHU, 2013, MAGNANI, 2014), das cerâmicas piezoelétricas (FANG et al., 2010, PANG et al., 2012, BAFANDEH; GHARAHKHANI; LEE, 2015) e das biocerâmicas (FATHI; KHARAZIHA, 2009, MIRHADI et al. 2015, ZHOU et al, 2015).

A técnica é utilizada e modificada para cada tipologia de material. As taxas de aquecimento e resfriamento, temperaturas e tempos de patamares são alterados, buscando-se o aperfeiçoamento do método e a melhoria do material em estudo (na microestrutura e propriedades finais).

## 4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados como material três pós de alumina- $\alpha$  comercial, com diferentes graus de pureza. O procedimento experimental foi realizado em dois estágios, sendo o primeiro para a determinação das temperaturas: temperatura da primeira etapa (T1), temperatura da segunda etapa (T2) e o patamar na segunda etapa (t2), via dilatometria óptica.

No segundo estágio as amostras foram sinterizadas nas condições definidas no primeiro estágio em forno elétrico laboratorial e na sequência foram caracterizadas física e mecanicamente. Nesta seção será especificado o tipo de material, o procedimento experimental e os ensaios de caracterização realizados.

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas três pós de aluminas- $\alpha$  comerciais da empresa Nabaltec, linha Granalox, com diferentes teores de óxido de alumínio: 92,2, 96,1 e 99,7% em massa, referenciadas no texto como aluminas 92, 96 e 99, respectivamente. Os pós de alumina foram fornecidos com aditivos orgânicos e granulados, para uso direto no processo de conformação dos corpos cerâmicos.

Na Tabela 2 são apresentados os óxidos constituintes, as propriedades físicas e os parâmetros de sinterização para cada tipo de alumina.

Tabela 2 – Óxidos constituintes, propriedades físicas e parâmetros de sinterização das aluminas estudadas.

<b>Aluminas</b>	<b>92</b>	<b>96</b>	<b>99</b>
<b>Óxidos constituintes (%)</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92,2	96,1	99,7
SiO <sub>2</sub>	2,5	3,1	0,03
CaO	2,3	0,1	0,01
MgO	2,8	0,6	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,04	0,02
<b>Propriedades físicas</b>			
d <sub>50</sub> (grânulos) (µm)	180-230	80-120	50-80
d <sub>10</sub> (partículas) (µm)	0,58	0,44	0,16
d <sub>50</sub> (partículas) (µm)	2,16	1,90	0,73
d <sub>90</sub> (partículas) (µm)	6,53	5,11	2,54
<b>Parâmetros de sinterização</b>			
Temperatura de sinterização (°C)	1580	1620	1600
Patamar (h)	2	1	2
Retração linear de queima (%)	15-16	14-15	16,8-17,8

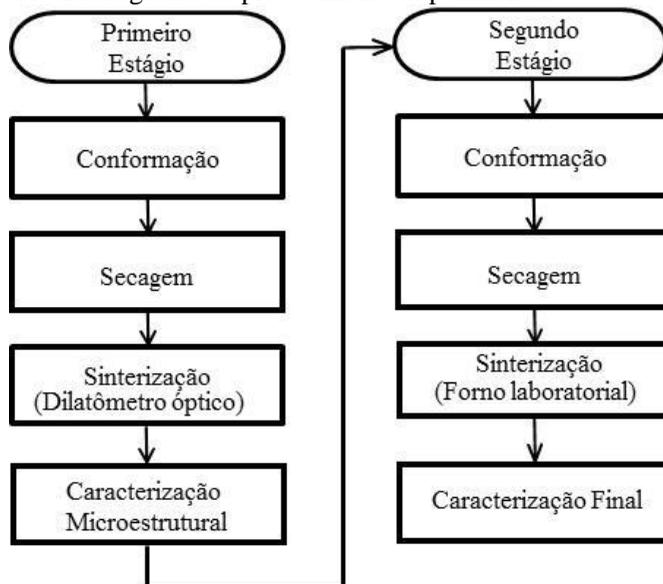
Fonte: Nabaltec.

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as etapas do processo experimental foram executadas no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) localizado no Parque Científico e Tecnológico (IParque) da UNESC. As caracterizações foram realizadas no CerTec, no Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT); instituto presente também nas dependências do IParque, e uma das análises microestruturais no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Varredura do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CCT/ UDESC-Joinville).

O fluxograma do procedimento experimental é exposto na Figura 11, que apresenta as etapas de processamento para os dois estágios do trabalho. Como as aluminas já são fornecidas com aditivos e granuladas, o processo se inicia na etapa de conformação.

Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: A AUTORA, 2016.

#### 4.2.1 Conformação e secagem

Os corpos de prova foram conformados via prensagem uniaxial de simples efeito, em uma prensa hidráulica de laboratório da marca Gabbrielli modelo GT 0785. O processo foi efetuado em três estágios, sendo dois deles de desaeração e o último estágio de compactação final. As pressões manométricas utilizadas foram de 60, 140 e 280 bar, sendo as pressões específicas de 30, 70 e 140 MPa, respectivamente.

As peças foram compactadas em molde de aço lubrificado com ácido oléico, de formato retangular, com medidas de 62,5 mm x 120 mm. Para o primeiro estágio do trabalho os corpos de prova foram cortados e lixados manualmente para um tamanho de 13 mm x 5 mm, que são as medidas padrões para as amostras sinterizadas no dilatômetro óptico. Para o segundo estágio do trabalho, onde as amostras foram sinterizadas em forno, os corpos foram cortados e lixados para um tamanho de 60 mm x 20 mm.

Na sequência, os corpos de prova foram secos em estufa laboratorial da marca Cienlab modelo CE 220/100, na temperatura de  $110 \pm 5$  °C. Após a secagem foi realizada em todas as amostras o ensaio de densidade aparente a seco.

#### 4.2.2 Definição das condições de sinterização – via dilatometria óptica

A sinterização em duas etapas consiste na aplicação de duas temperaturas: T1 e T2. Para auxiliar na definição dessas temperaturas e também do patamar na segunda etapa ( $t_2$ ), foi realizado um estudo de sinterização no dilatômetro óptico vertical Misura ODHT da marca Expert System Solutions.

Inicialmente as aluminas foram sinterizadas seguindo uma programação de sinterização convencional. As temperaturas utilizadas foram as sugeridas pelo fornecedor das aluminas, conforme mostrado na Tabela 2. Apresentando uma ressalva para a alumina 96, em que a temperatura utilizada foi de 1600 °C (temperatura máxima de trabalho do dilatômetro). O patamar foi mantido longo o suficiente para que a retração térmica linear (RL) se tornasse praticamente invariável com o tempo. A taxa de aquecimento foi mantida padrão em 10 °C/min, conforme relatado na literatura (BODIŠOVÁ et al., 2007, HESABI et al., 2009, WANG; HUANG; HU, 2009).

Com a curva de RL, foi determinada a densidade relativa instantânea (Dinst), calculada pela Equação 1.

$$Dinst = \frac{d_{seco}}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:  $d_{seco}$ : densidade aparente a seco ( $\text{g/cm}^3$ );

$\frac{\Delta L}{L_0}$ : retração térmica linear instantânea.

Com esses dados, foi definida a T1 para cada uma das três aluminas. O patamar (t1) foi de 5 min para todas as condições, conforme observado na bibliografia (BODIŠOVÁ et al., 2007, SOUZA, 2011, CHINELATTO et al., 2014).

Com a T1 já definida, foram realizados programas de sinterização em duas etapas para cada alumina, sendo as condições de temperatura e patamar para a segunda etapa avaliadas. A taxa de resfriamento para a segunda etapa foi de 30 °C/min, a máxima capacidade do dilatômetro óptico. Após a sinterização, realizou-se o ensaio de densidade aparente por imersão em água e análise microestrutural (as caracterizações serão detalhadas no item 4.2.4).

### 4.2.3 Sinterização em duas etapas em forno laboratorial

Para este estágio do trabalho foram selecionadas algumas condições de sinterização em duas etapas avaliadas via dilatométrica óptica. Estas foram selecionadas com base em duas linhas de estudo: (1) comparar os tratamentos em duas etapas com a sinterização convencional e (2) avaliar o efeito da temperatura e tempo da segunda etapa de sinterização na densidade e no tamanho de grão. Neste tópico foi realizado um planejamento fatorial com dois fatores, temperatura (T2) e patamar (t2), que foram variados em dois níveis (-1 e +1), estabelecendo-se dessa maneira um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>. O planejamento foi realizado em triplicata, com um nível de confiança de 5% ( $\alpha=0,05$ ) e intervalo de confiança de 95%.

As amostras foram tratadas termicamente em um forno elétrico laboratorial de alta temperatura, do tipo mufla vertical com elevador, da marca Fortelab, modelo ME 1700/V/E. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e a taxa de resfriamento para a segunda etapa foi de

50 °C/min, pois é a taxa comumente aplicada para o método em duas etapas para um resfriamento rápido até T2 (WANG; CHEN; CHEN, 2006, BODIŠOVÁ et al., 2007, HESABI et al., 2009). Por fim, caracterizações físicas e mecânicas foram efetuadas.

#### 4.2.4 Caracterização das amostras

Nesta etapa serão descritas as caracterizações físicas e mecânicas realizadas nas amostras.

##### 4.2.4.1 Densidade aparente a seco

O ensaio foi realizado pelo método de imersão em mercúrio, que segue o princípio de Arquimedes, na qual pela força do empuxo determina-se a densidade aparente. Inicialmente as amostras foram pesadas em uma balança da marca Marte, modelo BL 3200H e em seguida imersas no mercúrio, anotando-se o valor da massa gerada pelo empuxo que a peça experimental. A densidade do mercúrio utilizada foi correspondente a sua temperatura em  $20 \pm 2$  °C. O valor da densidade foi obtido aplicando-se a Equação 2.

$$d_{\text{seco}} = \frac{m \cdot d_{\text{Hg}}}{\text{empuxo}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:  $d_{\text{seco}}$ : densidade aparente a seco ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  
 $m$ : massa da amostra (g);  
 $d_{\text{Hg}}$ : densidade do mercúrio na temperatura do ensaio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  
 empuxo: massa da peça submersa no mercúrio (g).

##### 4.2.4.2 Densidade aparente das amostras sinterizadas

Para o ensaio de densidade aparente das amostras sinterizadas foi utilizado o método de imersão em água seguindo o princípio de Arquimedes. O procedimento foi efetuado em uma balança Shimadzu modelo AUY 220.

Inicialmente as peças foram impermeabilizadas com óleo fugante com 24 h de antecedência ao ensaio. A medida de densidade da água foi ajustada conforme a sua temperatura ( $20 \pm 2$  °C). As peças foram pesadas

e na sequência imersas individualmente em água, o próprio equipamento fornece o valor de densidade da amostra em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 4.2.4.3 Densidade relativa

A densidade relativa das amostras foi determinada pela relação da densidade aparente do sinterizado pela densidade teórica das aluminas. Como os valores de densidade teórica das aluminas não foi informada pelo fornecedor, as mesmas foram determinadas experimentalmente. Em função de o material ser fornecido com aditivos, a calcinação destes pós foi necessária para permitir a determinação da densidade real. A temperatura de calcinação foi determinada com o ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da marca TA Instruments modelo SDT Q600. A taxa de aquecimento foi de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , com temperatura máxima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em ar sintético. Assim foi determinada a temperatura de calcinação de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

O material foi calcinado em forno laboratorial, marca Fortelab, modelo ME 1700/V/E, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  até a temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e de  $1\text{ }^\circ\text{C/min}$  até  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, foi definida a densidade real a partir da técnica de picnometria em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e. O aparelho utiliza gás hélio para determinar o volume real do material e a densidade é calculada pela razão entre massa e volume.

A densidade relativa foi então determinada por intermédio da Equação 3.

$$d_{\text{rel}} = \frac{d_{\text{ap}}}{d_{\text{real}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:  $d_{\text{rel}}$ : densidade relativa (%);  
 $d_{\text{ap}}$ : densidade aparente do sinterizado ( $\text{g/cm}^3$ );  
 $d_{\text{real}}$ : densidade real ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4.2.4.4 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada em dois momentos do estudo, após a sinterização das amostras por dilatometria óptica e na caracterização final. A primeira análise foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, da marca JEOL JSM-6701F. Enquanto que para os corpos de prova sinterizados no forno,

utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipamento Zeiss EVO-MA10.

A preparação das amostras para ambas as análises consistiu na fratura dos corpos de prova com posterior recobrimento superficial de ouro.

#### 4.2.4.5 Tamanho de grão

Os valores de tamanho de grão foram determinados por meio de contagem manual, baseada em alguns critérios do método do intercepto (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2013). A quantidade mínima de interceptos deve ser de 50 interseções por imagem. Foram traçadas então linhas retas paralelas, de mesmo tamanho, sobre a micrografia, e os grãos intersectados por cada segmento de linha foram contados.

O comprimento médio do tamanho de grão foi estimado pela relação do comprimento total das linhas testes pela quantidade de interseções, proporcional à escala das micrografias.

#### 4.2.4.6 Porosidade

A porosidade das amostras foi definida pela relação dos valores de densidade aparente do sinterizado pela densidade real das aluminas, conforme demonstrado na Equação 4.

$$P = \left( 1 - \frac{d_{ap}}{d_{real}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: P: porosidade (%);

$d_{ap}$ : densidade aparente do sinterizado ( $\text{g/cm}^3$ );

$d_{real}$ : densidade real ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4.2.4.7 Módulo de resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão das peças sinterizadas foi realizada pelo método a três pontos, com base na norma ASTM 1161-13. O equipamento utilizado para o ensaio foi uma máquina universal de ensaios EMIC DL10000. O módulo de resistência à flexão a três pontos foi calculada pela Equação 5 (ASTM 1161-13).

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{Q \cdot L}{b \cdot d^2} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:  $\sigma$ : tensão máxima de ruptura (MPa), chamado no texto de módulo de resistência à flexão - MRF;

Q: carga máxima aplicada (kgf);

L: espaçamento dos apoios (mm);

B: largura do corpo de prova (mm);

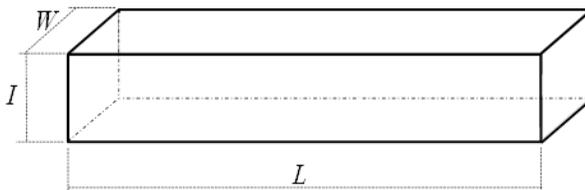
d: espessura do corpo de prova (mm).

#### 4.2.4.8 Módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade foi realizada com o uso do equipamento Sonelastic (ATCP Engenharia Física). O aparelho consiste em um analisador de vibrações transitórias, das quais se extraem as frequências para o cálculo do módulo de elasticidade. Pelo processamento da resposta acústica do corpo a uma excitação mecânica por impulso (um leve impacto na superfície do corpo de prova), o software identifica quais são as frequências de vibração e os respectivos amortecimentos (ATCP, 2010).

Inicialmente foram realizadas as medições nas amostras. Um desenho esquemático das dimensões é apresentado na Figura 12. As proporções de tamanho e massa dos corpos de prova foram seguidas conforme as orientações do equipamento.

Figura 12 - Representação esquemática das medidas dos corpos de prova para realização do módulo de elasticidade.



Fonte: Milak, 2014.

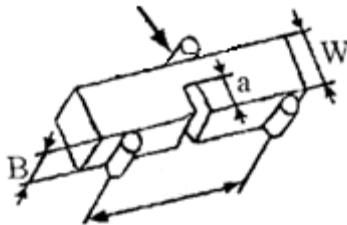
Na sequência, a peça foi posicionada no equipamento e excitada através de uma leve pancada mecânica. A resposta acústica foi captada por um microfone e processado pelo software que calcula o valor do módulo de elasticidade.

#### 4.2.4.9 Tenacidade à fratura

O procedimento para determinar a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi baseado no método do entalhe. Esta metodologia constitui na produção de um entalhe no corpo de prova, com posterior medição de sua resistência mecânica. O entalhe deve ser de tamanho conhecido, correspondente a 40% da espessura total da amostra. No ensaio de resistência mecânica foi utilizado o método a três pontos em uma máquina universal de ensaios EMIC DL10000.

Uma representação esquemática do corpo de prova com o entalhe e a configuração do método de resistência mecânica é apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Representação do entalhe nos corpos de prova.



Fonte: Adaptada de GOGOTSI, 2003.

O  $K_{IC}$  do material é calculado pela Equação de Griffith, demonstrada na Equação 6.

$$K_{IC} = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{a} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:  $K_{IC}$ : tenacidade à fratura ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ );  
 $\sigma$ : tensão máxima de ruptura (MPa);  
 $Y$ : fator de forma;  
 $a$ : altura do entalhe/defeito natural (mm).

O fator de forma para este tipo de entalhe é dado pela Equação 7.

$$Y = 1,99 - 2,47 \left(\frac{a}{B}\right) + 12,97 \left(\frac{a}{B}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{B}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{a}{B}\right)^4 \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:  $Y$ : fator de forma (adimensional);

B: largura do corpo de prova (mm).

#### 4.2.4.10 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado pela técnica Knoop em um equipamento da marca Future-Tech FM-700. Foi efetuada uma preparação na superfície dos corpos de prova: lixamento utilizando lixas com diferentes granulometrias, de 80 a 1200 mesh e polimento com pasta de diamante, a fim de assegurar uma impressão bem definida para posterior medição. A carga aplicada foi de 2000 g por 15 s.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente.

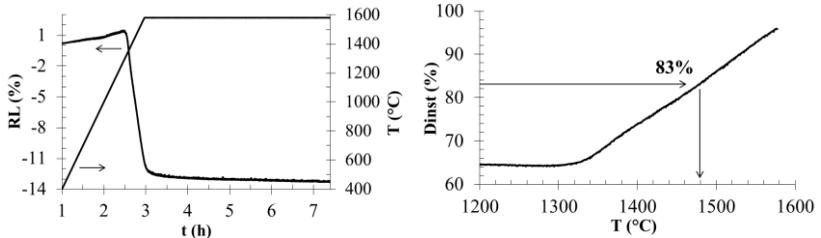
### **5.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS**

#### **5.1.1 Definição da temperatura da primeira etapa**

No processo de sinterização em duas etapas é necessário se determinar inicialmente a temperatura da primeira etapa (T1). Segundo Chen e Wang (2000), para o sucesso da sinterização em duas etapas, elevada densidade deve ser alcançada na primeira etapa. Em seu estudo, para pós nanométricos de ítria, a temperatura foi definida para se alcançar uma densidade de 75% nesta etapa. Li e Ye (2006) verificaram que para pós nanométricos de alumina, 82% de densidade relativa deveria ser atingida. No entanto, Bodišová et al. (2007) avaliaram que para pós de alumina submicrométrica, a densidade relativa na primeira etapa deve ser de 92%. Souza (2011) verificou que a partir de 1400 °C o crescimento de grãos foi mais intenso para uma alumina submicrométrica, então determinou essa temperatura para a primeira etapa, na qual obteve uma densidade relativa de 81%.

Para esse estudo foi determinado que a T1 seria a temperatura na qual a densidade relativa instantânea de 83% fosse atingida. As aluminas foram sinterizadas conforme descrito no item 4.2.2 e nas Figuras 14, 15 e 16 são apresentadas as curvas de retração térmica linear (RL) e densidade relativa instantânea (Dinst) para as aluminas 92, 96 e 99, respectivamente.

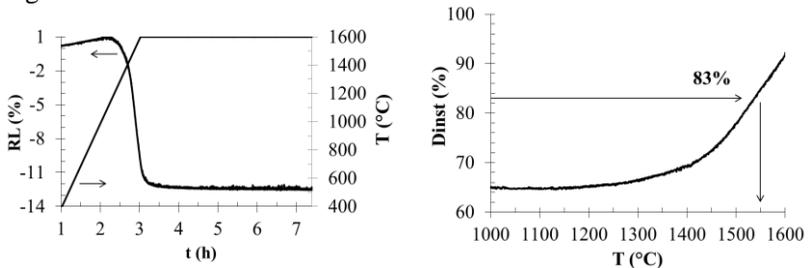
Figura 14 - Curvas de RL e Dinst da alumina 92.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Com a curva de RL da alumina 92, verifica-se que com o aumento do tempo, após a máxima temperatura, há pouca variação na RL, sendo a RL máxima de 13,3%. Pela curva de Dinst, observa-se que a temperatura em que o material atinge 83% de Dinst é 1480 °C.

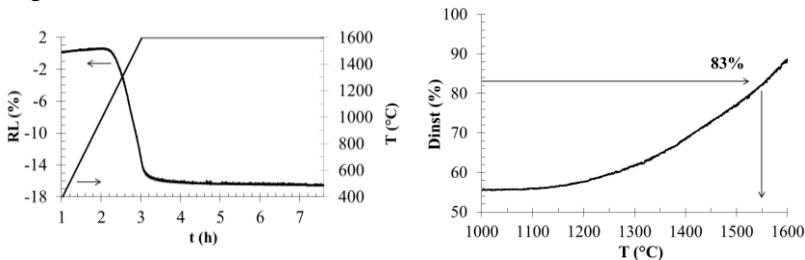
Figura 15 - Curvas de RL e Dinst da alumina 96.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Para a alumina 96, nota-se que após se atingir a temperatura máxima não há variação expressiva da RL com o tempo, ou seja, não há mais densificação relevante do material. No entanto, ocorrem mudanças na microestrutura do material, como o aumento do tamanho de grão. A RL máxima foi de 12,5% e conforme destacado na curva de Dinst, a T1 foi de 1550 °C.

Figura 16 - Curvas de RL e Dinst da alumina 99.



Fonte: A AUTORA, 2016.

E, por fim, para a alumina 99, a curva de RL apresenta um comportamento similar à alumina 96, com pouca variação da RL com o tempo na máxima temperatura. A RL máxima foi de 16,6% e a temperatura para Dinst de 83% foi de 1550 °C.

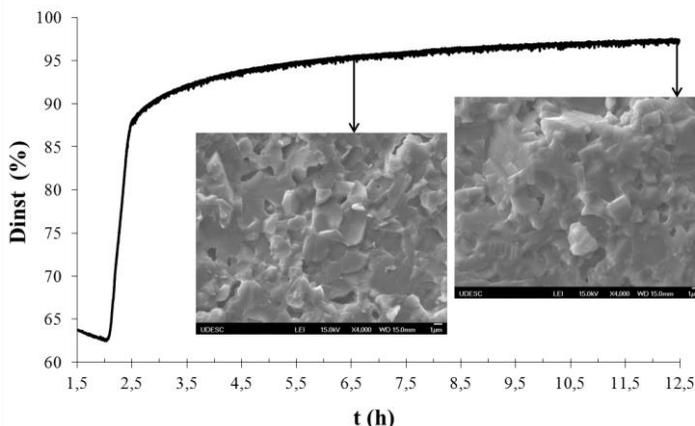
Estas temperaturas da primeira etapa (1480 °C para a alumina 92 e 1550°C para as aluminas 96 e 99) serão empregadas para o estudo das condições da segunda etapa de sinterização, T2 e t2.

### 5.1.2 Definição da temperatura e patamar da segunda etapa

No estágio final da sinterização, tanto a densificação quanto o crescimento de grão ocorrem pelos mesmos mecanismos de difusão (MAYO, 1996). Assim, com o aumento da densidade, tem-se o aumento do tamanho de grão. Geralmente, as propriedades mecânicas são aprimoradas com a maior densidade, porém desfavorecidas com o um tamanho de grão elevado. Neste sentido, esse estudo visa definir T2 e t2 para compatibilizar esses dois efeitos (densidade e tamanho de grão).

A segunda etapa de sinterização ocorre a uma temperatura menor, em que o processo transcorre com uma microestrutura dita como “congelada”. Nesta, uma cinética mais lenta é conduzida, mas suficiente para densificar o material sem o crescimento de grão (CHEN; WANG, 2000). Nas figuras subsequentes são apresentadas as curvas de Dinst de um programa de sinterização em duas etapas aplicado para cada alumina; na Figura 17 é apresentado para a alumina 92.

Figura 17 - Curva de Dinst da alumina 92 para T2 de 1430 °C.

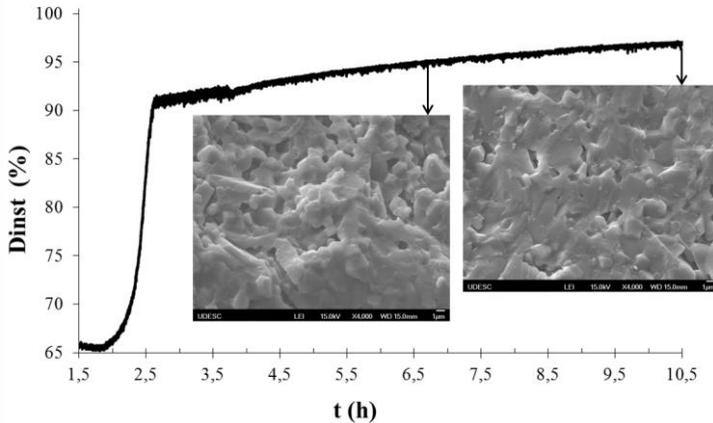


Fonte: A AUTORA, 2016.

Na alumina 92, uma só T2 foi estudada, de 1430 °C. Analisando-se a Figura 17, verifica-se pouca variação da Dinst após cerca de 6,5 h de sinterização; no entanto sabe-se que o tamanho de grão continua crescendo. Para avaliar essa diferença, dois ciclos térmicos foram realizados com patamares de 4 e 10 h. As micrografias destacadas na curva são das amostras tratadas após cada um destes t2. Uma comparação visual das micrografias indica pouca diferença na porosidade e no tamanho de grão com a maior t2.

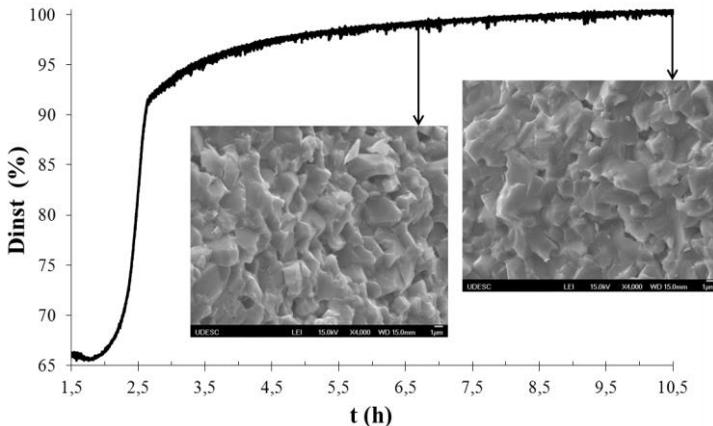
Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas as curvas Dinst da alumina 96 para as duas T2 analisadas, 1450 e 1500 °C, respectivamente.

Figura 18 - Curva de Dinst da alumina 96 para T2 de 1450 °C.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Figura 19 - Curva de Dinst da alumina 96 para uma T2 de 1500 °C.

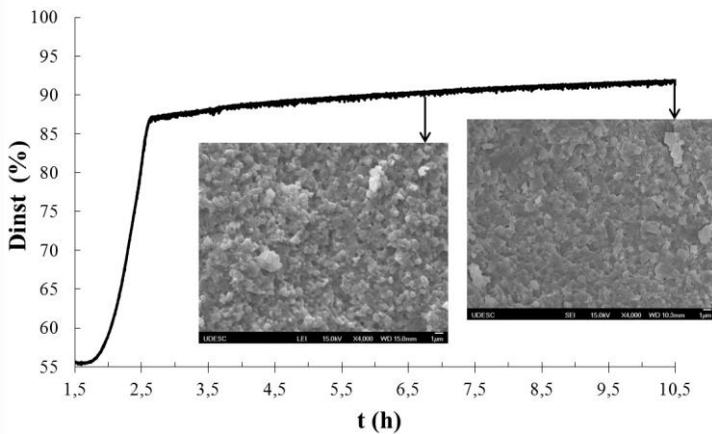


Fonte: A AUTORA, 2016.

Na curva de Dinst da alumina 96 para T2 de 1450 °C (Figura 18), percebe-se maior variação da Dinst com o aumento do patamar até cerca de 6,5 h; no entanto, para T2 maior (Figura 19) essa variação é menos perceptível. Nesta análise, quatro ciclos térmicos foram efetuados, variando-se o patamar em 4 e 8 h para ambas as T2. Comparando-se as micrografias para diferentes T2, visualmente pode-se observar que T2 de 1500 °C acarretou num aumento da densificação e do tamanho de

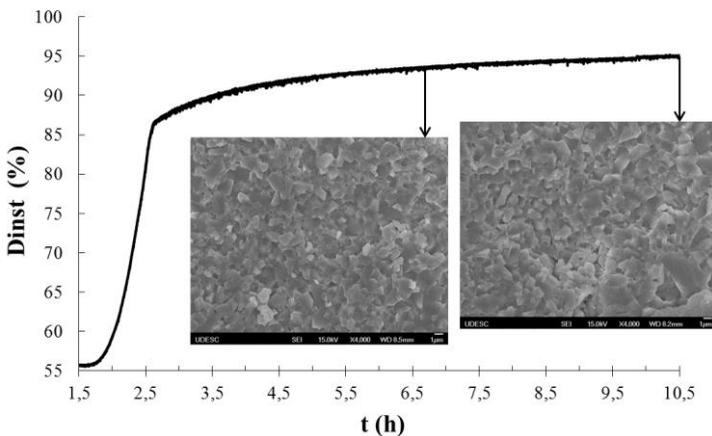
grão nas amostras. E entre as micrografias com a mesma T2, poucas variações no tamanho de grão são perceptíveis, o que sugere microestruturas similares com a utilização de t2 menor. Além disso, aparentemente as amostras em cada T2 atingiram a mesma densificação nos patamares escolhidos (4 e 8 h). Por fim, são apresentadas as curvas de Dinst para a alumina 99, Figuras 20 e 21, para cada T2 aplicada.

Figura 20 - Curva de Dinst da alumina 99 para uma T2 de 1450 °C.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Figura 21 - Curva de Dinst da alumina 99 para T2 de 1500 °C.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Nas Figuras 20 e 21 é observável pequena variação da Dinst com o aumento do patamar a partir de 6,5 h. De fato, as micrografias mostram aparente constância de densificação em função do patamar. Assim para a alumina 99 foi realizado também quatro programas de sinterização, com patamar em 4 e 8 h para duas T2 (1450 e 1500 °C). Comparando-se visualmente as micrografias desta alumina (99) com as outras duas (92 e 96), verifica-se uma maior supressão do crescimento de grão, já que visivelmente o tamanho de grão está menor. Isto pode estar relacionado ao menor tamanho de partícula inicial da alumina 99 ( $d_{50} = 0,73 \mu\text{m}$ ) e melhor efeito da técnica de sinterização em duas etapas na inibição do crescimento de grão para esta alumina.

Comparando-se as micrografias das Figuras 20 e 21, pode-se perceber que com maior T2 (1500 °C) atinge-se maior densificação do material. Além disso, comparando-se as micrografias da Figura 21, pode-se concluir que não há aumento considerável na densificação do material. Desta forma, T2 a 1500 °C e menor t2 poderia permitir a obtenção de uma microestrutura com maior densificação e menor tamanho de grão. Assim, os resultados obtidos sugerem que o melhor programa de sinterização em duas etapas para as aluminas estudadas é representado pela maior T2 e menor t2.

Na Tabela 3 são listadas todas as condições de sinterização em duas etapas (TSS) avaliadas para cada tipo de alumina com sua respectiva densidade relativa ( $d_{rel}$ ).

Tabela 3 - Condições do tratamento TSS e  $d_{rel}$  para as aluminas estudadas.

<b>Tratamentos</b>	<b>T1 (°C)</b>	<b>t1 (min)</b>	<b>T2 (°C)</b>	<b>t2 (h)</b>	<b><math>d_{rel}</math> (%)</b>	<b>*DP (%)</b>
92-TSS1	1480	5	1430	4	95,59	0,01
92-TSS2	1480	5	1430	10	96,94	0,01
96-TSS1	1550	5	1450	4	91,66	0,01
96-TSS2	1550	5	1450	8	93,45	0,00
96-TSS3	1550	5	1500	4	96,76	0,01
96-TSS4	1550	5	1500	8	97,31	0,01
99-TSS1	1550	5	1450	4	91,34	0,00
99-TSS2	1550	5	1450	8	93,63	0,01
99-TSS3	1550	5	1500	4	96,22	0,00
99-TSS4	1550	5	1500	8	97,13	0,00

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

A partir destes resultados foram determinadas as condições de TSS que seriam conduzidas para as próximas análises do trabalho. Conforme já argumentado, foi identificado que os melhores resultados de TSS seriam obtidos com os programas de sinterização com maior T2 e menor t2. Para confirmar isto, estes programas foram selecionados para a análise comparativa com o processo convencional de sinterização, cujos programas são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Tratamentos selecionados para a análise comparativa.

<b>Tratamentos</b>	<b>T1 (°C)</b>	<b>t1 (min)</b>	<b>T2 (°C)</b>	<b>t2 (h)</b>
92-TSS1	1480	5	1430	4
92-SC	1580	120	-	-
96-TSS3	1550	5	1500	4
96- SC	1620	60	-	-
99-TSS3	1550	5	1500	4
99- SC	1600	120	-	-

Fonte: A AUTORA, 2016.

Com o intuito de se avaliar somente o efeito da sinterização em duas etapas, foi escolhida a alumina na qual a supressão do tamanho de grão foi mais evidenciado, neste caso a alumina 99. Na Tabela 5 são relacionados os TSS processados.

Tabela 5 - Tratamentos TSS para a alumina 99.

<b>Tratamentos</b>	<b>T1 (°C)</b>	<b>t1 (min)</b>	<b>T2 (°C)</b>	<b>t2 (h)</b>
99-TSS1	1550	5	1450	4
99-TSS2	1550	5	1450	8
99-TSS3	1550	5	1500	4
99-TSS4	1550	5	1500	8
99- SC	1600	120	-	-

Fonte: A AUTORA, 2016.

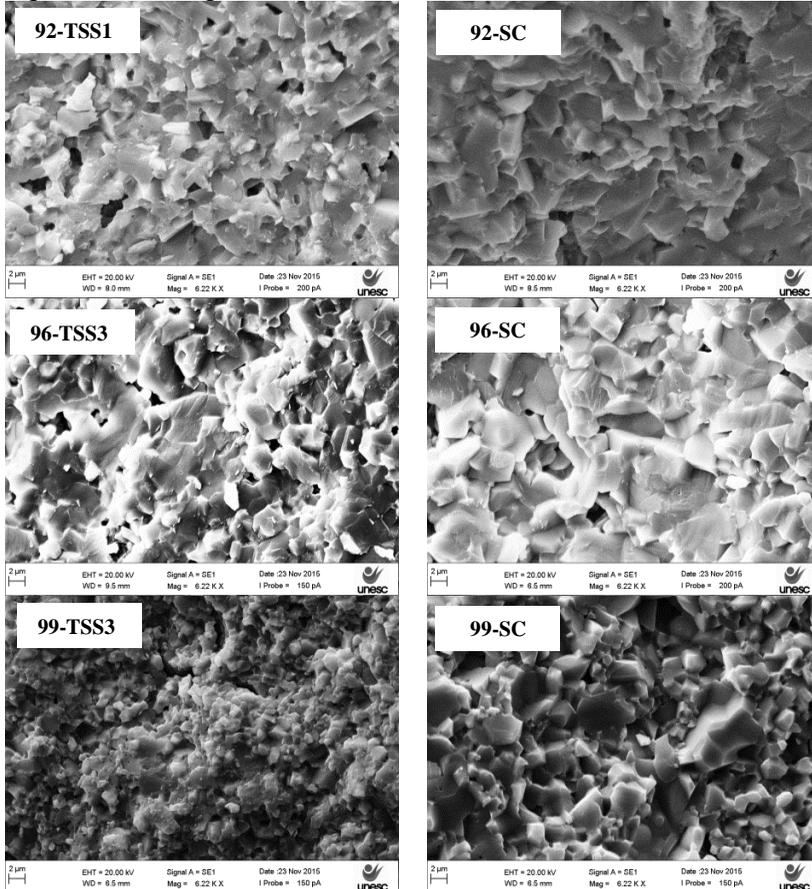
## 5.2 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados que comparam os métodos de sinterização em duas etapas com o convencional para os três tipos de alumina.

### 5.2.1 Densidade relativa e tamanho de grão

Inicialmente a Figura 22 apresenta as micrografias de cada alumina para os dois tipos de tratamento estudados.

Figura 22 - Micrografias das amostras sinterizadas via TSS e SC.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Com a observação visual das micrografias, contata-se que as amostras sinterizadas pelo tratamento de SC proporcionou à todas as aluminas maior densificação. Entretanto, nas amostras tratadas por TSS, é perceptível que os grãos são menores, principalmente para a alumina 99. As medidas da densidade relativa ( $d_{rel}$ ) e do tamanho de grão médio

(TGM) das amostras são apresentadas na Tabela 6. Os valores de densidade a seco ( $d_{\text{seco}}$ ) e densidade real ( $d_{\text{real}}$ ) também são mostrados.

Tabela 6 - Densidade aparente a seco ( $d_{\text{seco}}$ ), real ( $d_{\text{real}}$ ), relativa ( $d_{\text{rel}}$ ) e TGM para as aluminas estudadas.

	92		96		99	
	TSS	SC	TSS	SC	TSS	SC
$d_{\text{seco}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,54		2,56		2,21	
*DP (g/cm <sup>3</sup> )	0,09		0,07		0,05	
$d_{\text{real}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,70		3,80		3,94	
*DP (g/cm <sup>3</sup> )	0,02		0,03		0,01	
$d_{\text{rel}}$ (%)	96,34	99,93	97,32	98,19	97,04	98,20
*DP (%)	0,73	0,00	0,39	0,33	0,50	0,38
TGM ( $\mu\text{m}$ )	2,51	3,28	2,49	2,78	0,94	2,65
*DP ( $\mu\text{m}$ )	0,08	0,29	0,23	0,09	0,15	0,12

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Observa-se que a alumina 99, que exibe o menor tamanho de partículas inicial ( $d_{50} = 0,73 \mu\text{m}$ ) dentre as aluminas estudadas, apresenta também a menor  $d_{\text{seco}}$ . Para partículas finas (0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ ), o processo de sinterização é favorecido devido ao aumento da área superficial específica e, conseqüentemente, da reatividade; no entanto, isto afeta o empacotamento do pó causado pela menor fluidez (CAMARGO, 1993).

Com os dados da Tabela 6, observa-se que para a alumina 92, a  $d_{\text{rel}}$  foi bem menor para a TSS do que para SC. Neste caso, constata-se que a T2 utilizada (1430 °C) foi muito baixa e a densificação foi incompleta, devido possivelmente à supressão da difusão atômica. A condição ideal com o TSS seria aquela em que  $d_{\text{rel}}$  é aumentada e o crescimento de grão inibido; para a alumina 96, há pouca diferença no TGM da TSS em comparação com a SC. A condição que mais se aproximou do cenário ideal foi para a alumina 99, com valores de  $d_{\text{rel}}$  próximos para ambos os tratamentos, mas com grande redução do TGM.

Com relação à microestrutura do material e suas propriedades mecânicas, é conhecido que as cerâmicas com tamanho de grão refinado exibem maior resistência à fratura do que as cerâmicas com grãos grosseiros (WACHTMAN; CANNON; MATTHEWSON, 2009).

Assim, foi verificado o efeito destas diferenças de  $d_{rel}$  e TGM das aluminas em algumas das suas propriedades mecânicas.

## 5.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas

Neste tópico são apresentados os resultados das propriedades mecânicas.

### 5.2.2.1 Módulo de resistência à flexão

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de módulo de resistência à flexão (MRF) das aluminas estudadas para cada tratamento térmico.

Tabela 7 - MRF para as aluminas estudadas.

	92		96		99	
	TSS	SC	TSS	SC	TSS	SC
MRF (MPa)	216,49	265,93	241,94	308,81	354,26	285,96
*DP (MPa)	26,29	46,93	34,36	46,72	36,97	9,92

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Os valores de MRF para as aluminas 92 e 96 tratadas por SC são maiores que aqueles obtidos para as amostras sinterizadas por TSS; já para a alumina 99 sinterizada por TSS, elevado valor de MRF é observado. Apesar das aluminas sinterizadas por TSS terem apresentado menor  $d_{rel}$  que aquelas obtidas por SC, a redução do tamanho de grãos pode ter exercido um efeito compensatório, já que houve uma redução de TGM (na alumina 99 esta diminuição foi de 2,65 para 0,94  $\mu\text{m}$ ).

Todos os valores de RMF estão de acordo com a norma DIN EN 60672 (1999 apud MARTIENSSEN; WARLIMONT, 2006), que apresenta valores de referência para cerâmicas de alumina (com porosidade aberta de 0% em volume) com 92-96% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre 230-400 MPa e entre 300-580 MPa para cerâmicas com mais de 99% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.2.2.2 Módulo de elasticidade e porosidade

Na Tabela 8 são apresentados o módulo de elasticidade (E) e a porosidade (P). É observado que os valores ficaram dentro da faixa

indicada pela norma DIN EN 60672 (1999 apud MARTIENSSEN; WARLIMONT, 2006), de 220-340 GPa para cerâmicas com 92-96% de  $Al_2O_3$ ) e de 300-380 GPa com mais de 99% de  $Al_2O_3$  (ambas referenciadas com porosidade aberta de 0% em volume).

Tabela 8 - Módulo de elasticidade (E) e porosidade (P) para as aluminas estudadas.

	92		96		99	
	TSS	SC	TSS	SC	TSS	SC
E (GPa)	283,35	314,65	319,88	331,14	358,27	376,46
*DP (GPa)	3,66	1,46	2,66	3,63	4,08	3,70
P (%)	3,66	0,07	2,68	1,81	2,96	1,80
*DP (%)	0,73	0,00	0,39	0,33	0,50	0,38

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Segundo Callister Jr. e Rethwisch (2013), a porosidade residual tem um efeito negativo no E. Nas aluminas tratadas por TSS, a porosidade foi maior e, portanto, menores valores de E foram obtidos.

### 5.2.2.3 Tenacidade à fratura e microdureza

Na Tabela 9 são apresentados os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) e microdureza Knoop (HK).

Tabela 9 – Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) e HK para as aluminas estudadas.

	92		96		99	
	TSS	SC	TSS	SC	TSS	SC
$K_{IC}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	3,16	4,11	3,13	3,98	3,73	4,09
*DP (MPa.m <sup>0,5</sup> )	0,46	0,28	0,24	0,36	0,27	0,28
HK (GPa)	12,5	12,7	14,2	16,1	16,6	17,5
*DP (GPa)	1,8	1,3	1,4	1,4	2,1	3,2

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Para os materiais cerâmicos, o aumento da tenacidade à fratura contribui para a redução da fragilidade. Todas as aluminas tratadas por SC apresentaram maiores valores de  $K_{IC}$  do que as tratadas por TSS.

Medvedovski (2010) apresenta para uma alumina com pureza de 99,7% um valor de  $K_{IC}$  de 3,1 a 3,4  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Para a alumina 99, com a mesma pureza, o  $K_{IC}$  pela TSS foi de 3,73  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , superior ao obtido para uma alumina sinterizada por SC.

A microdureza consiste em uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2013). As cerâmicas de alumina com elevado teor de coríndon e microestrutura refinada, geralmente exibem valores mais elevados de dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade (MEDVEDOVSKI, 2010). Os valores de HK foram todos maiores para as aluminas tratadas por SC. Swab (2004) apresenta um valor de microdureza Knoop de 14,1 GPa para uma cerâmica de alumina comercial. As aluminas de maior pureza estudadas neste trabalho (aluminas 96 e 99) apresentaram valores de HK acima desta referência.

Em resumo, conclui-se que o tratamento de TSS foi efetivo na redução do TGM da alumina 99, de 2,65  $\mu\text{m}$  na SC para 0,94  $\mu\text{m}$  no TSS, para valores de  $d_{rel}$  aproximados (98,2% e 97,04% para SC e TSS, respectivamente). As propriedades mecânicas de todas as aluminas foram menores para o tratamento TSS, comparada à SC, porém para a alumina 99 essa diferença foi menor.

Com estes resultados, verifica-se que os programas de sinterização em duas etapas aplicado nas aluminas, com tamanho de partícula média inicial na faixa de 0,73 a 2,16  $\mu\text{m}$ , não proporcionou notáveis ganhos nas propriedades mecânicas em relação a SC. Estes resultados estão em concordância com um estudo recente de Bodišová et al. (2015), no qual eles questionam a real eficiência da sinterização em duas etapas para supressão do crescimento dos grãos na fase final de sinterização da alumina, com tamanho de partícula inicial submicrométrico. Eles concluem que para uma alumina com 99,99% de pureza e tamanho de partícula de 150 nm, o efeito combinado da sinterização em duas etapas com dopagem de óxidos metálicos possibilita realmente a supressão do crescimento de grãos em densidades relativas superiores a 99%.

Avaliando-se os programas de sinterização de ambos os tratamentos, indica-se possível ganho energético com o tratamento TSS pela redução da temperatura máxima de trabalho (de 1600 °C na SC para 1500°C com TSS).

## 5.3 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS PARA ALUMINA 99

### 5.3.1 Planejamento fatorial

Inicialmente são apresentados os resultados do planejamento fatorial realizado para os tratamentos TSS da alumina 99. Na Tabela 10 é demonstrada uma análise do efeito dos fatores temperatura (T2) e patamar (t2) sobre a variável resposta de densidade relativa ( $d_{rel}$ ).

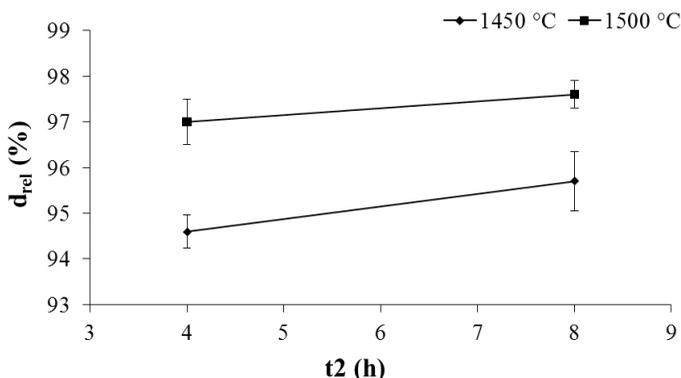
Tabela 10 - Valores do Efeito e do P-valor sobre  $d_{rel}$ .

Variável	Fator	Efeito	P-valor
$d_{rel}$	Temperatura (T2)	2,1352	0,000012
	Patamar (t2)	0,8825	0,004318
	(T2) por (t2)	-0,35068	0,156429

Fonte: A AUTORA, 2016.

Avaliando-se os fatores T2 e t2 e sua interação, tanto a temperatura (P-valor = 0,000012) quanto o patamar (P-valor = 0,004318) são fatores significativos individualmente na  $d_{rel}$ . Destes, a temperatura foi a que apresentou o maior efeito sobre esta variável, tendo uma influência positiva, ou seja, quanto maior a temperatura maior a  $d_{rel}$ . O valor de  $R^2$  foi de 0,9314, indicando que o modelo estatístico está adequado. Na Figura 23 é demonstrada a interação dos fatores para  $d_{rel}$ .

Figura 23 - Interação da T2 e t2 para  $d_{rel}$ .



Fonte: A AUTORA, 2016.

Por meio da Figura 23 e conforme já argumentado na Tabela 10, confirma-se que como as retas são aproximadamente paralelas, não há interação entre os fatores. Na Tabela 11 é apresentado o efeito dos fatores sobre a variável TGM.

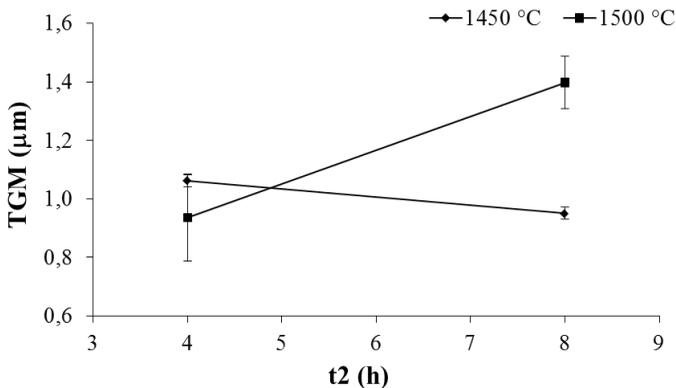
Tabela 11 - Valores do Efeito e do P-valor sobre TGM.

Variável	Fator	Efeito	P-valor
TGM	Temperatura (T2)	0,1602	0,013841
	Patamar (t2)	0,1751	0,008958
	(T2) por (t2)	0,2859	0,000511

Fonte: A AUTORA, 2016.

Nota-se que para TGM, a temperatura (P-valor = 0,013841) e o patamar (P-valor = 0,008958) são fatores significativos, assim como a interação (P-valor = 0,000511) entre estes. Todos estes tem efeito positivo. Os fatores individuais apresentam efeito similar, no entanto a interação tem maior efeito sobre TGM. Na Figura 24 é mostrado o gráfico de interação para TGM.

Figura 24 - Interação da T2 e t2 para TGM.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Pela análise da Figura 24 pode-se também confirmar, conforme verificado na avaliação da Tabela 11, que existe a interação entre os fatores pela intersecção das retas.

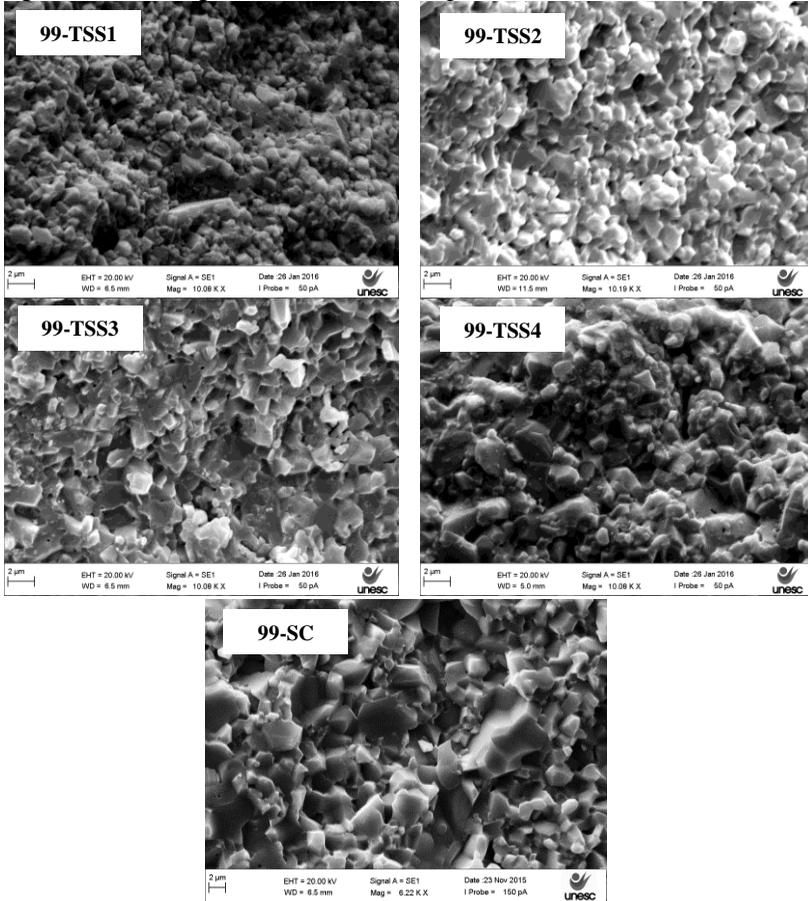
Na sinterização em duas etapas, a segunda etapa deve ocorrer numa faixa de temperatura (janela cinética) onde a difusão ocorre pelo contorno de grão ou pelo volume, enquanto o movimento do contorno de grão é restrito. Para T2 muito alta, o crescimento de grão pode ocorrer. As amostras têm de ser expostas então a um prolongado aquecimento isotérmico na segunda etapa, a uma baixa temperatura (CHEN; WANG, 2000).

Segundo Souza (2011), o patamar tem maior influência no tamanho de grão para o TSS proposto por Chen e Wang (2000). Com a análise realizada neste estudo, observa-se que é a interação da temperatura e do patamar da segunda etapa que interferem mais no TGM.

### **5.3.2 Comparação dos tratamentos em duas etapas**

Neste tópico é apresentada uma comparação dos tratamentos de sinterização em duas etapas da alumina 99 com a sinterização convencional. Na Figura 25 são mostradas as micrografias da alumina 99 para os tratamentos TSS e SC.

Figura 25 - Micrografias da alumina 99 para os diferentes tratamentos.



Fonte: A AUTORA, 2016.

Observa-se pelas micrografias que todos os tratamentos TSS aplicados foram satisfatórios para inibição do crescimento de grão, comparado a SC, em especial com a T2 inferior (1450 °C), TSS1 e TSS2. Na Tabela 12 são apresentados os valores de  $d_{rel}$  e TGM.

Tabela 12 – Densidade relativa ( $d_{rel}$ ) e TGM para cada tratamento da alumina 99.

Tratamentos	T2 (°C)	t2 (h)	$d_{rel}$ (%)	*DP (%)	TGM ( $\mu\text{m}$ )	*DP ( $\mu\text{m}$ )
99-TSS1	1450	4	94,56	0,36	1,02	0,05
99-TSS2	1450	8	95,68	0,64	0,95	0,02
99-TSS3	1500	4	97,04	0,50	0,94	0,15
99-TSS4	1500	8	97,64	0,30	1,40	0,09
99-SC	1600	2	98,20	0,38	2,65	0,12

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Nota-se que o tratamento 99-TSS4 foi o que exibiu maior TGM dentre todos os tratamentos TSS, já que também apresenta maior T2 e t2, estando de acordo com a conclusão do tópico anterior (que com maior T2 e t2, maior o TGM).

Na sequência são apresentadas as propriedades mecânicas avaliadas para estes tratamentos TSS e a SC. Na Tabela 13 são exibidos os valores de MRF, módulo de elasticidade (E) e porosidade (P); e na Tabela 14 os valores de  $K_{IC}$  e HK.

Tabela 13 - MRF, E e P para cada tratamento da alumina 99.

Tratamentos	MRF (MPa)	*DP (MPa)	E (GPa)	*DP (GPa)	P (%)	*DP (%)
99-TSS1	277,75	29,43	333,99	5,39	5,44	0,36
99-TSS2	281,03	80,68	340,16	11,28	4,32	0,64
99-TSS3	354,26	36,97	358,27	4,08	2,96	0,50
99-TSS4	302,63	27,77	367,28	3,97	2,36	0,30
99-SC	285,96	9,92	376,46	3,70	1,8	0,38

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Tabela 14 -  $K_{IC}$  e HK para cada tratamento da alumina 99.

Tratamentos	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	*DP (MPa.m <sup>0,5</sup> )	HK (GPa)	*DP (GPa)
99-TSS1	3,21	0,48	16,5	1,9
99-TSS2	3,27	0,31	16,5	2,1
99-TSS3	3,73	0,27	16,6	2,1
99-TSS4	4,35	0,44	17,6	2,3
99-SC	4,09	0,28	17,5	3,2

\*DP: Desvio padrão

Fonte: A AUTORA, 2016.

Com a análise das Tabelas 13 e 14, e conforme já verificado no item 5.2, observa-se que os tratamentos de TSS aplicados não conferiram melhorias expressivas nas propriedades mecânicas da alumina 99, em relação a SC; entretanto, um destaque se faz para o tratamento 99-TSS4.

Apesar da supressão do TGM ter sido menos pronunciada dentre os outros TSS (2,65  $\mu$ m na SC para 1,40  $\mu$ m no 99-TSS4), foi identificada uma sensível melhoria nas propriedades mecânicas de MRF,  $K_{IC}$  e HK, mesmo com maior P, em relação ao tratamento 99-SC. No entanto, estes resultados necessitam de maior investigação para evidências estatísticas (aumento da confiabilidade).

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos experimentalmente e por meio das discussões apresentadas, pode-se concluir que:

- Com o primeiro estágio do trabalho, na análise da sinterização em duas etapas via dilatométrica óptica, que os melhores programas de sinterização foram obtidos com maior temperatura e menor patamar na segunda etapa;

- A sinterização em duas etapas foi efetiva na redução do tamanho de grão médio da alumina 99, de 2,65  $\mu\text{m}$  na sinterização convencional, para 0,94  $\mu\text{m}$  no TSS, com elevada densidade relativa (97%);

- Para a supressão do crescimento de grão, a técnica de sinterização em duas etapas é mais efetiva para pós de alumina com menor tamanho de partícula inicial;

- Para a densidade relativa, tanto a temperatura quanto o patamar da segunda etapa são significativos individualmente nesta variável, apresentando a temperatura o maior efeito. Já para o tamanho de grão, a interação, da temperatura e do patamar da segunda etapa, é o que mais afeta no tamanho de grão médio;

- Para a alumina 99, a sinterização em duas etapas (tratamento TSS4) apresentou uma sensível melhoria em algumas propriedades mecânicas quando comparado com a sinterização convencional. Como no módulo de resistência à flexão (melhoria de 285,96 para 302,63 MPa), na tenacidade à fratura (4,09 para 4,35 MPa.m<sup>0,5</sup>) e na microdureza Knoop (17,5 para 17,6 GPa), mesmo com maior porosidade, 2,36% na sinterização em duas etapas e 1,80% na sinterização convencional; no entanto estes resultados necessitam de uma maior investigação para aumento da confiabilidade.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar os ganhos econômicos obtidos com a técnica de sinterização em duas etapas.

- Avaliar um maior número de amostras, buscando aumentar a confiabilidade dos resultados das propriedades mecânicas.

- Estudar a técnica de sinterização em duas etapas em aluminas nanométricas, com especial atenção a granulação dos pós devido aos problemas com o processamento de compactação.

- Avaliar o efeito combinado da adição de vitrocerâmicos, considerando os resultados obtidos por Milak (2014) e a técnica de sinterização em duas etapas.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, Gaurav; SPEYER, Robert F.; HACKENBERGER, Wesley S. Microstructural development of ZnO using a rate-controlled sintering dilatometer. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 671-679, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1161 - 13. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 2013.

ATCP. Sonelastic (Impulse Excitation Technique). 2010. Disponível em: <<http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/sonelastic.html>>. Acesso em: 18 dez. 2015.

AUERKARI, Pertti. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Finland: Technical Research Centre of Finland, 1996.

BAFANDEH, Mohammad Reza; GHARAHKHANI, Raziye; LEE, Jae-Shin. Sintering behavior, dielectric and piezoelectric properties of sodium potassium niobate-based ceramics prepared by single step and two-step sintering. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 163-170, 2015.

BARSOUM, Michel W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, USA: Taylor & Francis, 2003, 603 p.

BODIŠOVÁ, Katarína et al. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11975-11983, 2015.

BODIŠOVÁ, Katarína et al. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 330-332, 2007.

CALLISTER JR, William D., RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC, 2013, 817 p.

CAMARGO, AC de. **Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática.** 1993. 207 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

CESARI, F. et al. Fracture toughness of alumina-zirconia composites. **Ceramics International**, v. 32, p. 249-255, 2006.

CHEN, I-Wei. Grain boundary kinetics in oxide ceramics with the cubic fluorite crystal structure and its derivatives. **Interface Science**, v. 8, n. 2-3, p. 147-156, 2000.

CHEN, I-Wei; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168-171, 2000.

CHIANG, Yet-ming; BIRNIE, Dunbar P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering.** New York, USA: John Wiley & Sons, 1997, 522 p.

CHINELATTO, Adriana Scoton Antonio et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14669-14676, 2014.

CHU, May-Ying et al. Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2902-2911, 1991.

CZUBAYKO, U. et al. Influence of triple junctions on grain boundary motion. **Acta materialia**, v. 46, n. 16, p. 5863-5871, 1998.

FANG, Jian et al. Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3552-3555, 2010.

FATHI, M. H.; KHARAZIHA, M. Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite. **Materials Letters**, v. 63, n. 17, p. 1455-1458, 2009.

GALUSEK, Dušan et al. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 9, p. 1965-1970, 2012.

GAO, L. et al. Bending strength and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics densified by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 12, p. 2149-2152, 2000.

GERMAN, Randall M. **Sintering: Theory and Practice**. New York, USA: John Wiley & Sons, 1996, 550 p.

GOGOTSI, George A. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. **Ceramics international**, v. 29, n. 7, p. 777-784, 2003.

HAN, Minfang et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 757-763, 2007.

HE, Zeming; MA, Jan. Grain-growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics. **Materials Letters**, v. 44, n. 1, p. 14-18, 2000.

HEIMANN, Robert B. **Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications**, Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 576 p.

HESABI, Z. Razavi et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n.8, p. 1371-1377, 2009.

ISOBE, Toshihiro et al. Pore size control of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics using two-step sintering. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 787-793, 2012.

KANG, Suk-Joong L. **Sintering: densification, grain growth, and microstructure**. New York, USA: Elsevier, 2005, 265 p.

KIM, Hyung Soo; OH, Sung Tag; DO KIM, Young. Effects of the two-step sintering process on the optical transmittance and mechanical strength of polycrystalline alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14471-14475, 2014.

KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L. A Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures. **Advanced Performance Materials**, v. 4, n. 3, p. 257-274, 1997.

KUMAR, A. Senthil.; DURAI, A. Raja.; SORNAKUMAR, T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. **Tribology International**, v. 39, p. 191-197, 2006.

KURTZ, S. K.; CARPAY, F. M. A. Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 11, p. 5725-5744, 1980.

LEE, Shinn-Yih. Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder. **Ceramics international**, v. 30, n. 4, p. 579-584, 2004.

LIAO, S.-C. et al. High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina. **Nanostructured materials**, v. 10, n. 6, p. 1063-1079, 1998.

LI, Jiangong; YE, Jinping. Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics during pressureless sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 1, p. 139-143, 2006.

LIN, Frank JT; JONGHE, Lutgard C.; RAHAMAN, Mohamed N. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 9, p. 2269-2277, 1997a.

LIN, Frank JT; JONGHE, Lutgard C.; RAHAMAN, Mohamed N. Initial Coarsening and microstructural evolution of fast-fired and MgO-doped  $Al_2O_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2891-2896, 1997b.

LOURENÇO, Maria A. et al. Model of two-step sintering conditions for yttria-substituted zirconia powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1, p. 262-271, 2011.

MACA, Karel; POUCHLY, Vaclav; ZALUD, Pavel. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 2, p. 583-589, 2010.

MAGNANI, Giuseppe et al. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1759-1763, 2014.

MARTIENSSEN, Werner; WARLIMONT, Hans. **Springer handbook of condensed matter and materials data**. Springer Science & Business Media, 2006.

MAYO, Merrilea J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **International materials reviews**, v. 41, n. 3, p. 85-116, 1996.

MAZAHERI, Mehdi et al. Two-step sintering of nanocrystalline  $8Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  synthesized by glycine nitrate process. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 13-20, 2009.

MAZAHERI, Mehdi; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 56-63, 2008.

MAZAHERI, Mehdi; HESABI, Z. Razavi; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 2, p. 139-142, 2008.

MAZAHERI, Mehdi et al. Sintering of titania nanoceramic: densification and grain growth. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 685-691, 2009.

MAZAHERI, Mehdi; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2933-2939, 2008.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Alumina–mullite ceramics for structural applications. **Ceramics International**, v. 32, p. 369–375, 2006.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1. **Ceramics International**, v. 36, n. 7, p. 2103-2115, 2010.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 2. **Ceramics International**, v. 36, n. 7, p. 2117-2127, 2010.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Wear-resistant engineering ceramics. **Wear**, v. 249, p. 821-828. 2001.

MILAK, Pâmela; **Compósito alumina-vitrocâmico do sistema LZSA de elevada resistência ao desgaste**. 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

MIRHADI, Seyed Mehdi et al. Strength development, bioactivity and biodegradability of forsterite nanostructure scaffold. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1361-1365, 2015.

ORLOVSKAYA, N., et al. Design of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramic laminates by the residual stresses. **Journal of Materials Science**. 40, p. 5443-5450, 2005.

PALMOUR, Hayne. Rate-controlled sintering of a whiteware porcelain. **Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 7, p. 1203-1212, 1986.

PALMOUR III, H.; HARE, T. M. Rate controlled sintering revisited. In: **Sintering'85**. Springer US, p. 17-34, 1987.

PANG, Xuming et al. (K, Na) NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2521-2527, 2012.

QU, Haixia; ZHU, Shigen. Two step hot pressing sintering of dense fine grained WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5415-5425, 2013.

RAHAMAN, Mohamed N. **Ceramic processing and sintering**. New York, USA: Taylor & Francis, 2003, 875 p.

RAGULYA, A. V.; SKOROKHOD, V. V. Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder. **Nanostructured materials**, v. 5, n. 7, p. 835-843, 1995.

SOUZA, Ana Maria de. **Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de Alumina**. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

SAKUMA, Toshio. Grain growth in ceramics. **Materials Science Forum**. v. 204, p. 109-120, 1996.

SATO, Eiichi; CARRY, Claude. Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 1, p. 9-16, 1995.

SWAB, Jeffrey J. Recommendations for determining the hardness of armor ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 1, n. 3, p. 219-225, 2004.

WACHTMAN, John B.; CANNON, W. Roger; MATTHEWSON, M. John. **Mechanical properties of ceramics**. John Wiley & Sons, 2009.

WANG, Chih-Jen; HUANG, Chi-Yuen; WU, Yu-Chun. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1467-1472, 2009.

WANG, X.H; CHEN, Pei-Lin; CHEN, I-Wei. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I.  $Y_2O_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 431-437, 2006.

WU, Ming-Wei. Two-step sintering of aluminum-doped zinc oxide sputtering target by using a submicrometer zinc oxide powder. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6229-6234, 2012.

WU, Yun et al. Processing and properties of strontium bismuth vanadate niobate ferroelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 12, p. 2882-2888, 2001.

XIONG, Yan; HU, Jianfeng; SHEN, Zhijian. Dynamic pore coalescence in nanoceramic consolidated by two-step sintering procedure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2087-2092, 2013.

YEH, Tsung-Shou; SACKS, Michael D. Low-temperature sintering of aluminum oxide. **Journal of the American ceramic society**, v. 71, n. 10, p. 841-844, 1988.

ZHANG, F.C. et al. Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites. **Wear**, v. 265, p. 27–33, 2008.

ZHANG, Y.; CHENG, Y.-B.; LATHABAI, S. Erosion of alumina ceramics by air- and water-suspended garnet particles. **Wear**, v. 240, p.40–51, 2000.

ZHOU, Changchun et al. Synthesis, sintering and characterization of porous nano-structured CaP bioceramics prepared by a two-step sintering method. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4696-4705, 2015.

ZHOU, You et al. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 12, p. 3465-3470, 2004.

ZHOU, Jianren; BAHADUR, Shyam. Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures. **Wear**, v.181-183, p.178-188,1995.