

## ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO EM GEOMETRIA HEMISFÉRICA

Cassiano Duarte Rocha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2011

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO EM  
GEOMETRIA HEMISFÉRICA

Cassiano Duarte Rocha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

---

Prof. Francisco José Moura, Ph.D.

---

Profa. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

---

Eng. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2011

Rocha, Cassiano Duarte

Estudo do Processamento da Alumina visando aplicação em Geometria Hemisférica/Cassiano Duarte Rocha. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XV, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 87-92.

1. Alumina. 2. Processamento. 3. Geometria hemisférica. I. Costa Neto, Célio Albano da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## DEDICATÓRIA

À minha filha Emmanuelle e minha esposa Eliana por entenderem minha ausência, tanto física, quanto psicológica, durante essa longa jornada. Vocês justificam qualquer esforço. O caminho que trilho é sempre aquele que julgo ser o melhor para vocês e, com isso, o melhor para mim também. E, a vocês, dedico estas singelas palavras.

Amo vocês.

“Com organização e tempo, acha-se o segredo de fazer tudo e bem feito.”

Pitágoras de Samos

“A coragem é a primeira das qualidades humanas, porque garante todas as outras.”

Aristóteles

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Célio Albano da Costa Neto e Maria Aparecida Pinheiro dos Santos por me “adotarem” como orientado, fazendo com que este trabalho chegasse ao fim com todas as tarefas concluídas. Também por suas incondicionais confianças depositadas e todas as prerrogativas que a palavra “orientador” pode oferecer.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Enrique M. Castrodeza, Fernando L. Bastian José da Rocha M. Pontes, Luís Marcelo M. Tavares, Oscar Rosa Mattos e Tsuneharu Ogasawara, *in memoriam*, pelos ensinamentos oferecidos para que fosse possível o desenvolvimento de toda a minha pesquisa.

À Marinha do Brasil e, em especial, ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), pelo suporte administrativo, financeiro e técnico.

Ao grande amigo, Guilherme da Silva Sineiro pela constante disposição em ajudar, pelo incentivo, pela confiança e, principalmente, pela sincera amizade.

Aos colegas do Grupo de Materiais/IPqM, Ana Paula Santiago de Falco, Arnaldo Miceli, Carlos Alberto da Silva, Guaracy Pereira, Júlio Cesar dos Santos Leandro, Luciene da Silva Costa, Magali Silveira Pinho, Márcia Cristina Cavaco dos Santos, Mario Antônio Figueiredo, Mauricio Ferropontof Lemos, Neide Aparecida Gouveia, Roberto da Costa Lima, Regina Celi P. dos Santos e Aline Rayboltt Souza pelo suporte técnico.

Aos colegas, do Grupo de Armas/IPqM, Vicente Roberto Linhares, Renato Maia Moreira, Arnaldo Rodrigues da Fonseca, Renato Cesar Pereira, Carlos Roberto Gonçalves, Carlos Eduardo Queiroz, Sonia Rodrigues de Souza e Eduardo Jorge Silva pelo suporte técnico, que se tornaram muito mais amigos ao longo do curso.

Ao técnico e amigo Jairo Moura de Melo pela ajuda imensurável ao longo de toda a parte experimental da pesquisa. Sem ele, nada da parte experimental da minha tese teria sido concluída.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), e em especial ao amigo Dr. Reiner Neumann, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), e em especial ao amigo Fabio Bellot Noronha, pelas análises de área superficial, tamanho e distribuição do tamanho de partículas.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME), e em especial ao amigo SGT Lemos, pelas análises de difração de raios-X.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial ao amigo Francisco de Assis L. de Souza Júnior pela constante disposição e boa vontade em me ajudar.

Aos demais amigos não relacionados nominalmente aqui, pela contribuição direta ou indireta a esta minha obra.

À todos vocês dedico estas singelas palavras.

“Um Amigo se faz rapidamente; já a amizade é um fruto que amadurece lentamente.”

Aristóteles

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO EM GEOMETRIA HEMISFÉRICA

Cassiano Duarte Rocha

Dezembro/2011

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho produziu cerâmicas com geometria hemisférica a base de alumina sinterizada em estado sólido e em presença de fase líquida, ambos os processos resultaram em elevadas densidades e relativo controle dimensional. A conformação foi feita através de prensagem uniaxial. As amostras foram preparadas utilizando duas composições, uma com 96,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,9%  $\text{MgO}$  e 3,0 %  $\text{SiO}_2$  (composição A) e outra com 99,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 0,9%  $\text{MgO}$  (composição B). As composições foram sinterizadas nas temperaturas de 1550 °C e 1650 °C. Para a temperatura de 1550 °C a densidade da composição A e B foram de 91% e 68%, respectivamente; enquanto para a temperatura de 1650 °C as densidades obtidas foram de 82% e 96%, respectivamente. Os resultados mostraram que a prensagem uniaxial foi uma técnica eficaz para a conformação de peças com geometria hemisférica e que o ajuste de composição química e temperatura são fundamentais para se obter ótima densidade. Independente da densidade obtida, da composição química e das temperaturas de sinterização, a geometria de semi-esfera foi mantida; certamente, quanto maior a densidade maior foi a contração medida. Placas foram sinterizadas com as mesmas condições dos hemisférios, resultando em densidades iguais, e o maior valor de E medido foi de 321 GPa da placa com 96% de densidade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## STUDY OF ALUMINA PROCESSING OF AIMING FOR A HEMISPHERICAL GEOMETRY

Cassiano Duarte Rocha

December/2011

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The production of hemispherical geometry alumina-based ceramics was studied in this work. The hemispherical geometries were processed with two chemical compositions, namely, 96.1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.9 %  $\text{MgO}$  and 3.0 %  $\text{SiO}_2$  (composition A) and 99.1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0.9 %  $\text{MgO}$  (Composition B). Both compositions were uniaxially pressed and sintered at 1550 °C and 1650 °C. For sintering at 1550 °C, the composition A and B resulted in densities for 91% and 68%, respectively; while at 1650 °C the densities were 96% and 82%, respectively. The results showed that uniaxial press is a quite reliable forming technique for producing hemispherical geometry and chemical composition and sintering temperature must be well adjusted to obtain high density. Regardless of the final density, chemical composition and sintering temperatures, the hemispherical geometry was kept constant throughout the process; though, the higher the density the higher was the measured contraction of the part. Plates were sintered with the same conditions of the hemispherical geometry, having the same density, and the higher elastic modulus measured was 321 GPa for the 96% material.

# SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	5
2.1 – Óxido de alumínio – Estrutura cristalina, síntese industrial e propriedades	5
2.2 – Processamento de Peças Cerâmicas	7
2.2.1 – Caracterização de Materiais	9
2.2.2 – Homogeneização e Ligantes	12
2.2.3 – Prensagem	13
2.3 – Fundamentos de Sinterização	18
2.3.1 – Sinterização em Estado Sólido	22
2.3.2 – Sinterização em Presença de Fase Líquida	23
2.3.3 – Aditivos de Sinterização	26
2.4 – Controle Dimensional de Peças Cerâmicas	29
2.5 – Cerâmicas Piezoelétricas a Base de Titanato-zirconato de Chumbo (PZT)	30
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
3.1 – Matéria-primas	34
3.2 – Homogeneização das Matérias-primas e Caracterização das Misturas Resultantes	36
3.3 – Conformação das Peças	39
3.4 – Sinterização	44
3.5 – Avaliações das Peças Sinterizadas	46

<b>4 – RESULTADOS</b>	51
4.1 – Matéria-primas	51
4.2 – Caracterização das Composições A e B	51
4.2.1 – Densidade	51
4.2.2 – Tamanho e Distribuição do Tamanho de Partículas	52
4.2.3 – Fases Cristalinas Presentes	54
4.2.4 – Área Superficial	55
4.3 – Avaliação das Peças a Verde	56
4.4 – Avaliação das Peças Sinterizadas	57
4.4.1 – Densidade e Porosidade	57
4.4.2 – Medições Dimensionais	58
4.4.3 – Microestruturas e Fases Cristalinas Presentes	60
4.4.4 – Propriedades Mecânicas	64
4.4.5 – Avaliação do Comportamento da Densidade das Peças	66
4.5 – Avaliação da Influência da Prensagem Isostática na Densidade Final da Peça	67
4.5.1 – Dificuldades Logísticas	67
4.5.2 – Baixa Eficácia na Densificação Final da Peça Sinterizada	68
<b>5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	70
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	84
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	86
<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma resumido do processamento cerâmico	2
Figura 2 – Exemplos de aplicação de materiais cerâmicos	3
Figura 3 – Estrutura cristalina do $\text{Al}_2\text{O}_3$	5
Figura 4 – Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação	6
Figura 5 – Esquema de uma prensa uniaxial	14
Figura 6 – Curva de compactação para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura fornecida pela empresa ProMat Materiais cerâmicos avançados ( $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ )	15
Figura 7 – Esquema de uma prensa isostática	18
Figura 8 – Sinterização em estado sólido	20
Figura 9 – Sinterização com presença de fase líquida	20
Figura 10 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização	21
Figura 11 – Estágios da sinterização em estado sólido: a) amostra a verde, b) estágio inicial, c) estágio intermediário, e d) estágio final	23
Figura 12 – Estágios da sinterização em presença de fase líquida	26
Figura 13 – Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$	27
Figura 14 – Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	27
Figura 15 – Mudanças de volume de uma peça cerâmica durante o processamento devido a conformação, secagem e sinterização	30
Figura 16 – Transdutor SONAR cujas cerâmicas a base de PZT dispostas empilhadas (stack)	31
Figura 17 – Outras geometrias para cerâmicas à base de PZT	31
Figura 18 – Curva de histerese para PZT-5	32
Figura 19 – Fluxograma das etapas de processamento para a obtenção de peças com geometria hemisférica	34

Figura 20 – Prensa hidráulica uniaxial, marca DAN PRESSE modelo DE-63x31,5	40
Figura 21 – Montagem do molde utilizado	40
Figura 22 – Projeto original do molde	41
Figura 23 – Peças a verde conformadas	41
Figura 24 – Planejamento para a confecção das peças	41
Figura 25 – Equipamento de medição por coordenadas	42
Figura 26 – Dimensões mensuradas da peça	43
Figura 27 – Ciclo térmico I	44
Figura 28 – Ciclo térmico II	45
Figura 29 – Disposição das peças no forno	45
Figura 30 – Modelo das peças utilizadas nas inspeções ultrassônicas	48
Figura 31 – Planejamento para a realização do ensaio do comportamento da densidade	50
Figura 32 – Distribuição do tamanho de partículas da composição A ( $Al_2O_3/SiO_2/MgO$ )	53
Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas da composição B ( $Al_2O_3/MgO$ )	53
Figura 34 – Difratoograma da composição A ( $Al_2O_3/SiO_2/MgO$ )	54
Figura 35 – Difratoograma da composição B ( $Al_2O_3/MgO$ )	55
Figura 36 – Fratógrafias obtidas para as peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para a) composição A e b) composição B	60
Figura 37 – Espectro de EDS para a composição A submetida ao ciclo térmico I	61
Figura 38 – Fratógrafias obtidas para as peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para a) composição A e b) composição B	61
Figura 39 – Espectro de EDS para a composição A submetida ao ciclo térmico II	62
Figura 40 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para composição A	62

Figura 41 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para composição B	63
Figura 42 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para composição A	63
Figura 43 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para composição B	64
Figura 44 – Peças frágeis com defeitos causados pelo manuseio e transporte	68
Figura 45 – Acabamento das peças somente com prensagem uniaxial	68
Figura 46 – Variação da densidade com a composição em função da temperatura de sinterização	71
Figura 47 – Variação da densidade com a temperatura em função da composição	71
Figura 48 – Comparação entre as áreas superficiais e as densidades em relação às temperaturas de sinterização.	72
Figura 49 – Comparação entre densidade e módulos elásticos em relação aos ciclos térmicos I e II.	73
Figura 50 – Comparação entre porosidade e módulos elásticos em relação as composições A e B para os ciclos térmicos I e II.	73
Figura 51 – Comparativo entre modelos empíricos e dados experimentais.	74
Figura 52 – Comparativo das retrações para a composição A	76
Figura 53 – Comparativo das retrações para a composição B	77
Figura 54 – Desvio da geometria hemisférica ( $\Omega_x$ ) para a composição A.	78
Figura 55 – Desvio da geometria hemisférica ( $\Omega_x$ ) para a composição B	79
Figura 56– Difratoogramas sobrepostos apresentados pelas composições A e B	81
Figura 57 – Difratoogramas sobrepostos apresentados pelas composições A e B para os ciclos térmicos I e II	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas características de produto acabado a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6
Tabela 2 – Algumas técnicas de conformação utilizadas em cerâmicos	8
Tabela 3 – Tipos de prensas e seus respectivos movimentos dos componentes	17
Tabela 4 – Especificação da alumina fornecida pela ALCOA-BRASIL	35
Tabela 5 – Composição dos pós (percentuais em peso)	36
Tabela 6 – Metodologia de secagem das composições A e B	37
Tabela 7 – Valores de densidade das matérias-primas obtidas por picnometria	51
Tabela 8 – Resultados de densidade para as composições A e B	52
Tabela 9 – Tamanho de partículas para as composições A e B	52
Tabela 10 – Resultados das áreas superficiais para as composições A e B	55
Tabela 11 – Densidade a verde	56
Tabela 12 – Medições dimensionais das peças a verde	57
Tabela 13 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças a verde	57
Tabela 14 – Densidades e porosidades para as peças submetidas ao ciclo térmico I	58
Tabela 15 – Densidades e porosidades para as peças submetidas ao ciclo térmico II	58
Tabela 16 – Medições dimensionais para as peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico I	58
Tabela 17 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico I	59
Tabela 18 – Medições dimensionais para as peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico II	59
Tabela 19 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico II	59

Tabela 20 – Tempos, longitudinais e transversais, para as peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico I	64
Tabela 21 – Propriedades mecânicas para as peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico I	65
Tabela 22 – Velocidades, longitudinais e transversais, para as peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico II	65
Tabela 23 – Propriedades mecânicas para as peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico II	65
Tabela 24 – Comportamento das densidades aparentes relativas, em percentual, das peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico I	66
Tabela 25 – Comportamento das densidades aparentes relativas, em percentual, das peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico II	66
Tabela 26 – Resultados de densidade para as peças submetidas as prensagens uniaxial e uniaxial/isostática	68
Tabela 27 – Valores das retrações em alturas, interna e externa, diâmetros, interno e externo e espessuras para as composições A e B e ciclos térmicos I e II	76
Tabela 28 – Valores comparativos entre diâmetros e alturas para as peças cerâmicas a verde	78
Tabela 29 – Valores comparativos entre diâmetros e alturas para as peças sinterizadas pelo ciclo térmico I e II	79

# 1 – Introdução

O termo “cerâmica” é originário da palavra grega “*kerâmicos*” que significa matéria-prima queimada e indica que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas através de um tratamento térmico a altas temperaturas.

Ao longo dos tempos, significativos progressos têm sido feitos no entendimento do caráter fundamental destes materiais e dos fenômenos que ocorrem neles, que são responsáveis pelas suas propriedades únicas (REED,1995). Conseqüentemente, uma nova geração destes materiais foi desenvolvida e o termo "cerâmica" tem sido tomado com um sentido muito mais abrangente. Por estas razões, podemos classificar as cerâmicas em tradicionais e avançadas.

O desafio para a produção de cerâmicas avançadas, bem como das tradicionais, está em aliar o processamento com as propriedades requeridas pelo produto final, além disso, esta parceria deve sempre levar em consideração razões ambientais e de saúde dos trabalhadores, por exemplo. Para isto, a escolha das etapas do processamento deve ter como critério o formato da peça a ser produzida e sua aplicação, custo total e compatibilidade entre as etapas, bem como, processos e procedimentos que agridem menos o meio ambiente (REED, 1995).

Podemos, resumidamente, dizer que o processamento cerâmico divide-se em três etapas, quais sejam, o processamento do pó, a conformação a verde e a sinterização, de acordo com a Figura 1. Todas elas estão inter-relacionadas pelas características e propriedades das etapas a serem empregadas, da matéria-prima a ser utilizada, bem como, do produto final desejado. Logicamente, uma etapa de usinagem pode ser introduzida tanto antes da sinterização (usinagem a verde) como após, porém, constitui-se uma etapa de alto custo e complexidade na sua execução, além de invariavelmente gerar resíduos muitas vezes não reutilizáveis.

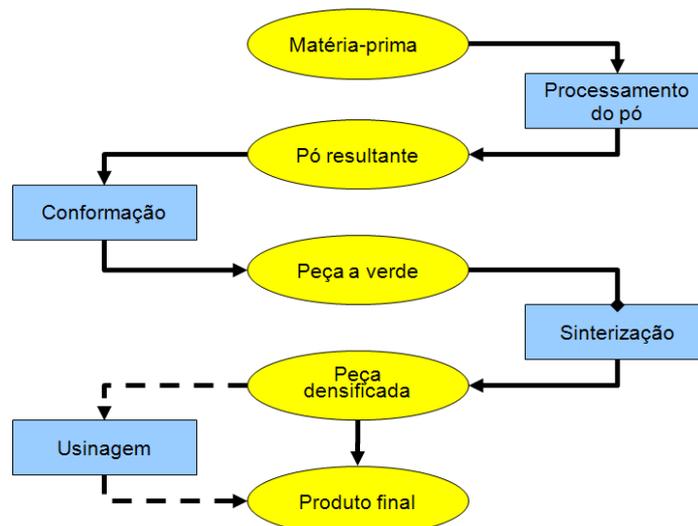


Figura 1 – Fluxograma resumido do processamento cerâmico.

As etapas de processamento do pó são de fundamental importância, pois, subsidiam as demais etapas do processamento cerâmico. Dentre estas etapas podemos citar a purificação, moagem e homogeneização (para misturas).

Para a etapa de conformação da peça a verde podemos citar diversos métodos como prensagem, a mais utilizada devido sua simplicidade e baixo custo, colagem por barbotina, extrusão, etc, sendo que cada uma destas metodologias possuem suas características, vantagens, desvantagens e, principalmente, requisitos de aplicação da técnica.

Do ponto de vista tecnológico, a sinterização é uma etapa do processamento determinante das propriedades da peça final. Esta etapa tem seu estudo baseado na correlação das propriedades da peça sinterizada (densidade, fases cristalinas presentes, aspectos dimensionais) com as características da matéria-prima utilizada, levando-se em consideração os parâmetros como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização (SILVA, 1998).

Além disso, as cerâmicas podem ter suas propriedades maximizadas através da adição de compostos cuja função é melhorar uma ou todas as etapas do processamento entre elas podemos citar compostos que melhoram a resistência mecânica das peças a verde como os ligantes, compostos que maximizam o processo de densificação podendo criar uma segunda fase líquida ou inibindo o crescimento exagerado do grão, entre outros.

Devido a um aprimoramento das etapas de processamento, as cerâmicas avançadas, de uma forma ou de outra, têm um efeito bastante significativo nos dias de

hoje, sendo que suas aplicações compreendem os setores da eletrônica, comunicações, aeroespacial, defesa, automobilística, nuclear, biomédica, além de um grande número de outras indústrias que tem sua base na utilização destes materiais, vide Figura 2. Uma destas aplicações é em transdutores para sistema SONAR utilizados em meios navais.



Figura 2 – Exemplos de aplicação de materiais cerâmicos.

Os transdutores SONAR são produzidos utilizando materiais piezoelétricos à base de titanato-zirconato de chumbo (PZT), cujas cerâmicas representam o coração do dispositivo. Estes equipamentos, de acordo com suas aplicações e tarefas que executam, estão exigindo cada vez mais cerâmicas com geometrias específicas com o intuito de maximizar as propriedades exigidas pelos dispositivos, por exemplo, cerâmicas com geometrias em forma de discos e anéis arranjados em forma de “*stacks*” (empilhadas). Além destas geometrias, outras podem ser utilizadas, tais como, em formato esférico (composto por dois hemisférios) e cilíndrico, sendo estas chamadas de geometrias hemisféricas.

Entretanto, os cerâmicos à base de PZT, matéria-prima básica destas cerâmicas, apresentam como um dos principais limitantes para o processamento a geração de resíduo de chumbo, constituinte importante para o efeito piezoelétrico,

porém, de processamento complexo e extremamente agressivo ao meio ambiente e aos trabalhadores que produzem ou manuseiam estes materiais. Portanto, para o caso da produção de cerâmicas a base de PZT temos duas opções, sejam elas, a melhoria no processamento de forma a gerar o menor impacto possível ou buscar novos materiais, sem chumbo, que não sejam tão agressivos e de elevado risco.

Então, objetivando otimizar o processamento de peças cerâmicas cuja matéria-prima seja dispendiosa e de risco ao manuseio, como à base de PZT em geometrias hemisféricas, por exemplo, podemos utilizar para o domínio da técnica de conformação outros insumos, como a alumina, menos agressivo ao meio ambiente, maior disponibilidade, maior facilidade para processamento, de baixo risco ao manuseio, bem como, baixo custo. Além disso, a alumina possui seu processamento consagrado e sua utilização, em tempos atuais, abrange os mais diversos ramos da engenharia e ciência dos materiais como em espumas cerâmicas para a indústria do petróleo (BARBOSA *et al.*, 2010), agentes ligantes em materiais refratários (SANTOS *et al.*, 2011), entre outros.

Dentro deste contexto, o trabalho de dissertação de mestrado teve por finalidade o estudo do processamento de cerâmicas a base de alumina de alta densidade e controle dimensional relativo, em relação a parâmetros como composição e temperatura de sinterização, visando aplicação em geometrias hemisféricas para, com estes resultados, posteriormente, obter cerâmicas com a mesma geometria, alta densificação e controle dimensional à base de titanato-zirconato de chumbo (PZT) utilizados em transdutores eletroacústicos empregados em sistemas SONAR.

## 2 – Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem por objetivo fazer uma breve revisão bibliográfica a respeito da matéria-prima a ser utilizada neste trabalho. Serão abordados aspectos relativos ao óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sua estrutura cristalina, síntese industrial e propriedades típicas dos produtos acabados. Adicionalmente, serão abordados as principais técnicas de conformação de produtos cerâmicos, fundamentos de sinterização e de controle dimensional de peças cerâmicas, cujo objetivo é o de obter parâmetros de processamento de peças cerâmicas com geometria hemisférica.

Tendo em vista que os resultados decorrentes serão utilizados para aplicação em transdutores SONAR, que utilizam cerâmicas com geometria hemisférica, em formato hemisférico, à base de titanato-zirconato de chumbo (PZT), neste capítulo, também, será abordado um resumo sobre cerâmicas piezoelétricas tipo PZT.

### 2.1 – Óxido de Alumínio – estrutura cristalina, síntese industrial e propriedades

O óxido de alumínio é um composto químico de alumínio e oxigênio, cuja fórmula molecular é  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo conhecido por alumina. A forma cristalina mais comum da alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é conhecida como corundum. Os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, Figura 3 adaptada de KIRK-OTHMER, 1992, com os íons alumínio preenchendo os interstícios octaédricos.

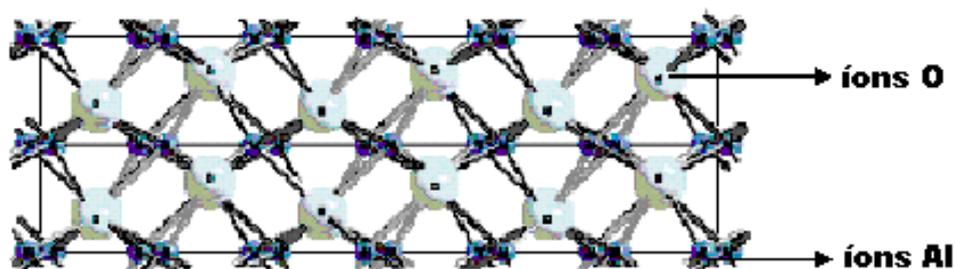


Figura 3 – Estrutura cristalina do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adaptada de KIRK-OTHMER, 1992.

Também, devemos considerar que a alumina pode existir em outras fases, tais como,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ , entre outras aluminas de transição menos conhecidas e investigadas como, por exemplo,  $\eta$ ,  $\chi$ , todas elas dependendo do mineral-base (gibsite, boemita,

bayerita, diáporo) e da temperatura de calcinação (250-1300 °C) deste mineral (ALVES, 2005) de acordo com a Figura 4, adaptada de ALVES, 2005.

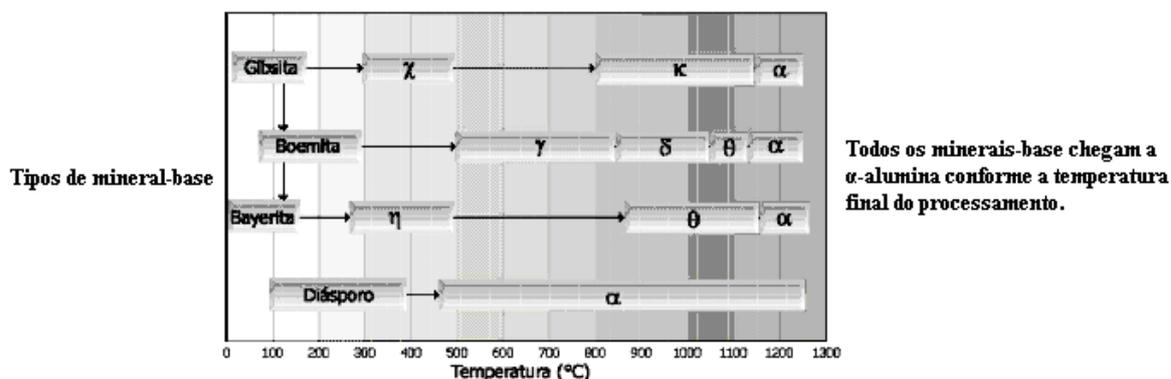


Figura 4 – Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação, figura adaptada de ALVES, 2005.

Dentre as principais propriedades da alumina podemos citar: alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química.

Na Tabela 1 estão listadas outras propriedades da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , já como produto acabado e denso.

Tabela 1 – Algumas características de produto acabado a base de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (LEHMAN, 1991)

<b>Densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,97
<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	18-23
<b>Resistência a ruptura transversal (MPa)</b>	276-1034
<b>Tenacidade à fratura (MPa/m<sup>1/2</sup>)</b>	2,6-3,3
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	380
<b>Razão de Poisson</b>	0,26

Percebe-se que pelas propriedades constantes da Tabela 1, referentes a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podemos utilizar este material nos mais diferentes empregos, tais como, substratos, isolantes, velas, blindagens, corpos de moagem, etc.

Entretanto, suas mais acentuadas características concentram-se na facilidade de processamento e baixo custo, o que envolve equipamentos e aditivos. Isto

proporciona a alumina ser um ótimo auxiliar na busca de parâmetros e comportamentos de processamento cerâmico a fim de serem utilizados como base por outras cerâmicas, cujas matérias-primas sejam mais dispendiosas e de difícil manuseio.

A alumina pode ser obtida, basicamente, pela calcinação do hidróxido de alumínio  $\text{Al(OH)}_3$  contido em minerais, tais como, gibsitita, boemita, bayerita e diásporo através da reação base expressa pela Equação 1.



Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibsitita, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (ou neutralização dessas soluções pela reação com  $\text{CO}_2$ ) provenientes do processo Bayer.

## 2.2 –Processamento de peças cerâmicas

O processamento de materiais cerâmicos começa com a seleção das matérias-primas e é dependente das propriedades requeridas pelo componente acabado. Tanto a seleção e quantidade das matérias-primas a serem empregadas, como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma seqüência de etapas integradas.

A conformação dos componentes pode ser feito por colagem da barbotina, moldagem por injeção e por extrusão tendo suas características gerais e desvantagens descritas na Tabela 2. Dentre estas, as técnicas de consolidação mecânica por prensagem uniaxial e isostática são comumente empregadas para dar forma ao material. Cabe ressaltar, ainda, que há outros processos para a conformação de peças cerâmicas, porém, não serão abordados neste trabalho.

Tabela 2 – Algumas técnicas de conformação utilizadas em cerâmicos.

<b>Colagem da barbotina</b>	
<b>Características gerais</b>	Utiliza uma suspensão coloidal de pós em um líquido imiscível (água) que é vertida para um molde permeável (gesso). O líquido vai sendo filtrado pelas paredes do molde, onde as partículas da suspensão vão sendo depositadas (SCHILLING, 1991). Pode ser utilizada na fabricação de cacinhos, componentes de máquinas térmicas, meios filtrantes (SCHILLING, 1991).
<b>Desvantagens</b>	Controle do processo muito complexo, pois, envolve diversas variáveis de controle da suspensão (pH, propriedades reológicas, propriedades químicas, tamanho das partículas, tipos de aditivos, entre outras) e do molde (desgaste, propriedades químicas). Geração de resíduos devido à excedente de suspensão utilizada, interações entre as paredes do molde e a suspensão, contaminando-as, dificuldade de se manter uma uniformidade das peças produzidas.
<b>Moldagem por injeção</b>	
<b>Características gerais</b>	O pó cerâmico e o ligante orgânico são misturados, aquecidos e injetados num molde metálico, onde é resfriado e ressolidificado produzindo, assim, sua forma final (MUTSUDDY <i>et al</i> , 1995).
<b>Desvantagens</b>	Grande volume de ligante a ser removida, estabilidade dimensional, reprodutibilidade, custos elevados com equipamentos e ferramentas, entre outros (MUTSUDDY <i>et al</i> , 1995).
<b>Moldagem por extrusão</b>	
<b>Características gerais</b>	O material deve ser passível de ser fundido, amolecido ou misturado formando um estado plástico, além de ser forçado através de um molde por um equipamento. Utilizada na produção de peças de relativa complexidade em duas dimensões como, por exemplo, tubos, tijolos, barras (REED, 1995).
<b>Desvantagens</b>	Limitação na terceira dimensão requisitada pelo projeto da peça. Além de ocorrer dificuldades nas operações de secagem e de remoção dos ligantes (retração desproporcional), bem como, com a queima das peças conformadas (RUPPEL, 1992).

O processo de usinagem pode ser considerado neste ponto, inclusive, podendo ser realizado nas peças à verde, antes do processo de sinterização. Entretanto, este processo pode ser usado depois da densificação final para fins de acabamento superficial, elevando o custo do componente e gerando uma grande quantidade de resíduos muitas vezes perigosos.

Por fim, a avaliação do produto acabado encerra o ciclo de processamento onde o controle dimensional e das propriedades estabelecidas inicialmente devem atender, rigorosamente, o projeto inicial. Esta avaliação segue os mesmos princípios utilizados para a avaliação da matéria-prima inicial sendo que devemos levar em consideração que a partir deste ponto temos não pós, e sim, peças sinterizadas de alta densidade e geometria definitiva.

### **2.2.1 – Caracterização de Materiais**

As características físicas e químicas das matérias-primas iniciais influenciam, fortemente, o seu comportamento durante o processamento, bem como, no desempenho do componente cerâmico acabado determinando, assim, outras propriedades e parâmetros tecnológicos.

A caracterização física e química de um pó inicial não é algo trivial devido às formas hemisféricas das partículas, faixa de tamanho das mesmas, variações em composição e a presença de uma ou mais fases dentro ou entre partículas. Quando se pretende desenvolver um produto novo, esta fase é fundamental, tendo em vista que as etapas de processamento subsequentes dependem de uma caracterização o mais completa possível.

Podemos destacar entre as características físicas e químicas, com uma breve descrição.

#### 1) Tamanho e distribuição do tamanho de partículas

Consiste em medir a faixa de tamanho das partículas e determinar o tamanho médio das mesmas, supondo que são esféricas e oriundas de um lote homogêneo.

A granulometria a LASER é uma das técnicas mais utilizadas para este fim, onde a dispersão da amostra é essencial para que o resultado seja o mais preciso possível.

Em termos da distribuição de tamanho das partículas, uma distribuição estreita é recomendada para uma sinterização mais eficiente e para limitar o crescimento do grão. Por outro lado, uma ampla distribuição de tamanho das partículas é útil na medida em que o empacotamento das partículas é beneficiado facilitando o processo de conformação.

## 2) Densidade e porosidade

A densidade de uma partícula é a razão entre massa/volume das partículas. Em um sistema de partículas, a densidade da partícula se refere a densidade média das diferentes partículas componentes do sistema. Já a porosidade está relacionada com vazios.

Um das técnicas que pode ser utilizada para este fim é o método por Arquimedes (para peças sinterizadas), o método da densidade geométrica (para compactos a verde), bem como, a densidade por Picnometria de hélio.

Para as peças a verde, deve-se buscar uma densidade relativa o mais elevada possível, pois, para densidades relativas excessivamente baixas, significa um elevado conteúdo de ar que deve ser extraído durante a fase de compactação, além disso, pode ser necessário um excessivo curso do êmbolo no molde durante a mesma etapa da operação (ALBERO, 2000).

Já para as peças sinterizadas, dependendo da aplicação, obtém o máximo de suas propriedades quanto maior for sua densidade.

Na picnometria de hélio determina-se o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB *et al.*, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. A densidade é calculada pela relação da massa colocada no porta-amostra e o volume do sólido determinado Equação 2, admitindo comportamento ideal do hélio.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (2)$$

Onde:

$V_s$  – volume do sólido ( $\text{cm}^3$ );

$V_a$  – volume da câmara da amostra ( $\text{cm}^3$ );

$V_e$  – volume da câmara de expansão ( $\text{cm}^3$ ); e

$P_1$  e  $P_2$  – pressões submetidas ao sistema, respectivamente, de pressurização (geralmente de 17 psig) e expansão após (psig).

A principal vantagem deste método reside na sua capacidade para medir apenas o volume da substância, ou seja, descontar ao volume total da amostra todos os poros (exceto os poros fechados ou inacessíveis ao gás. Como desvantagem, aponta-se o fato de as dimensões da amostra serem limitadas pelo reduzido tamanho do porta-amostras.

### 3) Área superficial específica

É a área da superfície das partículas por unidade de volume ou massa do material. A técnica mais comum para a determinação da área superficial é a BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Esta propriedade está relacionada com o grau de sinterização do compacto a verde, pois, quanto maior for a área superficial das partículas, maior será o transporte de massa, e, portanto, maior será sua densificação.

### 4) Fases cristalinas presentes

As fases cristalinas presentes são de grande importância tanto para as matérias-primas empregadas (possíveis impurezas presentes, contaminação durante a etapa de homogeneização), quanto para as peças sinterizadas (formação de novas fases e compostos durante a sinterização).

Uma das principais técnicas utilizadas para a identificação das fases cristalinas presentes é a difração de raios-x, onde um feixe de Raios-X monocromático incide sobre a amostra, segundo um ângulo  $\theta$ , é difratado pelos átomos da estrutura cristalina, devem satisfazer a Lei de Bragg, conforme a Equação 3 (CULLITY, 1978).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3)$$

Onde:

$n$  – número inteiro que corresponde a ordem de difração;

$\lambda$  – comprimento de onda (nm);

$d$  – distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina (nm); e

$\theta$  – ângulo de incidência do feixe de raios-x ( $^{\circ}$ ).

A identificação qualitativa das fases presentes se dá mediante a comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center for Diffraction Data (ICDD).

### **2.2.2 – Homogeneização e Ligantes**

Podemos considerar que a técnica de homogeneização é o processo usado para promover uma mistura uniforme entre as matérias-primas e seus aditivos de maneira que a composição final seja homogênea. Geralmente, uma fase líquida (meio de mistura) é importante a fim de se obter uma distribuição uniforme das matérias-primas com os aditivos que venham a ser utilizados (MESSER, 1991).

Um necessário cuidado deve ser dado na utilização do meio de mistura, pois, alguns ou todos os componentes utilizados na produção das cerâmicas podem ser insolúveis ou de baixa solubilidade neste meio utilizado. Portanto, deve-se levar em conta a polaridade química e a resultante afinidade dos aditivos por um líquido utilizado como meio de mistura.

A mistura de pós é uma das operações unitárias mais antigas utilizadas para a homogeneização. Nesta etapa do processamento, podemos utilizar moinhos que além de poder reduzir o tamanho de partículas da matéria-prima inicial, caso seja necessário, pode, também, misturar os componentes de forma a obtermos um pó base mais uniforme, mais reativo e com composição homogênea, portanto, mais fácil de densificar. Entretanto, devemos observar que um dos maiores problemas nesta etapa é a introdução de contaminantes por meio dos corpos moedores que devem ser selecionados a fim de evitar a possível contaminação.

Tendo por objetivo otimizar as etapas do processamento cerâmico, aditivos podem ser empregados, por diferentes razões, dependendo das próximas etapas do processamento, sendo que os mais empregados são ligantes, dispersantes, surfactantes, lubrificantes, entre outros, cada um deles com uma função específica.

Os ligantes são aditivos essenciais para o processamento de muitos materiais

cerâmicos. Quando adicionados proporcionam ao corpo a verde resistência e plasticidade suficientes para o manuseio e conformação de maneira a manter sua forma até a sinterização. Em geral, são dissolvidos em água ou em solventes orgânicos, ou ainda dispersados em líquidos como uma emulsão (meio de mistura). Além disso, deve ser empregados em quantidades inferiores a 5% em peso para prensagens a seco (ALBERO, 2000).

Ligantes orgânicos são polímeros de baixo peso molecular que adsorvem na superfície das partículas, promovendo pontes orgânicas entre as partículas cerâmicas, a fim de proporcionar uma maior coesão das mesmas. No caso dos aditivos orgânicos, a proporção a ser utilizada é limitada pelo fator custo, que incide tanto no preço do aditivo, como, também, no custo indireto de eliminação associado à sua combustão, durante a etapa de queima.

Um ligante do tipo vinílico, como o álcool polivinílico (PVA), possui em sua cadeia molecular os radicais H e OH. O radical OH promove o molhamento inicial e a dissolução em um líquido polar. Entretanto, as ligações de hidrogênio realizadas pelo radical OH promovem a adesão, e a atração dipolar dos radicais OH produzem ligações intermoleculares (REED, 1995).

O álcool polivinílico combina alta resistência à tensão com facilidade de formação de filme. Adicionalmente, possui excelentes características ligantes, e aqueles de grau parcialmente hidrolizado têm melhor adesão em superfícies hidrofóbicas. Geralmente não são afetados por graxas, hidrocarbonetos e óleos vegetais e animais. A resistência a solventes orgânicos aumenta com o grau de hidrólise.

Um importante aspecto relacionado aos ligantes diz respeito a sua remoção, que deve ocorrer antes da densificação, de maneira bem lenta, evitando que gases produzidos durante a retirada fiquem aprisionados no interior do grão, e assim, evitando grande quantidade de poros e fissuras na peça sinterizada. O principal mecanismo que envolve a remoção dos orgânicos nos pós cerâmicos é a degradação térmica, cuja situação ótima pode ser determinada por análises térmicas como TGA, DSC, etc, caso necessário.

### **2.2.3 – Prensagem**

O primeiro passo para a produção de peças cerâmicas é a conformação dos pós cerâmicos, atribuindo a forma da peça final desejada. A conformação pode ser

definida como um método ou um conjunto deles, que visam dar ao pó cerâmico um formato preliminar antes de ir para a etapa de sinterização (ZORZI, 2001).

A prensagem é a simultânea compactação e conformação de um pó dentro de uma matriz rígida ou molde flexível onde é aplicada uma pressão, constituindo numa técnica simples de ser executada (ALBERO, 2000). De outra maneira, a prensagem visa alcançar um maior grau de empacotamento das partículas. Este empacotamento minimiza a porosidade que deve ser removida durante a sinterização e, conseqüentemente, acarretando redução da retração na peça final, além de atribuir uma pré-forma na peça a verde e, dessa forma, uma resistência para manuseio. Como conseqüência do elevado grau de empacotamento, também, haverá um aumento na cinética de sinterização, bem como, a diminuição de distorções ou de microestruturas não-homogêneas durante a sinterização (RICHERSON, 1991).

Os processos de prensagem envolvem compactação mecânica de um pó e pode ser aplicado a qualquer geometria das peças a serem fabricadas. Entretanto, quanto maior for o grau de complexidade da peça final, maior será a dificuldade da obtenção e, portanto, maior deverá ser o estudo das etapas anteriores a da prensagem, bem como, a própria técnica de prensagem a ser utilizada, tendo em vista descartar outra técnica que torne a obtenção da peça mais fácil, viável, de menor custo e geração de resíduos.

Neste ponto, faz-se necessário reiterar a importância da utilização, bem como, da escolha dos ligantes, pois, eles atribuem uma ligação temporária entre as partículas cerâmicas freqüentemente necessárias para a prensagem. Além disso, atribuem uma maior resistência e tenacidade a peça prensada, podendo, ainda, atribuir lubrificação durante o processo. A seleção do ligante é dependente da geometria a ser projetada, do tipo de prensagem a ser conduzida e, também, da compatibilidade química com a cerâmica a ser produzida.

Dois tipos de prensagem são comumente utilizados, quais sejam: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Estas duas técnicas devem ser consideradas num primeiro momento, pois, são mais simples e de baixo custo em comparação as demais técnicas. Cabe ressaltar, ainda, que a técnica de prensagem pode, além de conformar o pó cerâmico, também, densificar, como é o caso das prensagens uniaxial e isostática a quente.

O primeiro tipo de prensagem mais comum é a uniaxial, Figura 5, onde o pó misturado com uma quantidade muito pequena de ligante (de 0,5 a 5%) é vertido em um molde rígido, geralmente de aço, com a geometria desejada sendo aplicada uma

pressão ao longo de um único sentido – axial.

Este processo pode ser facilmente automatizado e produzir milhares de peças, com geometrias e tamanhos variados, por minuto, além de, permitir uma boa tolerância dimensional e com grande rapidez (ALBERO, 2000). Ligantes, geralmente, são utilizados a fim de se obter uma melhor compactação do corpo a verde, com redução da pressão a ser utilizada.

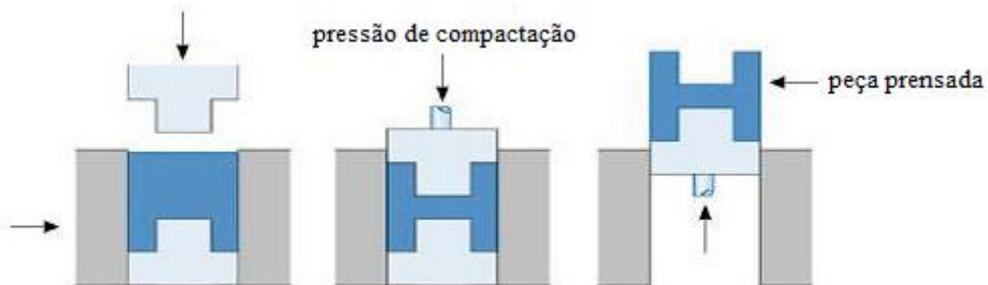


Figura 5 – Esquema de uma prensa uniaxial.

Geometrias hemisféricas possuindo múltiplos orifícios, níveis e diâmetros podem ser facilmente conformados com o uso apropriado de prensas. Os componentes produzidos são os mais diversos, indo desde tubeiras, ferramentas de amostra, cerâmicas para transdutores, isolantes, selos mecânicos, cerâmicas avançadas em geral com as mais diversas formas, geometrias e aplicações.

A prensagem uniaxial pode ser dividida em três etapas básicas, descritos a baixo.

#### 1) Preenchimento do molde

Esta etapa é de fundamental importância, pois, o pó vertido para o interior do molde deve ser distribuído o mais uniformemente possível a fim de evitar espaços vazios no interior do molde, bem como, uma distribuição ineficiente e desigual da carga aplicada e como conseqüência gradientes de densidade ao longo da peça conformada (CAMARGO, 1993). O principal fator de influência nesta etapa é o atrito parede-molde.

## 2) Compactação

Para cada tipo de matéria-prima utilizada, podemos elaborar curvas de compactação na qual obteremos a pressão ideal a ser aplicada (SANTOS, 2001). Estas curvas são produzidas graficando a densidade do compacto a verde com a pressão utilizada, Figura 6.

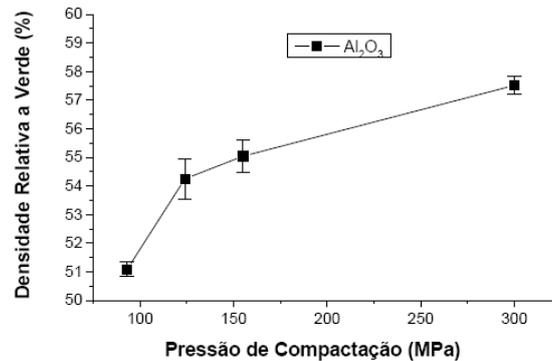


Figura 6 – Exemplo de curva de compactação para a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura ( $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ ), levantada por DAGUANO *et al.*, 2009.

## 3) Ejeção da peça cerâmica a verde conformada do molde

Uma das grandes dificuldades na produção de cerâmicos por prensagem uniaxial esta em extrair do molde a peça conformada a verde, geralmente de baixa resistência mecânica para manuseio. Isso se deve a interação entre as paredes do molde e o pó utilizado.

Para diminuir esta dificuldade, ou até mesmo eliminar, podemos citar como fatores a serem estudados o projeto e o material de fabricação do molde, bem como, as características das matérias-primas. Também, podemos utilizar desmoldantes e lubrificantes como, por exemplo, alguns estereatos, ácido oléico, glicerina, a fim de diminuir a interação entre as paredes do molde e o pó, bem como, entre as partículas do pó.

Os ciclos de prensagem são dependentes do tipo de equipamento (prensa) e uma função do molde a ser utilizado para a produção da geometria desejada. De acordo com esses critérios podem ser divididos em de ação simples, Figura 5, de ação dupla ou com o molde flutuante, descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de prensas e seus respectivos movimentos dos componentes  
(REED,1995).

Tipo de prensa	Movimento dos componentes da prensa		
	Molde	Êmbolo superior	Êmbolo inferior
<b>Ação simples</b>	Estacionário	Móvel	Estacionário
<b>Ação dupla</b>	Estacionário	Móvel	Móvel
<b>Molde flutuante</b>	Móvel	Móvel	Estacionário

Apesar de a prensagem uniaxial ser uma etapa do processamento bastante simples, podemos encontrar alguns problemas como o tamanho e a densidade da peça prensada serem inadequados, desgaste do molde, fissuras e variações de densidade na peça prensada. Os dois primeiros são facilmente detectáveis através de medidas na peça a verde imediatamente após a prensagem. Este problema está associado com alguma falha na especificação do pó, evidenciando um maior zelo durante as etapas de caracterização e homogeneização. O segundo está relacionado com mudanças nas dimensões das peças a verde podendo ser resolvido por um controle de qualidade do material do molde utilizado.

As fontes de fissuras são dificilmente encontradas. Podem estar relacionados com falhas no projeto do molde, entrada de ar na câmara de compactação, desgaste do molde, entre outros. As fissuras podem ser detectadas através de inspeções rotineiras pelas técnicas de líquidos penetrantes ou inspeções radiográficas por raios-X.

Entretanto, o problema mais importante atribuído a prensagem uniaxial é a variação da densidade na peça. Estas variações causam nos compactos distorções, desvios de geometria, empenamentos ou fissuras durante o processo de densificação. Uma das fontes da variação da densidade pode ser atribuída ao atrito entre o pó e a parede do molde ou entre as partículas do pó. Devido a esse fenômeno ocorrerá a dissipação da pressão aplicada e partes do pó serão submetidos a pressões de compactação menores e, conseqüentemente, apresentarão densidades a verde menores. Essas diferenças de pressão crescerão quanto maior for a relação comprimento/diâmetro do molde. Durante o processo de densificação as áreas de menor densidade não densificarão completamente e apresentarão retração maior do que outras áreas.

O uso de lubrificantes pode reduzir o atrito entre as paredes do molde e as partículas, bem como, entre partículas. A aplicação da pressão de compactação em

ambas as direções do molde também pode ajudar. Porém, os trabalhos mais relevantes em termos de se evitar uma variação de densidade estão no projeto do molde, cujo conhecimento das limitações da forma de compactação em termos da variação da largura e espessura, tolerâncias de forma, reduzem drasticamente esses efeitos.

O segundo tipo de prensagem é a isostática a frio, Figura 7, que envolve a aplicação de pressão na peça igualmente em todas as direções. Nesta etapa, o pó cerâmico, com geometria previamente determinada (peça), com uma quantidade apropriada de aditivos orgânicos (ligantes) é selado à vácuo dentro de uma bolsa de forma flexível de um elastômero, tais como, poliuretano ou borracha. A bolsa selada contendo o pó é imersa em um fluido (óleo+água) contido em um recipiente e aplicado alta pressão. A pressão é aplicada no fluido que deforma o molde elastomérico produzindo um pó compacto com alta densidade a verde. Este processo reduz os problemas de não-uniformidade devido ao atrito entre as partículas e a parede do molde, permite um maior grau de compactação da peça a verde, além de promover uma peça acabada mais uniforme e livre de defeitos.

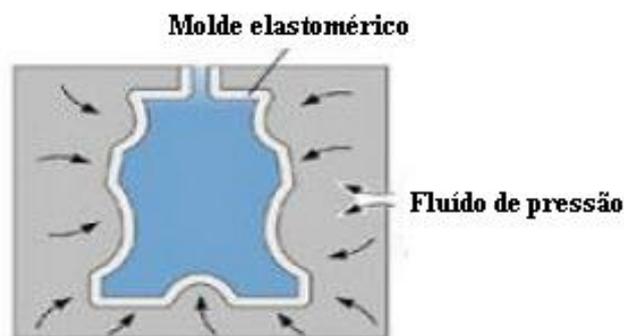


Figura 7 – Esquema de uma prensa isostática.

## 2.3 – Fundamentos da Sinterização

A sinterização é o processo final de fabricação de cerâmicos e de outros materiais, consistindo na densificação de compactados porosos sob aquecimento através do transporte de matéria em escala atômica, sendo um processo termicamente ativado (ROCHA, 1981). Apesar de ser operacionalmente muito simples, os mecanismos e processos que determinam as propriedades e microestruturas finais são muito complexos. Neste processo, uma peça à verde, mecanicamente frágil, recém conformada, torna-se uma peça resistente. É nesta etapa de processamento,

também, que se manifestam os erros ou falhas dos estágios anteriores.

Os mecanismos primários para o transporte de matéria são os difusivos e os fluxos viscosos. Calor é a fonte primária de energia, em conjunto com os gradientes de energia provenientes de contatos entre partículas e tensões superficiais.

A força motriz para a sinterização é a diminuição da energia de superfície do sistema devido à redução da porosidade, podendo ocorrer, ainda, o crescimento do grão (REED,1995). A redução de energia superficial ocorre porque, com o desaparecimento da porosidade, a interface material/poro é substituída pela interface material/material (SILVA, 1998).

De maneira geral, muitas variáveis exercem influência na sinterização sendo estas:

- 1) Natureza do material de partida;
- 2) Densidade inicial da amostra a verde;
- 3) Tamanho e área superficial das partículas;
- 4) Atmosfera;
- 5) Temperatura; e
- 6) Taxa de aquecimento.

A peça durante a sinterização pode apresentar diversos defeitos (fissuras, rachaduras, dimensões incorretas, etc) (TRUNEC, 1997). Normalmente, estes defeitos podem ser detectados antes da peça ser utilizada quer logo após sua fabricação quer no controle de qualidade. Entretanto, outros defeitos como trincas internas, concentração de tensões, fragilização da peças, entre outros, são mais difíceis de serem detectados e nestes casos um conhecimento aprofundado do processamento da peça ajudará na detecção das causas dos defeitos a fim de serem evitados. Podemos citar como defeitos durante a sinterização empenamentos, sobre-queima, retirada não completa dos ligantes, reações de decomposição.

Empenamentos resultam de suportes inadequados durante a sinterização ou por variações de densidade da peça a verde. O primeiro pode ser corrigido mudando a orientação da peça no forno ou apoiando a peça em um suporte adequado a operação. Porém, o segundo, só pode ser corrigido em etapas anteriores que estão causando não-homogeneidades nas peças.

Sobre-queima (excesso de calor aplicado) pode causar reações com as paredes do forno, inchaços ou crescimentos excessivos dos grãos. O crescimento

excessivo dos grãos é o mais difícil de detectar e resulta em decréscimo da resistência da peça acabada.

Podem ocorrer, também, reações de decomposição nos componentes formadores da cerâmica, matérias-primas e aditivos, dando origem a novas composições finais diferentes das desejadas. Além disso, esta decomposição pode resultar em formação de gases o que tornaria a peça mais porosa e menos resistente. Estes gases formados podem, ainda, ficar aprisionados no interior da peça contribuindo de forma significativa para a fragilização. Estas reações dependem da temperatura de sinterização, bem como, da temperatura de decomposição e cinéticas dos componentes envolvidos.

Atualmente, a sinterização encontra sua aplicação na fabricação da maioria dos materiais cerâmicos refratários, implantes, próteses, combustíveis nucleares, blindagens, entre outras (GERMAN, 1996).

De maneira geral, podemos classificar a sinterização como sendo em estado sólido, Figura 8, com presença de fase líquida, Figura 9.

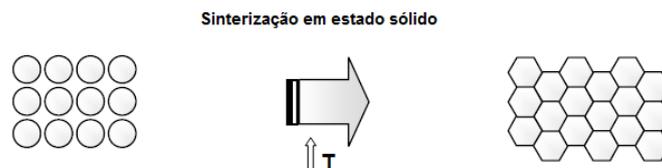


Figura 8 – Sinterização em estado sólido, adaptada de BARSOUM, 1997.

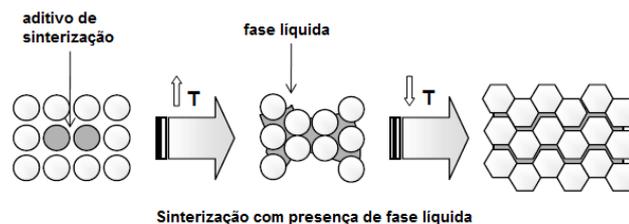


Figura 9 - Sinterização com presença de fase líquida, adaptada de BARSOUM, 1997.

Os mecanismos que favorecem e produzem um ou outro tipo de sinterização são distintos, mas o principal objetivo de ambos os processos é promover a densificação da peça cerâmica.

Tanto a sinterização em estado sólido como em presença de fase líquida são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o

fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização em presença de fase líquida (BARSOUM, 1997). O que distingue estes dois tipos de sinterização é, basicamente, a maneira como o material é transportado para preencher os poros do material. Na sinterização em estado sólido, ocorre transporte, geralmente, por difusão. Já na sinterização com presença de fase líquida, o transporte ocorre através do líquido formado presente na estrutura.

Vários mecanismos para o transporte de matéria durante a sinterização são sugeridos na literatura (BARSOUM, 1997), sendo as principais apontadas, Figura 10:

- 1) Evaporação-condensação (caminho 1);
- 2) Difusão na superfície (caminho 2);
- 3) Difusão através do volume: onde a massa pode ser transferida da superfície para o pescoço (caminho 3) ou do contorno de grão para o pescoço (caminho 5);
- 4) Difusão através do contorno de grão (caminho 4); e
- 5) Escoamento viscoso e fluência (deformação plástica). (mecanismos estes apresentados na sinterização em fase sólida), evaporação-condensação e fluxo viscoso ou fluência (mecanismos comumente apresentados na sinterização em presença de fase líquida).

Os mecanismos 1 e 5 são comumente apresentados pela sinterização com presença de fase líquida, assim como, os demais mecanismos são apresentados pela sinterização em estado sólido.

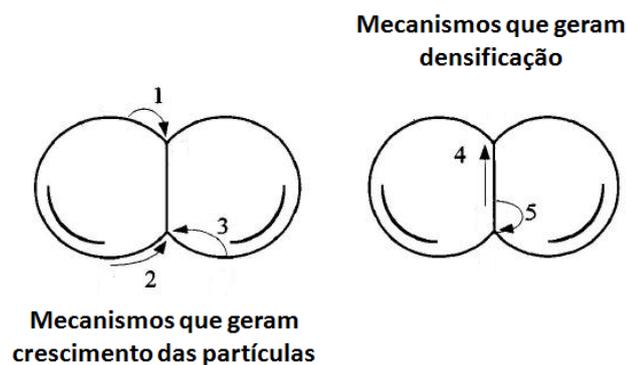


Figura 10 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização, adaptada de BARSOUM, 1997.

Todos os mecanismos possuem como destino de transferência de material o pescoço ou um poro. Entretanto, apenas aqueles cuja fonte de massa seja o contorno de grão é que levarão à densificação, pois, estes mecanismos permitem que os centros das partículas se aproximem. Portanto, os mecanismos de difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume, do contorno de grão para o pescoço, além do escoamento viscoso, irão levar à densificação. Estes mecanismos geram mudança de forma, bem como, retração. Os demais, levam ao crescimento das partículas, pois, geram apenas mudança de forma (BARSOU, 1997).

### **2.3.1 – Sinterização em estado sólido**

Durante a sinterização no estado sólido, diversas alterações geométricas ocorrem, permitindo, assim, a divisão em estágios. Os estágios de sinterização são observados a partir das alterações geométricas nas quais os poros têm sua forma totalmente definida, enquanto, diminuem de tamanho. São três os estágios de sinterização em estado sólido, sendo eles o inicial, o intermediário e o final (GERMAN, 1996).

#### 1) Estágio inicial

Envolve a formação de interface e crescimento de pescoço entre as partículas primárias até certa extensão e a densidade relativa cresce de 60 (densidade inicial do corpo verde) para 65%, com uma redução da área superficial superior a 50% do valor original. Além disso, não há crescimento de grão e a microestrutura apresenta um grande gradiente de curvatura com pequena retração do material.

#### 2) Estágio intermediário

Inicia-se quando começa o crescimento grão. Durante este estágio, os contornos de grão são formados, devido à aproximação das partículas, levando a retração da peça, mas os poros são ainda conectados uns aos outros, e é formada uma rede contínua de poros. O máximo da densificação do corpo a verde, de 65 para 90%, e mudanças estruturais acontecem neste estágio. Quando os poros estão isolados, inicia-se o terceiro estágio.

### 3) Estágio final

Neste estágio, os poros isolados são situados nos contornos de grão ou na junção linear de três grãos ou ponto de junção de quatro grãos, e/ou presos dentro dos grãos. A densidade aumenta ligeiramente, mas o desenvolvimento microestrutural é muito rápido. Em conjunto com a eliminação de poros, há crescimento de grão (BARSOU, 1997).

A atmosfera de sinterização apresenta um efeito acentuado neste estágio, pois, a eliminação da porosidade depende de que o gás aprisionado nos poros (durante o segundo estágio) se difunda até uma superfície livre.

Estes estágios são resumidos na Figura 11 adaptada de COBLE, 1961.

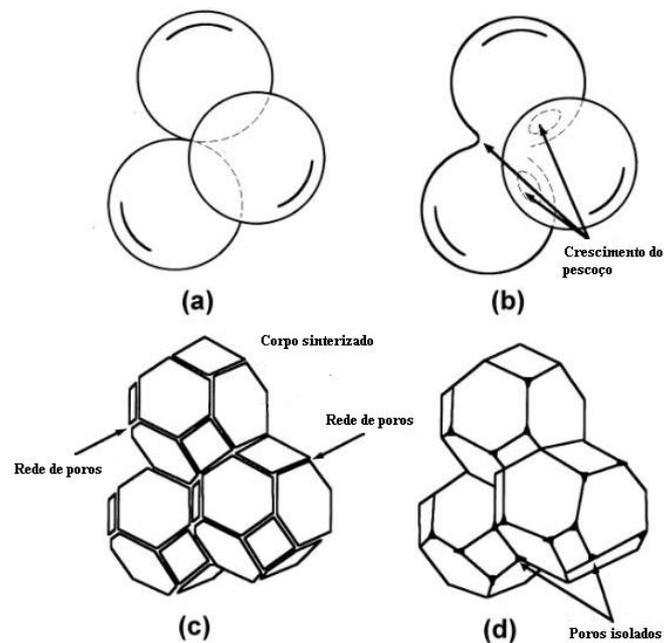


Figura 11 – Estágios da sinterização em estado sólido: a) amostra a verde, b) estágio inicial, c) estágio intermediário, e d) estágio final, adaptada de COBLE, 1961.

### 2.3.2 – Sinterização em presença de fase líquida

Fases aditivas, que interferem de forma benéfica nos estágios da sinterização, podem ser usadas em muitos materiais cerâmicos. Estas fases, formadas pela fusão de um dos componentes ou pela reação entre pelo menos dois componentes do sistema, podem ser usadas para estabilizar a estrutura cristalina desejada, bem como,

mais tipicamente, formar uma fase líquida para aumentar a taxa de densificação. O movimento atômico na sinterização contribui para a formação de ligações consolidadas das partículas e a eliminação dos poros, sendo que o material sinterizado por este modo apresenta melhorias em suas propriedades, bem como, em sua resistência.

A quantidade de aditivos formadores de fase líquida afeta diretamente a fração volumétrica de líquido, que influencia a taxa de sinterização e a microestrutura do material. Características como tamanho e forma dos grãos, bem como, proximidade entre os mesmos, dependem da quantidade de fase líquida (GERMAN, 1996).

As maiores vantagens da sinterização em presença de fase líquida são o aumento da cinética de sinterização e a obtenção de propriedades ajustáveis. Por outro lado, uma desvantagem é o difícil controle dos parâmetros de sinterização originados da própria fase líquida. A formação da fase líquida proporciona, geralmente, uma sinterização mais rápida.

Podemos afirmar que a convergência entre a sinterização em estado sólido e em fase líquida é o significado da sinterização como um processo termicamente ativado, não se observa esta característica a elevadas temperaturas devido a ocorrência de reações químicas entre os constituintes e, principalmente, pelos fenômenos de transporte envolvidos.

Existem três requisitos básicos para que ocorra sinterização em presença de fase líquida, relacionados abaixo.

- 1) Um líquido, em quantidade apreciável, deve estar presente no processo;
- 2) deve haver uma boa molhabilidade entre a fase líquida em relação ao sólido; e
- 3) deve haver uma considerável solubilidade do sólido no líquido.

Quando a molhabilidade do sólido pelo líquido é favorável, o líquido nos canais estreitos entre as partículas resulta em substancial pressão capilar, que ajuda a densificação pelos mecanismos (KINGERY, 1976).

- 4) Rearranjo das partículas para obter melhor compactação; e

5) Aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência de material por dissolução/precipitação, fluência, deformação plástica, transporte por vapor e crescimento de grão.

Assim como na sinterização em estado sólido, podemos dividir em três estágios distintos, Figura 12, descritos abaixo, (KINGERY, 1976).

#### 1) Rearranjo das partículas

Formação e fluxo viscoso de um líquido que molha o sólido se espalha e junta as partículas por pressão capilar. Este rearranjo conduz a um empacotamento mais denso, causando alguma densificação. Se o volume de líquido é suficiente para preencher todos os poros, pode ocorrer completa densificação neste estágio.

#### 2) Solução-precipitação

Dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes. Contatos partícula-partícula e precipitação em grãos não comprimidos; cantos agudos e precipitação em superfícies côncavas. Como a pressão capilar continua atuando, pode ocorrer um rearranjo adicional durante o crescimento de grão, conduzindo a uma maior densificação.

#### 3) Coalescência – remoção final dos poros

Verifica-se um decréscimo contínuo na taxa de densificação, ocorrendo simultaneamente recristalização e crescimento de grão até a parada do processo, quando se atinge a estrutura final do sólido.

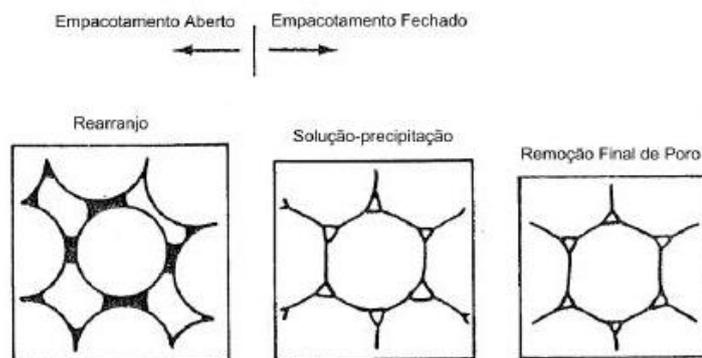


Figura 12 – Estágios da sinterização em presença de fase líquida adaptada de KWON, 1991.

### 2.3.3 – Aditivos de Sinterização

Os aditivos de sinterização são modificadores intencionais na base química da cerâmica. Eles podem ser categorizados de acordo com suas concentrações e funções, ambos, durante ou depois da sinterização. Estes aditivos são combinações de um ou mais óxidos que são adicionados primariamente para controlar o crescimento do grão, assim como, melhorar a densificação.

Os aditivos de sinterização podem ser efetivos na modificação do crescimento do grão por diversos meios dependendo, se há ou não, a formação de uma fase líquida (aditivos de fases), ou se é solúvel neste líquido. No caso de haver a formação de fase líquida podemos observar os seguintes efeitos abaixo relacionados.

- 1) Modificação na energia superficial, de forma que seja evitado o crescimento exagerado do grão devido à anisotropia;
- 2) Acréscimo na razão dissolução/precipitação; e
- 3) Acréscimo da nucleação entre a fase desejada do produto e fase precursora.

O controle destes efeitos é muito complexo e, freqüentemente, requerem estudos detalhados da microestrutura e do equilíbrio de fases envolvidos para que haja um mecanismo de controle.

Neste estudo, foram utilizados as composições denominadas A e B, cujos sistemas estão representados pelas Figuras 13 (diagrama de fases para o sistema

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ ) e 14 (diagrama de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), ambas, adaptadas de BERGERON & RISBUD, 2000. Estes diagramas são importantes auxiliares na previsão do comportamento das fases cristalinas presentes, bem como, outras propriedades ao longo do processamento.

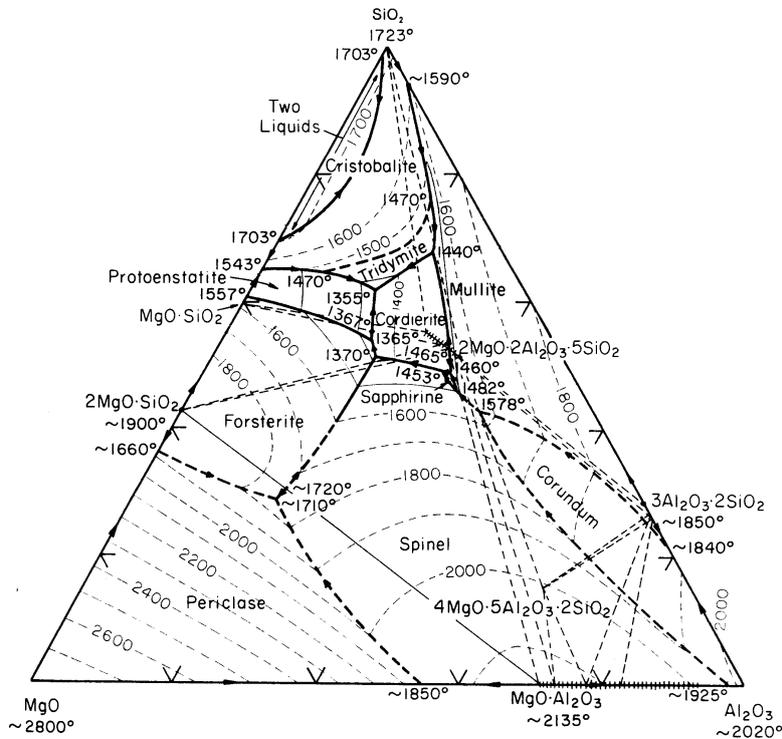


Figura 13 – Diagrama de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  adaptado de BERGERON & RISBUD, 2000.

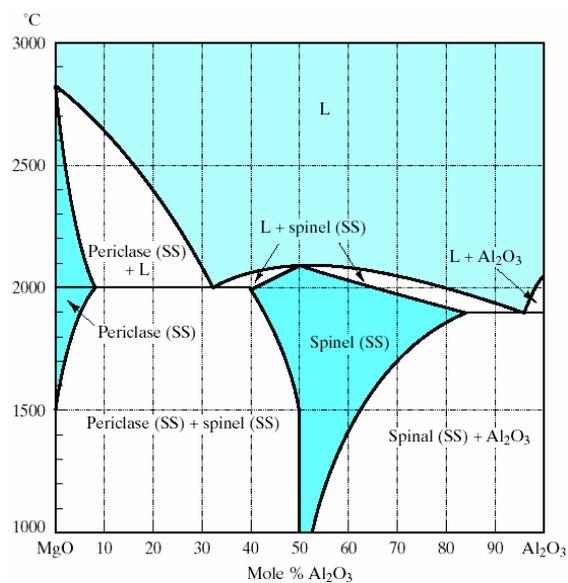


Figura 14 – Diagrama de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  adaptado de BERGERON & RISBUD, 2000.

Os aditivos de sinterização devem ser considerados como componentes químicos que atuam de forma a promover um maior contato entre partículas e permitem reações nos poros dos óxidos constituintes, desta maneira reduzindo a energia necessária para que os processos difusivo e fluxo viscoso ocorram.

Vários trabalhos vêm sendo publicados em torno dos mecanismos de atuação dos aditivos suas respectivas influências na sinterização, densidade final, crescimento do grão e resistência mecânica. A presença de óxidos com a valência diferente da matriz, íons aliovalentes, influencia nos processos difusivos causando efeito benéfico para a sinterização (HUBNER, 1984). Como aditivos de sinterização podemos citar NiO, FeO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e SiO<sub>2</sub>, entre outros.

O papel do MgO como aditivo de sinterização concentra-se em não permitir o crescimento exagerado do grão que tornaria o cerâmico menos resistente mecanicamente (NARUTAKI *et al.*, 1997). COBLE, 1961 sugeriu quatro mecanismos de atuação do MgO, quando adicionado em pequenas quantidades a uma matriz de alumina.

- 1) Como resultado do excesso de MgO, além do limite de solubilidade da alumina, a precipitação de partículas de segunda fase de espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dificulta o movimento dos contornos de grão;

- 2) Estando em solução sólida, o MgO se concentraria nas regiões de contornos diminuindo sua mobilidade. Os poros, então, permaneceriam anexados aos contornos e poderiam ser eliminados durante o processo de densificação;

- 3) Alteração na geometria dos poros, devido a mudança nos valores entre a relação energia de superfície e energia de contorno;

- 4) MgO em solução sólida acarretaria em aumento da taxa de densificação em relação a taxa de crescimento de grão, facilitando o transporte de oxigênio ao longo dos contornos de grão.

Já o SiO<sub>2</sub>, durante a elevação da temperatura forma uma fase líquida, importante característica para sinterização em fase líquida, e posteriormente, durante o resfriamento forma uma fase vítrea. Esta fase vítrea elimina grande parte da porosidade residual e aumenta a densificação da peça.

## 2.4 – Controle dimensional de peças cerâmicas

O controle dimensional de peças cerâmicas, dentro das especificações estabelecidas em projeto, é essencial na fabricação de um produto. Para as peças com tolerância dimensional reduzidas, o controle ao longo do processamento pode melhorar, significativamente, a produtividade dentro das especificações e, além disso, reduzir o custo final. A variação dimensional após a etapa final de produção é comumente maior em cerâmicos do que em metais ou polímeros devido a grande diferença entre a densidade final e a densidade a verde das peças acabadas.

A retração em volume pode ocorrer, basicamente, durante (REED, 1995):

- 1) a secagem ( $S_{vd}$ );
- 2) a remoção do ligante ( $S_{vb}$ ); e
- 3) a sinterização ( $S_{vs}$ ).

A retração total em volume ( $S_{v_{total}}$ ) pode ser expressa pela Equação 4, onde cada uma das retrações é especificada em relação ao volume da peça a verde.

$$S_{v_{total}} = S_{vd} + S_{vb} + S_{vs} \quad (4)$$

O controle preciso das dimensões do produto acabado depende, rigorosamente, do controle das variáveis  $S_{vd}$ ,  $S_{vb}$  e  $S_{vs}$ . Para o processo de conformação das peças cerâmicas por prensagem uniaxial ou moldagem por injeção,  $S_{vd} = 0$ , mas para peças produzidas por extrusão ou colagem por barbotina,  $S_{vd}$  está na faixa de 3-12%. A retração devido a remoção dos ligantes  $S_{vb}$  é relativamente alto para peças moldadas por injeção e colagem em fita (*tape casting*). A retração devido ao processo de sinterização  $S_{vs}$  é comumente cerca de 35-45% para peças com alta densidade, também, podendo variar de 20-50%. Pode-se obter melhor controle dimensional quando as retrações  $S_{vb}$  e  $S_{vd}$  são baixos. O volume final da peça acabada, depende do volume da peça a verde e da retração total, dada pela Equação 5.

$$V_{final} = (1 - S_{v_{total}}) V_{a\ verde} \quad (5)$$

Então, controle dimensional da peça acabada depende de controlar, tanto as dimensões da peça a verde quanto a retração no processamento. Figura 15, esboça os volumes constituintes em uma peça moldada.

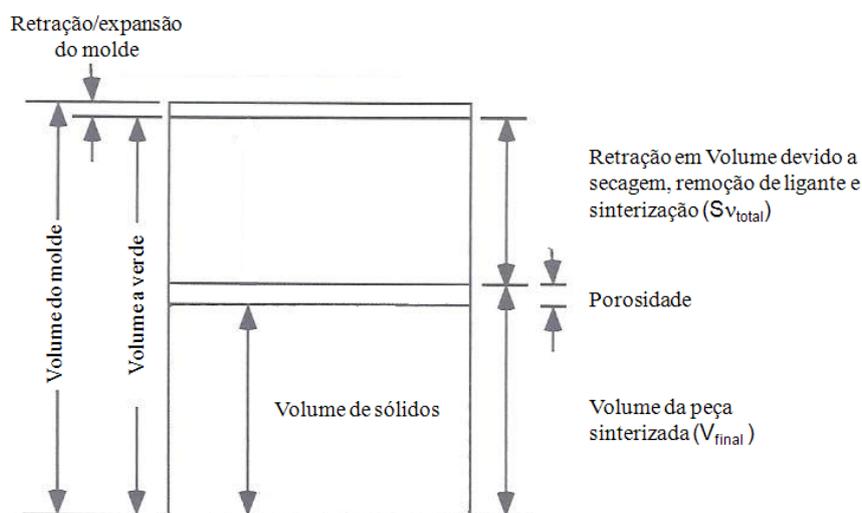


Figura 15 – Mudanças de volume de uma peça cerâmica durante o processamento devido a conformação, secagem e sinterização, adaptada de REED, 1995.

Portanto, percebe-se que para um controle dimensional eficaz deve-se levar em consideração variáveis que possam ser afetadas pelo processamento como, por exemplo, o volume da peça a verde ser afetada diretamente pelo projeto e material de composição do molde. Outras variáveis, também, podem afetar as características dimensionais finais da peça acabada como inclusão de aditivos, homogeneidade das matérias-primas, microestrutura, condições de tempo-temperatura-atmosfera de sinterização.

## 2.5 – Cerâmicas piezoelétricas a base de titanato-zirconato de chumbo (PZT)

Materiais piezoelétricos são materiais que quando submetidos a um campo elétrico sofrem deformação (mudança de dimensão) e vice-versa, ou seja, quando aplicado uma tensão apresenta o desenvolvimento de polarização elétrica.

A utilização de dispositivos à base de materiais piezoelétricos começou com a produção do primeiro SONAR na I Grande Guerra Mundial onde estes dispositivos foram utilizados em hidrofones para a detecção abaixo da linha da água. Devido à promissora utilização deste sistema, diversos estudos foram realizados com estes

materiais, tendo um maior desenvolvimento durante a II Grande Guerra Mundial por grupos independentes de Estados Unidos, Rússia e Japão. A primeira piezocerâmica desenvolvida foi à base de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). Na década de 1950, verificou-se que a solução sólida de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ , também, apresentava o efeito piezoelétrico em trabalho realizado por JAFFE *et al.*, 1954, e a partir disso, são as cerâmicas mais usadas em transdutores eletroacústicos.

As cerâmicas piezoelétricas são componentes essenciais ao transdutor eletroacústico constituindo o coração do dispositivo. O seu arranjo, no transdutor, dá-se conforme o objetivo de emprego como, por exemplo, o arranjo em forma de *stack* onde as cerâmicas são empilhadas, conforme Figura 16, adaptada de SANTOS, 2005.

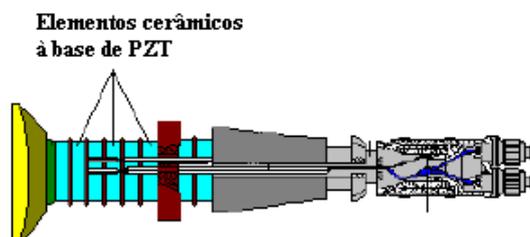


Figura 16 – Transdutor SONAR cujas cerâmicas a base de PZT dispostas empilhadas (*stack*), adaptado de SANTOS, 2005.

Outras configurações se fazem necessárias como, por exemplo, em formato hemisférico ou de anel, Figura 17 adaptada do catálogo da APC INTERNATIONAL LTDA, 2002, uma geometria não-trivial, sendo constituído pela união de duas semi-esferas (hemisférios). Neste formato, utilizados em minas de profundidade, sistemas SONAR mais avançados, equipamentos biomédicos, a detecção se dá por todos os lados (maiores considerações sobre esta detecção estão fora do escopo do trabalho).



Figura 17 – Outras geometrias para cerâmicas à base de PZT, adaptada do catálogo da APC INTERNATIONAL LTDA.

O PZT, um dos principais materiais utilizados em transdutores, é uma solução sólida formada pela combinação do zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ) e titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) (SANTOS, 2005). O pó de PZT comercial, com dopantes, é preparado pela técnica de mistura de óxidos, sendo o método mais viável para a manufatura em grande escala. Dois fatores importantes influenciam na densificação e nas reações de formação do PZT, são elas (SANTOS, 1998):

- 1) Morfologia; e
- 2) Reatividade dos óxidos constituintes.

Quando aplicamos um campo elétrico em uma cerâmica piezoelétrica e medimos a polarização induzida em função do campo, observamos o fenômeno da histerese ferroelétrica, Figura 18.

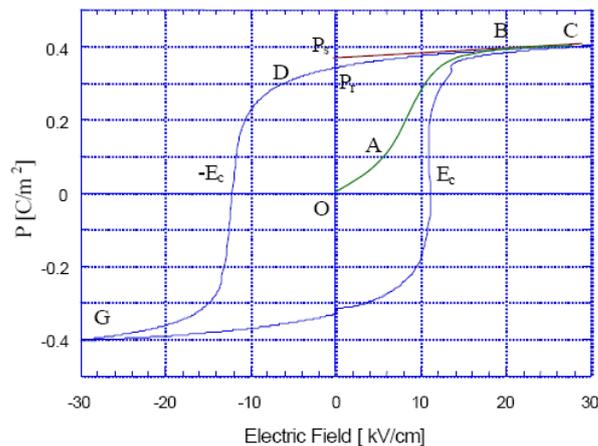


Figura 18 – Curva de histerese para PZT-5.

A principal classificação destas cerâmicas é baseada na área desta curva sendo denominadas como “*hard*” aquelas que apresentam a curva mais fechada, e “*soft*” aquelas que apresentam a curva mais aberta. O Departamento de Defesa (*Department of Defense – DoD*) da Marinha Americana, padronizou através da norma DoD-STD-MIL-SH-1376A(SH/88) (1988), subdividiu a classificação “*hard/soft*” através de intervalos de propriedades (microestrutura, dopantes, propriedades elastodiélicas e piezoelétricas) de acordo com as principais aplicações. São elas: Navy – tipo I, Navy – tipo II, Navy – tipo III, Navy – tipo IV e Navy – tipo VI.

Tendo por base o trabalho realizado por SANTOS, 1998, que estudou a síntese e a caracterização de cerâmicas a base de titanato-zirconato de chumbo modificada com estrôncio (PZT – tipo I), cuja a composição possuía uma razão Zr/Ti 53/47 com

2% de excesso de chumbo, a partir de insumos nacionais, vemos que a cerâmica apresentou uma retração de diâmetro de aproximadamente 16% com temperaturas de sinterização de 1200 °C (temperatura que apresentou melhores propriedades piezoelétricas) e 1250 °C para tempos de 2,0, 3,0, 3,5 e 4,0 horas. Apresentou, ainda, uma densificação superior a 95% da densidade teórica para formulações que apresentaram 2% de excesso de PbO com perda de massa, devido a volatilização do PbO de cerca de 3%. Já estudos realizados por SANTOS *et al.*, 2009, utilizando um pó de PZT – tipo I importado, apresentaram dados de retração de diâmetro e de espessura, ambos de 12% em sinterização em forno convencional a 1200 °C por 2 horas.

### 3 – Materiais e Métodos

O fluxograma das etapas de processamento para a obtenção das peças com geometria hemisférica é demonstrado na Figura 19.

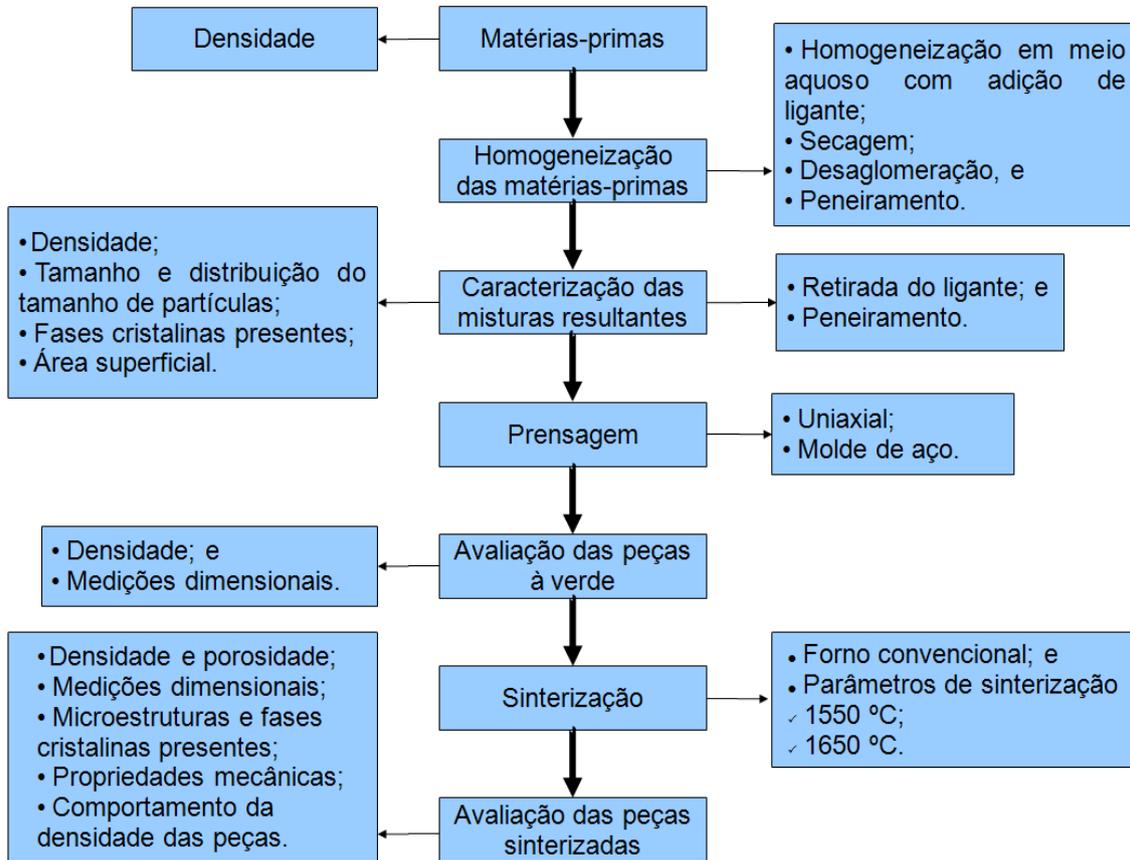


Figura 19 – Fluxograma das etapas de processamento para a obtenção de peças com geometria hemisférica.

#### 3.1 – Matérias-primas

As matérias-primas empregadas neste trabalho foram a alumina APC-3017 G, da ALCOA – Brasil (lote não identificado), cujas especificações constam da Tabela 4, o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) da MONTEDISON Farmacêutica (CARLO ERBA) e o óxido de magnésio (MgO) oriundo da MONTEDISON Farmacêutica (CARLO ERBA), sendo que todas elas foram utilizadas como recebidas.

A justificativa para a utilização destas matérias-primas se concentra, basicamente, no fato de sua disponibilidade, custo, bem como, proporcionam um

modo mais viável de se otimizar a conformação de cerâmicas a base de PZT de maneira limpa e com geração mínima de resíduos perigosos.

#### Análise Química (%)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5
SiO <sub>2</sub>	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
NaO <sub>2</sub> – Total	0,11
Umidade (300 °C)	0,2
Perda ao fogo (300-1000 °C)	0,1

#### Análise Física

Densidade solta (g/cm <sup>3</sup> )	0,7
Densidade compactada (g/cm <sup>3</sup> )	1,2
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	1,9

#### Granulometria

D <sub>10</sub> Malvern (µm)	1
D <sub>50</sub> Malvern (µm)	3
D <sub>90</sub> Malvern (µm)	15

#### Propriedades Cerâmicas

Densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	2,43
--	------

Tabela 4 – Especificação da alumina APC 3017 G, fornecida pela ALCOA-BRASIL.

Com o objetivo de auxiliar no cálculo das quantidades de matérias-primas a serem utilizadas para a produção das peças, devido ao fato do volume do molde estar fixado (disponibilidade de material), foram obtidas as densidades dos pós de partida por picnometria de hélio no equipamento ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

Para esta técnica as amostras foram secas à 120 °C, por 3 horas. Após resfriamento em dessecador, colocou-se a amostra na câmara cujo objetivo foi estabilizar a temperatura. Deve ser observado que o volume do porta-amostra ficou ocupado por pelo menos 50% de seu volume total. Os resultados são obtidos em g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2 – Homogeneização das matérias-primas e caracterização das misturas resultantes

As peças foram produzidas utilizando duas composições distintas, a formulação reportada por SANTOS *et al*, 2001 (denominada composição A) e a formulação B reportada por CAMARGO *et al*, 1993 (denominada composição B), ambas obtidas mediante a mistura das matérias-primas, de acordo com as relações, em peso, contidas na Tabela 5.

Estas composições foram propostas tendo por base o tipo de sinterização que cada composição acarreta durante os processos térmicos, sendo que a composição A levou a uma sinterização em fase líquida e a composição B levou a uma sinterização em estado sólido.

Tabela 5 – Composição dos pós (percentuais em peso).

Composição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	MgO (wt %)	SiO <sub>2</sub> (wt %)
A	96,1	0,9	3,0
B	99,1	0,9	-

As matérias-primas, após serem pesadas em balança de precisão digital, marca MARCONI mod. AS 5500C, de acordo com as proporções estabelecidas na Tabela 5, foram colocadas em pote Nalgene® de 1 L com esferas de alumina, cerca de 50 unidades com, aproximadamente, 10 mm de diâmetro, e homogeneizadas em moinho de rolos, marca U. S. STONEWARE, em meio aquoso, por 24 horas, de forma que a mistura ocupasse no máximo de 50% do volume total do frasco. O método utilizado foi o convencional de misturas de óxidos.

Foram adicionados 3,0 % de álcool polivinílico (ligante), do fabricante VWM CIENTÍFICA LTDA, cujo objetivo foi proporcionar uma maior resistência mecânica ao compacto verde, e algumas gotas de antiespumante, Resifoam L900 – DMF Indústria Química LTDA, a fim de reduzir a grande quantidade de espuma produzida oriunda da utilização da água como meio de mistura.

Após homogeneização, as misturas foram colocadas em bandejas Pirex®, para serem levadas para a etapa de secagem. A secagem das composições A e B ocorreu em duas etapas distintas conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Metodologia de secagem das composições A e B.

<b>Etapa</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Justificativa</b>
<b>Secagem 1</b>	Em placa aquecedora, marca CORNING PC-101, à temperatura de 70 °C, por cerca de 2 horas, e com agitação contínua.	O objetivo foi manter a homogeneidade da mistura, além de evitar a sedimentação das partículas mais pesadas.
<b>Secagem 2</b>	Em estufa, marca FANEM, mod. 320-SE, à temperatura de 70 °C, por 24 horas.	O objetivo foi eliminar o restante da água que ainda permaneceu da primeira etapa de secagem.

Posteriormente, os pós foram desaglomerados em grau de ágata e pistilo e, em seguida, foram peneirados em sistema de peneiras, marca GRANUTEST mod. TYLER composto pelas peneiras de 30 MESH e 60 MESH, além do aparador.

As composições A e B, oriundas da mistura das matérias-primas, foram caracterizadas quanto à densidade, tamanho e distribuição do tamanho de partículas, fases presentes e área superficial, descritas abaixo. Para isto, as amostras das composições A e B, foram preparadas, extraindo-se os aditivos (ligante) em forno, marca LINBERG, à 400 °C, por 2 horas. Após, as amostras foram peneiradas em sistema de peneiras, marca GRANUTEST mod. TYLER composto pelas peneiras de 30 MESH e 60 MESH, além do aparador. Isso é necessário, pois, os aditivos interferem no resultado verdadeiro de análises como área superficial e tamanho e distribuição do tamanho de partículas, por exemplo.

1) Densidade (Picnômetro ACCUPYC 1330 MICROMERITICS)

Técnica descrita anteriormente.

2) Tamanho e distribuição do tamanho de partículas (Granulômetro a LASER mod. 1064 L/D, marca CILAS).

As análises de tamanho e distribuição de tamanho de partículas dos pós de partida foram feitas em granulômetro a Laser, especificado anteriormente, onde as diferentes composições foram dispersas em água destilada com adição de 0,5 g de pirofosfato de sódio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) para manter o pH alto e assim obter uma

melhor dispersão, sendo que a contagem é efetuada via microcomputador acoplado com interface serial e os resultados são expressos em curvas de distribuição granulométrica das partículas.

Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula, com isso, pode-se determinar o tamanho das mesmas, bem como, das frequências com que elas ocorrem numa determinada classe ou faixa de tamanho.

3) Fases cristalinas presentes identificadas por difração de raios-X (Difratômetro X'PERT-PRO, marca PANALITYCAL – com radiação da linha  $K_{\alpha}$  do cobalto –  $Co K_{\alpha} \rightarrow \lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ , 40 kV, 45 mA, com varredura  $2\theta$  de  $20^{\circ}$  a  $100^{\circ}$ , passo mínimo de  $2\theta$  de 0,001).

Na caracterização dos pós resultantes por difração de raios-X empregou-se a técnica do pó. Nesta técnica o pó foi colocado e compactado num porta-amostra e exposto a um feixe de raios-X monocromático segundo um ângulo  $\theta$ , sendo que o feixe difratado, pelos átomos da estrutura cristalina devem satisfazer a Lei de Bragg, Equação 3.

Em geral, os equipamentos utilizados para a difração de raios-X possuem um limite de detecção e para esta dissertação este limite foi de 1% de acordo com o fabricante do aparelho.

A identificação qualitativa dos pós resultantes se dá mediante a comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, cuja a base de dados data de 2004.

4) Área superficial (Analisador de área superficial mod. NOVA 1200, marca QUANTACHROME INSTRUMENTS)

Na caracterização da área superficial, foi utilizada a técnica de adsorção de gases (B.E.T.). A técnica se baseia na determinação do volume de gás nitrogênio adsorvido pela amostra, a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido ( $-198^{\circ}\text{C}$ ) com o auxílio da Equação 6 que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre as partículas.

$$\frac{1}{X [(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{X_m * C} + \frac{(C - 1) * P}{X_m * C * P_0} \quad (6)$$

Onde:

P – Pressão parcial de gás adsorvido;

P<sub>0</sub> – Pressão de vapor de equilíbrio de saturação do adsorvido à temperatura do banho de resfriamento;

X – Peso do adsorvido a uma pressão relativa P/ P<sub>0</sub> dada;

X<sub>m</sub> – Peso do adsorvido requerido para cobrir a superfície com uma capa molecular; e

C – Constante função da energia de interação adsorvido-adsorvente.

Para a realização do ensaio, os tubos utilizados para o ensaio foram preparados sendo limpos com álcool isopropílico P.A. e levados à estufa por aproximadamente 15 minutos, em seguida, a amostra foi seca à uma temperatura de 70 °C, por 2 horas. O tubo contendo a amostra foi conectado ao equipamento e imerso em nitrogênio líquido. Os dados foram adquiridos por um software QUANTACHROME INSTRUMENTS NOVAWin2 – Data Acquisition and Reduction VERSION 9.0 da NOVA INSTRUMENT, QUANTACHROME INSTRUMENTS.

### 3.3 – Conformação das peças

As composições A e B foram conformadas e prensadas uniaxialmente na geometria hemisférica em matriz de aço SAE 1045 utilizando-se a prensa hidráulica uniaxial, marca DAN PRESSE modelo DE-63x31,5 do tipo construtivo de duas colunas, com dois cilindros hidráulicos, sendo localizado no cabeçote superior e outro, no inferior, ilustrado na Figura 20. A pressão empregada foi de 60 MPa.



Figura 20 – Prensa hidráulica uniaxial, marca DAN PRESSE modelo DE-63x31,5.

O método de prensagem foi o de ação simples, onde o molde e o cabeçote inferior ficam estacionados e apenas o cabeçote superior se movimenta para baixo (ação simples).

A matriz, Figura 21, foi projetada de maneira que a interação parede do molde-cerâmica fosse a menor possível, além da utilização de glicerina como desmoldante.



Figura 21 – Montagem do molde utilizado.

Neste ponto é válido comentar que o projeto original do molde, Figura 22, teve que ser alterado. Isto foi necessário, pois, não havia a possibilidade de remover a peça cerâmica a verde do molde devido a intensa interação molde-cerâmica que aumentava a medida que a pressão de compactação proposta (60MPa) era aplicada, bem como, devido a fragilidade inerente das peças cerâmicas a verde. Estes fatos não permitiram a extração da peça sem danificar mesmo com a utilização de diversos desmoldantes como o ácido oléico, glicerina, parafina.



Figura 22 – Projeto original do molde.

As peças, Figura 23, foram produzidas utilizando somente a prensagem uniaxial considerando duas composições distintas, A e B, e duas temperaturas de sinterização, 1550 °C e 1650 °C, de acordo com o planejamento da Figura 24.

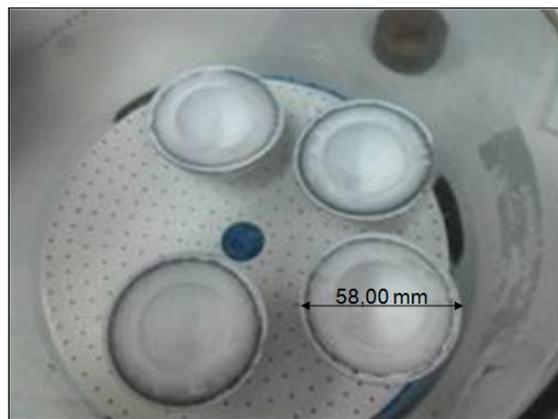


Figura 23 – Peças a verde conformadas.

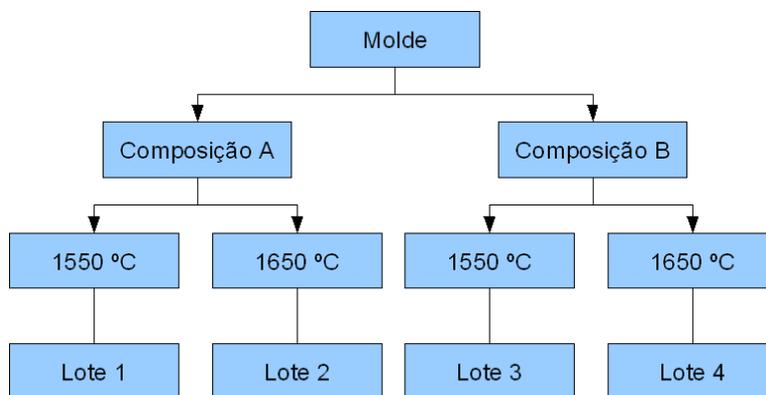


Figura 24 – Planejamento para a confecção das peças.

Nas peças a verde, com o objetivo de posterior comparação com as peças sinterizadas, foram feitas medições dimensionais e de densidade a verde.

As medições dimensionais (diâmetros, interno ( $D_i$ ) e externo ( $D_e$ ), e alturas, interna ( $h_i$ ) e externa ( $h_e$ )), conforme Figura 26, visando posterior cálculo das retrações de espessura e diâmetro, foram feitas utilizando-se o equipamento de medição por coordenadas, marca MITUTOYO, modelo B251, Figura 25, com software COSMOS v 3.0R17. Estas medições foram realizadas utilizando a medição de 50 pontos ao longo da superfície da peça. As espessuras foram calculadas mediante a Equação 7, que se baseia nas medições de diâmetro ( $\Phi_D$ ), e pela Equação 8, que se baseia nas medições de altura ( $\Phi_h$ ).

$$\Phi_D = \frac{D_e - D_i}{2} \quad (7)$$

$$\Phi_h = h_e - h_i \quad (8)$$



Figura 25 – Equipamento de medição por coordenadas, adaptada de MITUTOYO SUL AMERICA.

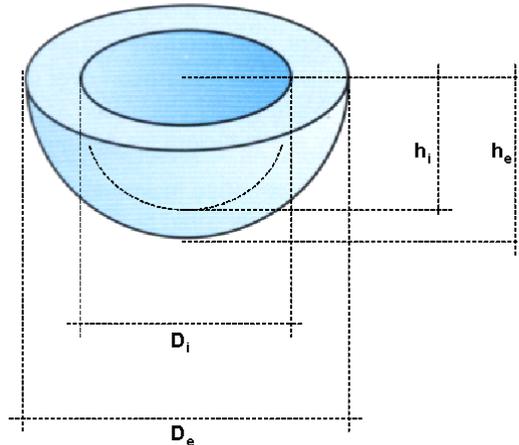


Figura 26 – Dimensões mensuradas da peça, adaptada do catálogo da APC INTERNATIONAL LTDA.

A densidade a verde medida foi à geométrica, onde foram utilizados a massa, medida em balança de precisão digital, marca MARCONI mod. AS 5500C, e o volume da peça, Equação 10, calculado a partir das dimensões medidas com o equipamento e a técnica expostos anteriormente, além da utilização da Equação 9.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (9)$$

Onde:

$\rho$  – Densidade (g/cm<sup>3</sup>);

m – Massa (g); e

v – Volume (cm<sup>3</sup>);

$$V = \frac{2}{3} * \pi * (r_e^3 - r_i^3) \quad (10)$$

Onde:

V – Volume da peça hemisférica (cm<sup>3</sup>);

$r_e$  – Raio externo (cm); e

$r_i$  – Raio interno (cm);

Devido a baixa resistência mecânica das peças a verde e a problemas logísticos, para este estudo, não foi utilizado a prensagem isostática, além disso, a influência desta técnica se mostrou pouco vantajosa em relação a densidade final da peça. Para confirmar esta afirmativa, as peças produzidas com a mesma metodologia

utilizada em todo este estudo para a composição A e o ciclo térmico I, parâmetros estes, anteriormente, estudados por SANTOS *et al.*, 2001, foram analisadas quanto a sua densidade final.

### 3.4 – Sinterização

As peças conformadas foram sinterizadas em forno convencional, marca THERMOLYNE mod. 16200 (até 1700 °C), conforme a Figura 29, nas temperaturas de 1550 °C e 1650 °C, conforme os seguintes ciclos térmicos de sinterização descritos abaixo e ilustrados pelas Figuras 27 e 28. Estas temperaturas foram utilizadas com o objetivo de comparar a influência desta variação na densidade final e medições dimensionais das peças hemisféricas.

#### Ciclo Térmico I (1650 °C)

- 1 – Taxa de aquecimento de 2 °C/min até a temperatura de 400 °C, visando-se lenta retirada do ligante;
- 2 – Permanência em 400 °C por 2 h (para a completa retirada do ligante);
- 3 – Taxa de aquecimento de 4 °C/min até 1650 °C;
- 4 – Permanência em 1650 °C por 2 horas; e
- 5 – Taxa de resfriamento de 4 °C/min até 70 °C.

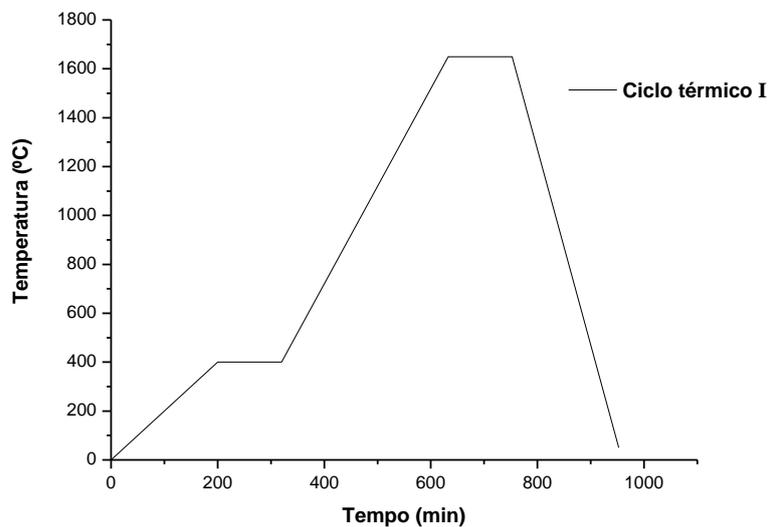


Figura 27 – Ciclo térmico I.

### Ciclo Térmico II (1550 °C)

- 1 – Taxa de aquecimento de 2 °C/min até a temperatura de 400 °C, visando lenta retirada do ligante;
- 2 – Permanência em 400 °C por 2 h (para a completa retirada do ligante);
- 3 – Taxa de aquecimento de 4 °C/min até 1550 °C;
- 4 – Permanência em 1550 °C por 2 horas; e
- 5 – Taxa de resfriamento de 4 °C/min até 70 °C.

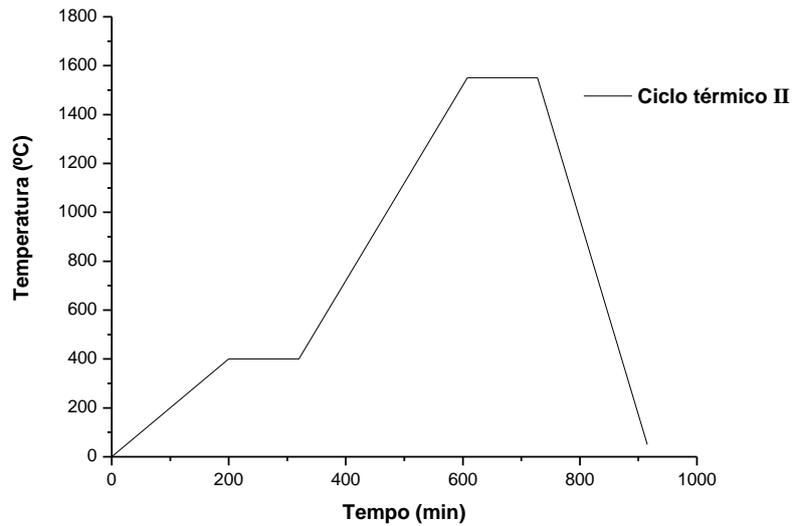


Figura 28 – Ciclo térmico II.



Figura 29 – Disposição das peças no forno.

### 3.5 – Avaliações das peças sinterizadas

Após as sinterizações, as peças foram avaliadas quanto a sua densidade e porosidade, medições dimensionais, fases cristalinas presentes, microestruturas e propriedades mecânicas, e em última análise verificar as características e propriedades das peças com geometria hemisférica.

Para a densidade e a porosidade foi utilizada balança de Arquimedes, marca METTLER ME-33360.

Para a determinação da densidade e da porosidade pela técnica de Arquimedes, as amostras foram fervidas por 2 horas, e após foram medidos os pesos imerso, úmido e seco. A densidade aparente, em  $\text{g/cm}^3$ , a densidade aparente relativa, em porcentagem, e a porosidade aparente, em porcentagem, são obtidas pelas Equações 11, 12 e 13, respectivamente.

$$D_a = \frac{P_s * \rho_{H_2O}}{P_u - P_i} \quad (11)$$

$$D_a^* = \frac{D_a}{D_T} \quad (12)$$

$$P_a = \frac{(P_u - P_s) * 100}{P_u - P_i} \quad (13)$$

Onde:

$D_a$  – Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ );

$D_a^*$  - Densidade aparente relativa (%);

$P_a$  – Porosidade aparente (%);

$D_T$  – Densidade teórica do material ( $\text{g/cm}^3$ );

$P_s$  – Peso seco (g);

$P_u$  – Peso úmido (g);

$P_i$  – Peso imerso (g); e

$\rho_{H_2O}$  – Densidade da água ( $\text{g/cm}^3$ ).

Em termo de medições dimensionais, visando cálculo das retrações de espessura e diâmetro, foi utilizado equipamento de medição por coordenadas, marca MITUTOYO, modelo B251 com software COSMOS v 3.0R17 cuja técnica utilizada esta descrita no item 3.3.

As fases cristalinas presentes e as microestruturas foram avaliadas pelos equipamentos Difrátômetro X'PERT-PRO, marca PANALITYCAL – com radiação da linha  $K_{\alpha}$  do cobalto –  $Cu K_{\alpha} \rightarrow \lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ , 40 kV, 45 mA, com varredura  $2\theta$  de  $20^{\circ}$  a  $100^{\circ}$ , passo mínimo de  $2\theta$  de 0,001, e Microscópio Eletrônico de Varredura LEICA STEREOSCAN mod. S 440, com detectores de elétrons retroespalhados (QBSD) e de elétrons secundários (SE), respectivamente.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de Raios-X cujo princípio assemelha-se ao descrito no item 3.2 c), com a diferença de que as amostras utilizadas estavam sinterizadas.

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons, emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra através de lentes magnéticas percorre a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons. O estudo microestrutural é importante para a avaliação da distribuição das fases presentes, distribuição espacial da porosidade e grau de uniformidade estrutural.

Para a avaliação das microestruturas, as amostras foram cortadas com uma espessura de cerca de 2 mm na cortadeira ISOMET BUEHLER® *Low Speed Saw*, no qual se obteve superfícies planas utilizando-se disco de diamante de granulometria fina. Tendo em vista que os materiais cerâmicos não são condutores, as amostras, antes de serem levadas ao microscópio, tiveram suas superfícies recobertas com ouro no metalizador, marca BALTEC modelo SCD-00-5. Além disso, devido a indisponibilidade para ser realizado o tratamento das amostras (polimento), as mesmas foram analisadas em suas superfícies de fratura (fratografias),

Já as propriedades mecânicas como os módulos de elasticidade (E), cisalhamento (G) e compressibilidade ( $\kappa$ ), além da razão de Poisson ( $\nu$ ) foram medidas por técnicas não-destrutivas utilizando inspeção ultrassônica com o equipamento Gerador de Pulso EPOCH 4, marca PANAMETRICS, um osciloscópio digital mod. TDS 3032B, marca TEKTRONICS, além de dois transdutores, um para as medições longitudinais de 2,25 MHz, marca PANAMETRICS utilizou-se, ainda, para o transdutor longitudinal, como acoplante vaselina em pasta, marca SANTA FÉ, e para o transdutor transversal, foram utilizados como acoplante gel, marca SONOTECH, visando melhorar o acoplamento.

Para que houvesse acoplamento direto e suficiente entre o corpo-de-prova e o transdutor utilizado foram confeccionados corpos-de-prova em formato quadrado de 5,5 cm x 5,5 cm, Figura 30, com as mesmas composições e as mesmas condições de processamento dos hemisférios, além de serem avaliadas suas densidades finais para

fins de comparação. Isto foi necessário tendo em vista a impossibilidade de acoplamento com a peça em formato hemisférico e o transdutor com superfície plana.

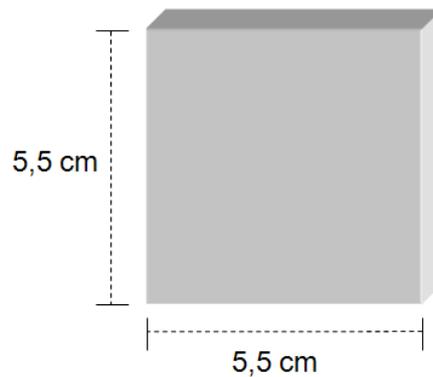


Figura 30 – Modelo das peças utilizadas nas inspeções ultrassônicas.

A inspeção ultrassônica baseou-se na técnica de pulso-eco no qual o transdutor em contato com o corpo-de-prova emite os pulsos de energia sônica, que são introduzidos no material em intervalos regulares de tempo. Então, foi feita a leitura do tempo ( $t$ ) em microssegundos, necessário para que a onda ultrassônica atravessasse o corpo-de-prova cerâmico e retornasse ao transdutor. A partir do tempo de propagação da onda e do comprimento do trecho percorrido (duas vezes a espessura do corpo-de-prova), calcularam-se as velocidades transversais e longitudinais pelas Equações 14 e 15.

$$v_t = \frac{2 \Phi}{t_t} \quad (14)$$

$$v_l = \frac{2 \Phi}{t_l} \quad (15)$$

Onde:

$v_l$  – Velocidade de propagação da onda longitudinal (m/s);

$v_t$  – Velocidade de propagação da onda transversal (m/s);

$t_t$  – Tempo de propagação da onda medido no sentido transversal (s);

$t_l$  – Tempo de propagação da onda medido no sentido longitudinal (s); e

$\Phi$  – Espessura do corpo-de-prova.

As ondas longitudinais propagam-se através do material como uma série alternada de compressões e rarefações nas quais as partículas vibram na direção de

propagação da onda. Já as ondas transversais seguem a analogia de uma corda vibrando ritmadamente, na qual cada partícula vibra para cima e para baixo no plano perpendicular ao plano de propagação. Ao contrário das ondas longitudinais, a propagação das ondas transversais necessita que as interações entre as partículas sejam de natureza forte não se propagando em meios onde tal não ocorre (líquidos e gases) .

O Módulo de Elasticidade (E), o Módulo de Cisalhamento (G), módulo de compressibilidade (K) e a razão de Poisson ( $\nu$ ) foram calculados a partir das relações entre densidade e velocidades, longitudinal e transversal, de propagação das ondas ultra-sonoras através das amostras, conforme as Equações 16, 17, 18 e 19 (JIS R 1602, 1995).

$$E = \rho * v_t^2 * \frac{(3 v_l^2 - 4 v_t^2)}{(v_l^2 - v_t^2)} \quad (16)$$

$$G = \rho * v_t^2 \quad (17)$$

$$K = (\rho/3)(3 v_l^2 - 4 v_t^2) \quad (18)$$

$$\nu = \frac{v_l^2 - 2 v_t^2}{2 (v_l^2 - v_t^2)} \quad (19)$$

Onde:

$v_l$  – Velocidade de propagação da onda longitudinal (m/s);

$v_t$  – Velocidade de propagação da onda transversal (m/s);

E – Módulo de Elasticidade (GPa);

G – Módulo de Cisalhamento (GPa);

K – Módulo de compressibilidade (GPa);

$\nu$  – Razão de Poisson; e

$\rho$  – Densidade ( $\text{kg/m}^3$ ).

Por fim, foram realizadas medições de densidades pela técnica de Arquimedes com o intuito de verificar o comportamento da densidade aparente ao longo da peça hemisférica sinterizadas. Para isto, foi utilizado um corpo-de-prova de cada lote, e estes foram divididos em 04 partes aleatórias, sendo cada parte nomeada como amostra 1 , 2, 3 e 4, respectivamente, de acordo com a Figura 31.

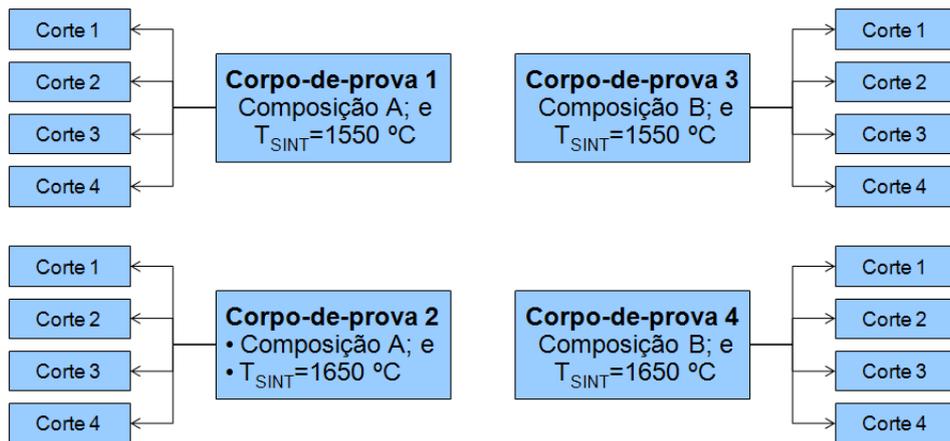


Figura 31 – Planejamento para a realização do ensaio do comportamento da densidade.

## 4 – Resultados

Neste capítulo serão apresentados os dados experimentais obtidos nos trabalhos executados para o processamento das cerâmicas com geometria hemisférica de alta densidade.

### 4.1 – Matérias-primas

Tendo por finalidade a quantificação de material a ser utilizada na produção das peças a verde, foram avaliadas as densidades das matérias-primas, sendo elas a alumina, a sílica e o óxido de magnésio, obtendo os resultados, apresentados na Tabela 7, por picnometria de hélio.

Tabela 7 – Valores de densidade das matérias-primas obtidas por picnometria.

Matérias-primas	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94 ± 0,0005
SiO <sub>2</sub>	2,12 ± 0,0005
MgO	2,62 ± 0,0005

### 4.2 – Caracterização das composições A e B

Após o tratamento realizado nas amostras descritos no item 3.2, as composições A e B, obtidas através da mistura das matérias-primas, foram caracterizadas quanto a sua densidade, ao seu tamanho e distribuição de tamanho de partículas, fases cristalinas presentes e área superficial, tendo por finalidade auxiliar nas etapas de conformação e sinterização.

#### 4.2.1 – Densidade

As composições A e B tiveram suas densidades medidas por picnometria de hélio, sendo os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados de densidade para as composições A e B, por picnometria de hélio.

Composição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	MgO (wt %)	SiO <sub>2</sub> (wt %)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
A	96,1	0,9	3,0	3,86 ± 0,0005
B	99,1	0,9	-	3,96 ± 0,0005

Estes resultados foram corroborados pela utilização da regra das Misturas, Equação 20, cujos valores obtidos foram 3,82 g/cm<sup>3</sup> e 3,92 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, para as composições A e B, bem próximos aos constantes na Tabela 8. Estes valores foram calculados utilizando os resultados de densidade, obtidos por picnometria de hélio, para as matérias-primas relacionadas na Tabela 7.

$$\rho = \frac{1}{\sum (w_i/\rho_i)} \quad (20)$$

Onde:

$\rho$  – Densidade da mistura (g/cm<sup>3</sup>);

$w_i$  – Fração mássica do componente i; e

$\rho_i$  – Densidade do componente i.

#### 4.2.2 – Tamanho e distribuição do tamanho de partículas

Os resultados do tamanho e da distribuição do tamanho de partículas para as composições A e B estão apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 32 e 33.

Tabela 9 – Tamanho de partículas para as composições A e B.

Composição	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>médio</sub> (μm)
A	1,24	3,63	7,94	<b>4,16</b>
B	1,25	3,10	6,26	<b>3,47</b>

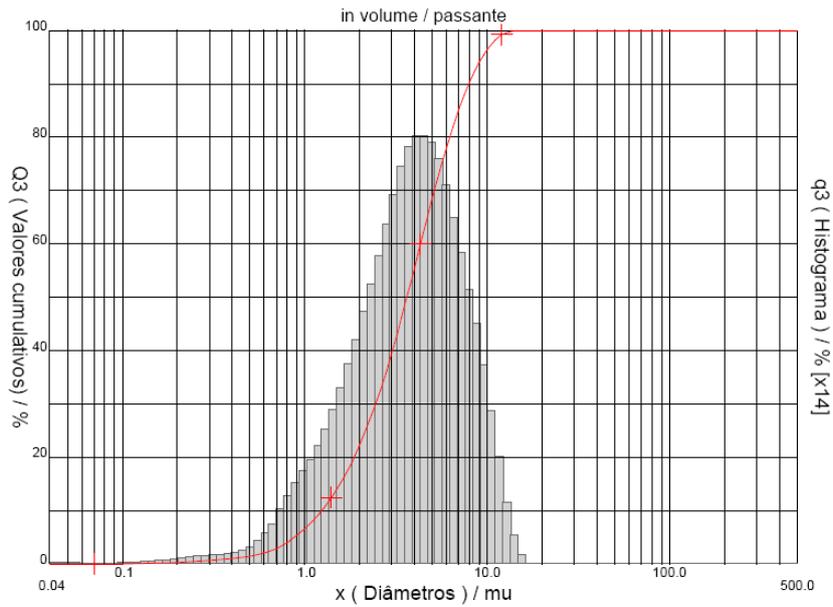


Figura 32 – Distribuição do tamanho de partículas da composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ).

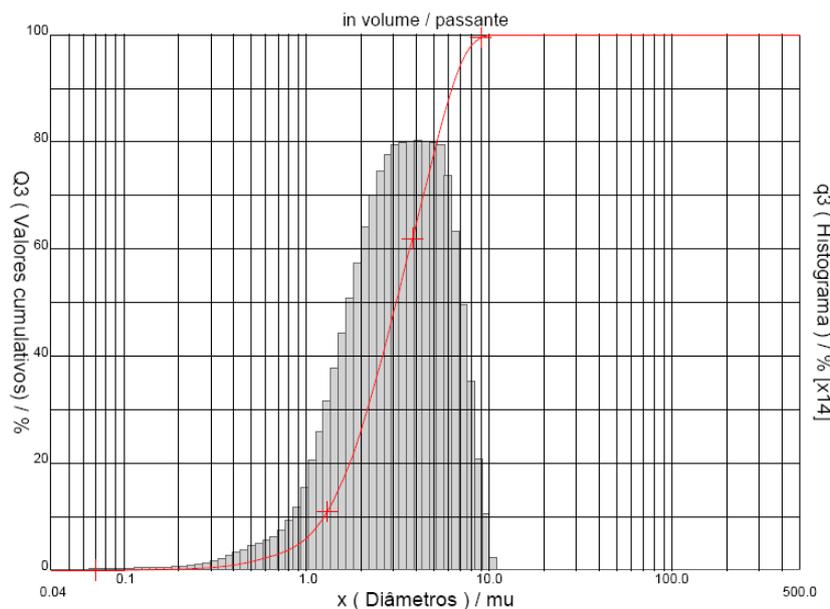


Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas da composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ).

Os diâmetros médios das partículas interferem diretamente na consolidação mecânica e na sinterabilidade das peças cerâmicas. De maneira abrangente, quanto maior for o tamanho de partículas maior será a temperatura necessária a fim de se obter uma densificação satisfatória. Além disso, quanto maior for a distribuição destas partículas melhor será o empacotamento durante a prensagem.

Em relação aos resultados, observa-se que a distribuição de partículas foi de

amplo espectro para ambas as composições, variando de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , o que foi favorável ao empacotamento, verificado durante a produção das peças.

Já para o tamanho de partículas observou-se que a composição A, cujos valores para o diâmetro são em média maiores, teve maior densificação conforme item 4.4.1.. Este resultado pode ser atribuído a a presença da fase líquida formada pelo  $\text{SiO}_2$  que se sobrepôs ao efeito do tamanho de partículas apresentados pelas composições.

### 4.2.3 – Fases cristalinas presentes

Os difratogramas de Raios-X obtidos para as composições A e B estão apresentados nas Figuras 34 e 35, bem como, estes comparados com as fichas fornecidas pela JCPDS/ICDD. O objetivo foi de verificar as fases cristalinas presentes e a presença de possíveis contaminantes decorrentes da homogeneização das matérias-primas.

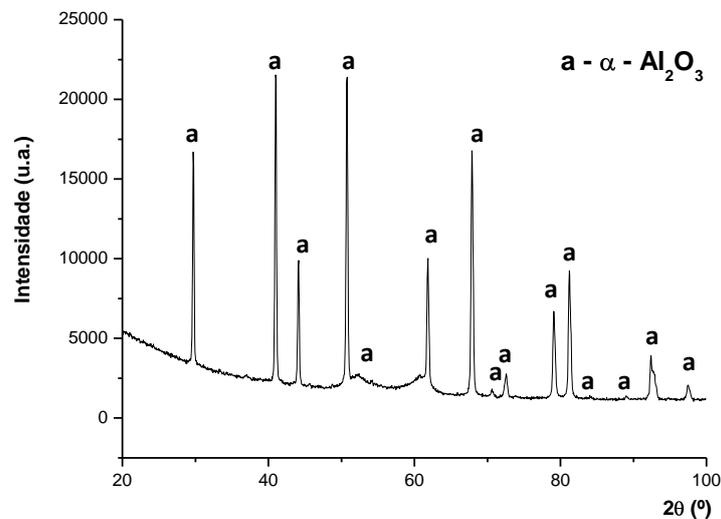


Figura 33 – Difratograma da composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ).

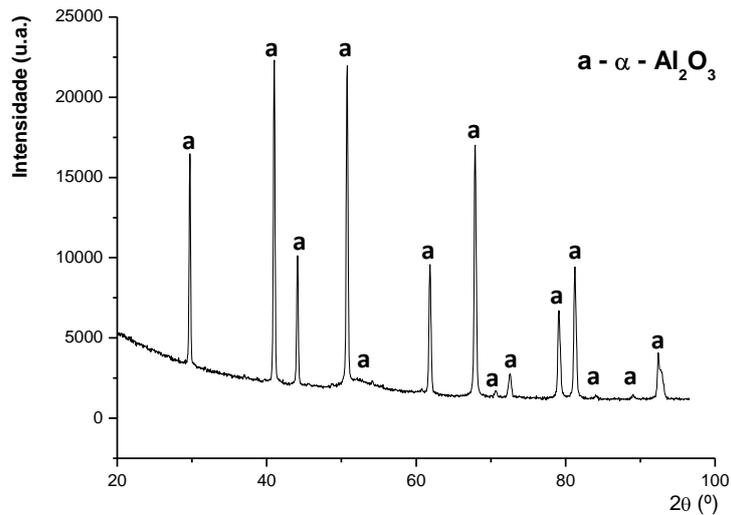


Figura 34 – Difratoograma da composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ).

Após as análises dos difratogramas obtidos para as composições A e B identificou-se a presença da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de acordo com a ficha JCPDS 01-088-0826, para ambas as composições, além disso, não foram identificadas outras espécies.

O MgO não foi identificado em nenhum dos difratogramas, pois, a quantidade adicionada nas composições ficou abaixo do limite de detecção do equipamento. Já o  $\text{SiO}_2$ , também, não foi identificado pela análise em virtude da espécie ser amorfa.

#### 4.2.4 – Área Superficial

Os resultados obtidos para as áreas superficiais por adsorção de gás, pelo método B.E.T., das composições A e B estão, resumidamente, na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados das áreas superficiais para as composições A e B.

Composição	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A	5,376
B	1,709

De maneira geral, a área superficial das partículas influencia na densificação do material. Para os resultados das áreas superficiais das composições A e B,

verificou-se que a área superficial da composição A foi maior do que a da composição B e isto se deve a presença de SiO<sub>2</sub> nesta composição, mesmo que em pequena quantidade (3 % em peso), pois, provavelmente, o tamanho de partículas da SiO<sub>2</sub> é bem menor o que acarreta em áreas superficial muito maior.

Além disso, para a composição B a qual é constituída praticamente por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o resultado da área superficial se aproximou ao da alumina pura, 1,9 m<sup>2</sup>/g, Tabela 4, de acordo com o fabricante, com pequeno desvio devido, provavelmente, a presença de MgO mesmo que em pequena quantidade.

Em comparação com os dados da Tabela 9, cabe ressaltar que apesar do tamanho de partículas para a composição A ser maior, sua área superficial, também, foi maior. Isto ocorreu devido a provável presença de aglomerados nas amostras, bem como, devido a diferença das técnicas de caracterização utilizadas. A técnica por adsorção de gases utilizada para a determinação da área superficial, nos dá uma maior precisão para os resultados, pois, se baseia na determinação do volume de gás nitrogênio adsorvido pela amostra. Já para o tamanho de partículas, baseia-se no princípio da difração da luz por uma partícula, fortemente influenciado pela dispersão da amostra no meio e por aglomerados presentes.

### 4.3 – Avaliação das peças a verde

Após a compactação em molde de aço SAE 1045, as peças obtidas foram estudadas quanto a sua densidade a verde e medições dimensionais, sendo estas últimas de grande importância para o estudo da geometria proposta, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Tabela 11 – Densidade a verde.

Composição	Densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa a verde (%)
A	2,136 ± 0,022	55,92 ± 0,62
B	2,185 ± 0,015	55,74 ± 0,63

Tabela 12 – Medições dimensionais das peças a verde.

Composição	$D_i$ (mm)	$D_e$ (mm)	$h_i$ (mm)	$h_e$ (mm)	$\Phi_D$ (mm)	$\Phi_h$ (mm)
A	35,72	57,54	18,04	31,34	10,91	13,30
B	35,93	58,00	18,08	31,17	11,03	13,09

Tabela 13 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças a verde.

Composição	$D_i$ (mm)	$D_e$ (mm)	$h_i$ (mm)	$h_e$ (mm)	$\Phi_D$ (mm)	$\Phi_h$ (mm)
A	0,15	0,33	0,03	0,12	0,09	0,59
B	0,03	0,16	0,09	0,01	0,05	0,12

Onde:

$D_i$  – Diâmetro interno (mm);

$D_e$  – Diâmetro externo (mm);

$h_i$  – Altura interna (mm);

$h_e$  – Altura externa (mm);

$\Phi_D$  – Espessura a partir dos diâmetros (mm); e

$\Phi_h$  – Espessura a partir das alturas (mm).

## 4.4 – Avaliação das peças sinterizadas

Após as peças serem submetidas aos ciclos térmicos de sinterização propostos no item 3.4, Figuras 27 e 28, foram realizadas análises cujo objetivo foi de verificar o desempenho das peças sinterizadas em relação as suas propriedades e características, obtendo-se os resultados abaixo.

### 4.4.1 – Densidade e Porosidade

As densidades aparentes, densidades aparentes relativas e porosidades aparentes, obtidas pela técnica de Arquimedes, estão apresentadas nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Densidades e porosidades para as peças submetidas ao ciclo térmico I.

Composição	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente relativa (%)	Porosidade aparente (%)
A	3,68 ± 0,0057	96,44 ± 0,1548	0,09
B	3,23 ± 0,0179	82,31 ± 0,5569	10,41

Tabela 15 – Densidades e porosidades para as peças submetidas ao ciclo térmico II.

Composição	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente relativa (%)	Porosidade aparente (%)
A	3,48 ± 0,0254	91,05 ± 0,7309	0,92
B	2,67 ± 0,0294	68,23 ± 1,1012	23,88

Destes resultados, observa-se que as maiores densificações e as menores porosidades ficaram para as peças obtidas a partir da composição A e submetidas ao ciclo térmico I (1650 °C), entretanto, para a mesma composição, porém, submetidas ao ciclo térmico II (1550 °C) também foram obtidas boas densificações.

#### 4.4.2 – Medições dimensionais

Um dos principais objetivos do trabalho é obter, de maneira satisfatória, a geometria hemisférica para as composições e os processamentos propostos. Para isto, as peças a verde foram medidas em equipamento específico e com alta precisão, de acordo com o item 4.3. As medições dimensionais obtidas das peças sinterizadas estão apresentadas nas Tabelas 16, 17, 18 e 19.

Tabela 16 – Medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico I.

Composição	D <sub>i</sub> (mm)	D <sub>e</sub> (mm)	h <sub>i</sub> (mm)	h <sub>e</sub> (mm)	Φ <sub>D</sub> (mm)	Φ <sub>h</sub> (mm)
A	28,70	46,12	14,85	24,50	8,71	9,66
B	30,77	50,07	15,64	26,14	9,65	10,49

Tabela 17 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico I.

<b>Composição</b>	<b>D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>D<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>D</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>h</sub> (mm)</b>
A	0,90	0,15	0,54	0,30	0,54	0,79
B	0,59	0,28	0,51	0,30	0,26	0,47

Onde:

D<sub>i</sub> – Diâmetro interno (mm);

D<sub>e</sub> – Diâmetro externo (mm);

h<sub>i</sub> – Altura interna (mm);

h<sub>e</sub> – Altura externa (mm);

Φ<sub>D</sub> – Espessura a partir dos diâmetros (mm);

Φ<sub>h</sub> – Espessura a partir das alturas (mm); e

Tabela 18 – Medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico II.

<b>Composição</b>	<b>D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>D<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>D</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>h</sub> (mm)</b>
A	29,24	47,27	14,96	24,80	9,02	9,84
B	33,03	53,49	16,59	27,99	10,23	11,40

Tabela 19 – Desvios padrão para as medições dimensionais das peças sinterizadas expostas ao ciclo térmico II.

<b>Composição</b>	<b>D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>D<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>h<sub>e</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>D</sub> (mm)</b>	<b>Φ<sub>h</sub> (mm)</b>
A	0,41	0,13	0,85	0,35	0,14	0,62
B	1,06	0,15	0,57	0,24	0,20	0,54

Onde:

D<sub>i</sub> – Diâmetro interno (mm);

D<sub>e</sub> – Diâmetro externo (mm);

h<sub>i</sub> – Altura interna (mm);

h<sub>e</sub> – Altura externa (mm);

Φ<sub>D</sub> – Espessura a partir dos diâmetros (mm); e

$\Phi_h$  – Espessura a partir das alturas (mm).

De acordo com as observações dos resultados, percebe-se que a espessura de todas as peças produzidas permanece não uniforme, porém, com o desvio menor do que o da peça a verde.

#### 4.4.3 – Fratografias e fases cristalinas presentes

Foram obtidas as seguintes fratógrafias para os corpos-de-prova submetidos aos ciclos térmicos de sinterização I e II, por elétrons secundários, mostradas nas Figuras 36 e 38.

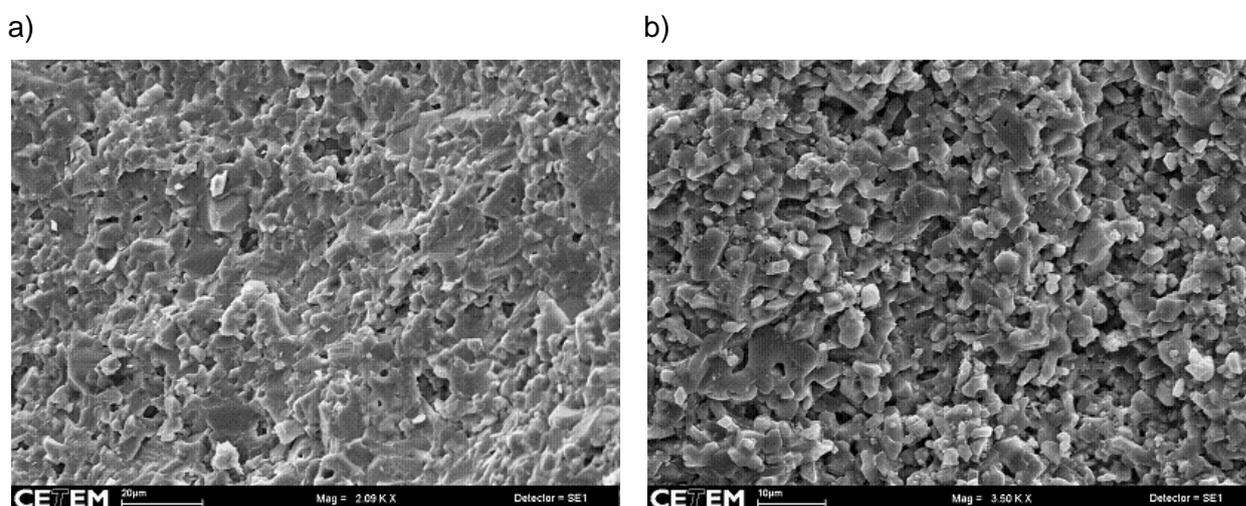


Figura 36 – Fratógrafias obtidas para as peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para a) composição A e b) composição B.

Pela análise das fratógrafias obtidas para as peças submetidas ciclo térmico I, observa-se para a composição A uma microestrutura densa e compactada, em relação as peças obtidas com a composição B, com pouca quantidade de poros, cerca de 0,09%  $P_a$ , e, portanto, um elevado grau de sinterização corroborado pelo item 4.4.1., cerca de 96%  $D_a$ . Não há a evidência de fase líquida formada devido a pequena quantidade adicionada do componente formador nesta composição (3% em peso de  $\text{SiO}_2$ ), porém, evidenciada devido a presença do elemento Si no EDS, elemento este presente no  $\text{SiO}_2$ , Figura 37.

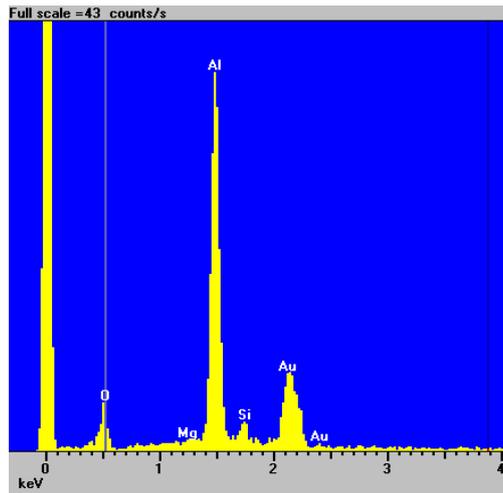
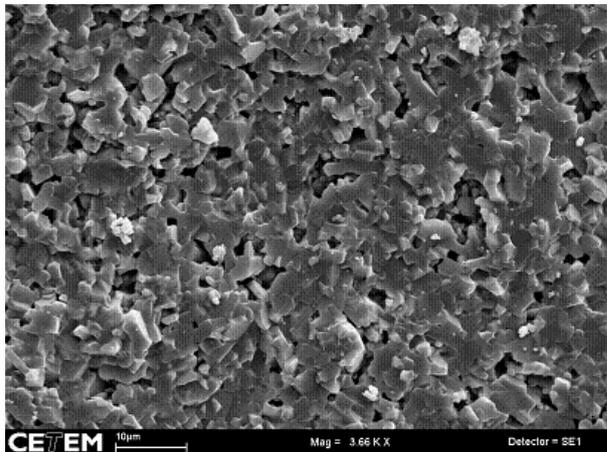


Figura 37 – Espectro de EDS para a composição A submetida ao ciclo térmico I.

Já para as peças a partir da composição B, observa-se que há um maior espaçamento entre os grãos, portanto, uma maior porosidade e menor densidade final corroborado pelo item 4.4.1. cuja densidade aparente ficou em torno de 80%.

a)



b)



Figura 38 – Fratografias obtidas para as peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para a) composição A e b) composição B.

Pela análise das fratógrafias obtidas para as peças submetidas ciclo térmico II, observa-se para a composição A uma microestrutura densa e compactada, em relação as peças obtidas com a composição B, com pequena quantidade de poros e, portanto, um bom grau de sinterização corroborado pelo item 4.4.1., cerca de 91%  $D_a$ . Também, não há a evidência de fase líquida formada devido a pequena quantidade adicionada

do componente formador nesta composição (3% em peso de  $\text{SiO}_2$ ), porém, evidenciada devido a presença do elemento Si no EDS, elemento este presente no  $\text{SiO}_2$ , Figura 39.

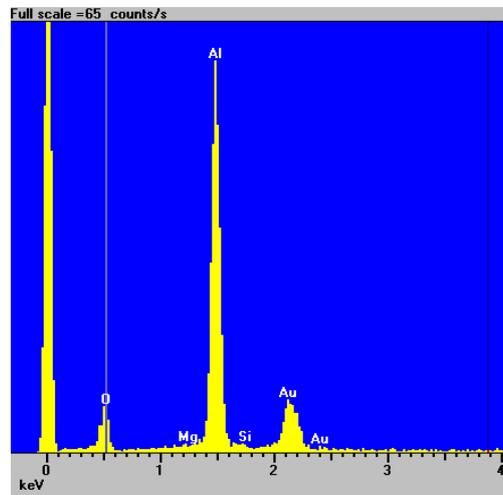


Figura 39 – Espectro de EDS para a composição A submetida ao ciclo térmico II.

Já para as peças a partir da composição B, observa-se que há uma maior espaçamento entre os grãos, portanto, uma maior porosidade e menor densidade final corroborado pelo item 4.4.1. cuja densidade aparente ficou em torno de 68%.

As fases cristalinas presentes nos corpos-de-prova sinterizados são mostrados nos difratogramas abaixo, pelas Figuras 40 e 41 para o ciclo térmico I, e pelas Figuras 42 e 43 para o ciclo térmico II.

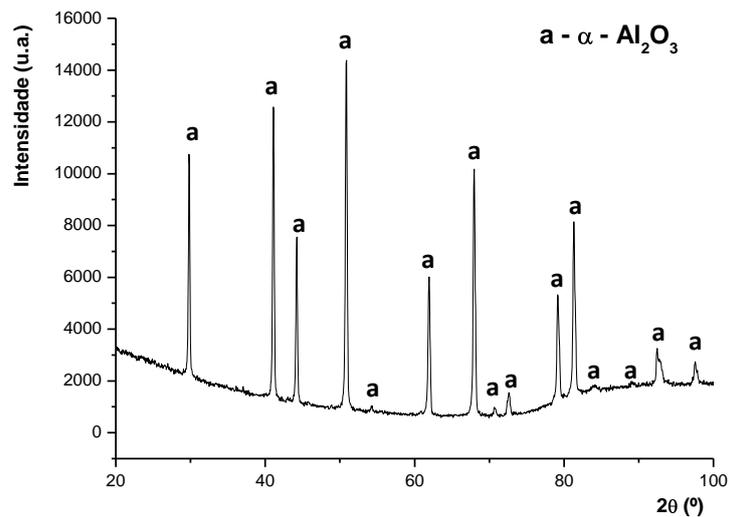


Figura 40 – Difratograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para composição A.

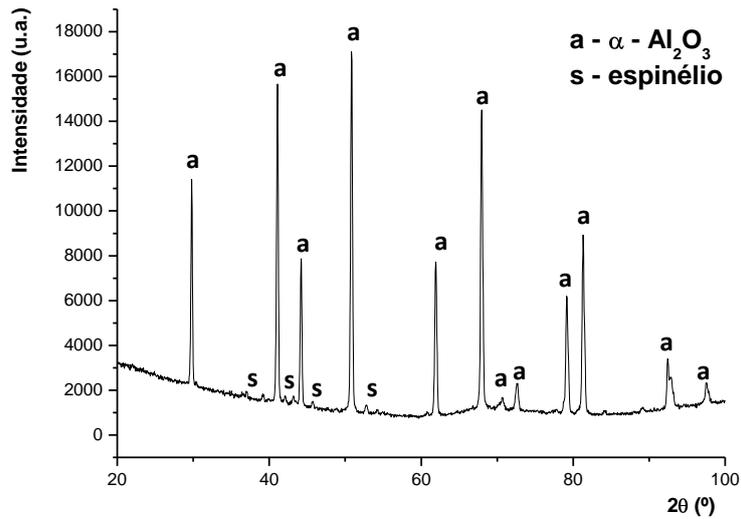


Figura 41 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico I para composição B.

Foi observado que para o ciclo térmico I, a composição A apresentou como fase cristalina predominante a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum), de acordo com a ficha JCPDS 01-071-3646, e a composição B apresentou como fase predominante, também, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum) e, uma fase secundária, espinélio, de acordo com as fichas JCPDS 01-071-3646 e JCPDS 01-072-6946.

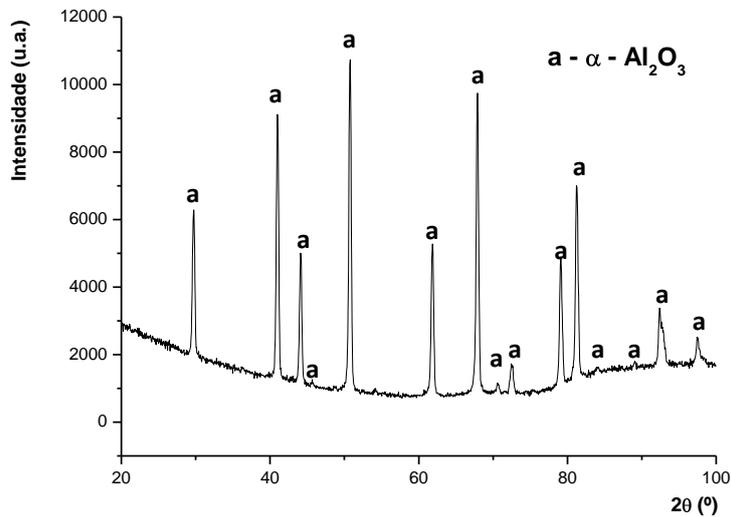


Figura 42 – Difratoograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para composição A.

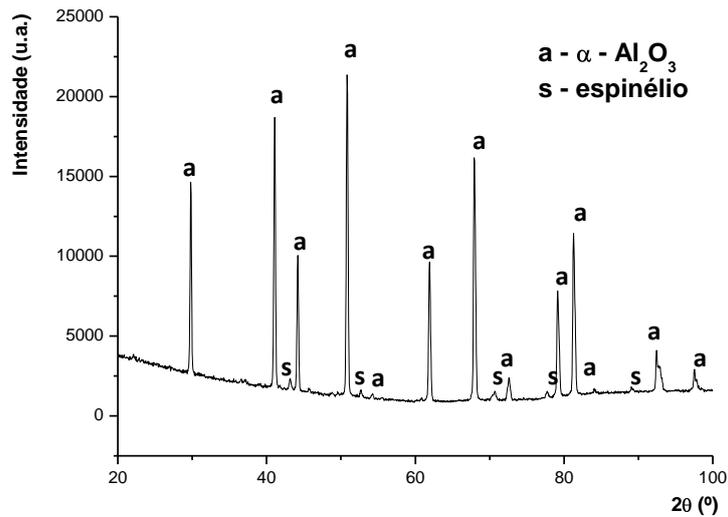


Figura 43 – Difratograma obtido das peças sinterizadas pelo ciclo térmico II para composição B.

Foi observado que para o ciclo térmico II, a composição A apresentou como fase cristalina presente a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum), de acordo com a ficha JCPDS 01-071-3646, e a composição B apresentou uma fase predominante, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum), e uma fase secundária, o espinélio, de acordo com as fichas JCPDS 01-071-3646 e JCPDS 01-072-6946.

#### 4.4.4 – Propriedades mecânicas

Os resultados obtidos nas análises das peças sinterizadas, em formato quadrado, por ensaios não-destrutivos utilizando a técnica de ultrassom para os tempos, longitudinais e transversais, bem como, para as propriedades mecânicas e densidades aparentes relativas, estão apresentados nas Tabelas 20, 21, 22 e 23.

Tabela 20 – Tempos, longitudinais e transversais, para as peças sinterizadas em formato quadrado submetidas ao ciclo térmico I.

Composição	Tempo longitudinal ( $\mu\text{s}$ )	Tempo transversal ( $\mu\text{s}$ )
A	1,638	2,7480
B	1,917	3,1192

Tabela 21 – Propriedades mecânicas para as peças sinterizadas em formato quadrado submetidas ao ciclo térmico I.

<b>Composição</b>	<b>Densidade aparente relativa (%)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>G (GPa)</b>	<b><math>\nu</math> (Razão de Poisson)</b>	<b>K (GPa)</b>
A	96,64	321,37	131,23	0,22	194,38
B	82,40	216,29	90,38	0,20	118,78

Tabela 22 – Velocidades, longitudinais e transversais, para as peças sinterizadas em formato quadrado submetidas ao ciclo térmico II.

<b>Composição</b>	<b>Tempo longitudinal (<math>\mu</math> s)</b>	<b>Tempo transversal (<math>\mu</math> s)</b>
A	1,770	2,926
B	2,863	4,446

Tabela 23 – Propriedades mecânicas para as peças sinterizadas em formato quadrado submetidas ao ciclo térmico II.

<b>Composição</b>	<b>Densidade aparente relativa (%)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>G (GPa)</b>	<b><math>\nu</math> (Razão de Poisson)</b>	<b>K (GPa)</b>
A	91,27	266,18	109,86	0,21	153,74
B	68,54	97,80	42,68	0,15	46,01

Onde:

E – Módulo de elasticidade;

G – Módulo de cisalhamento;

$\nu$  – Razão de Poisson; e

K – Módulo de compressibilidade.

Podemos observar pelos resultados obtidos que, tanto para ciclo térmico I quanto para o ciclo térmico II, quanto maior a densificação, menor foi o tempo de percurso da onda pela peça cerâmica e, portanto e maior a velocidade transversal e longitudinal.

Portanto, de acordo com as Equações 16, 17, 18 e 19, as peças cerâmicas com maiores velocidades transversais e longitudinais tiveram os maiores valores para

os respectivos módulos elásticos.

Estes resultados podem ser considerados válidos para as peças cerâmicas em formato hemisférico, tendo em vista que os módulos elásticos serem propriedades intrínsecas do material, bem como, as densidades que foram medidas, cujos resultados ficaram dentro do desvio calculado para as peças de referência.

Cabe ressaltar que devido a falta de disponibilidade do equipamento e, também, devido a irregularidades na superfície da peça cerâmica, os ensaios foram realizados no centro da peça onde (superfície mais plana) foi obtido um único valor para as velocidades longitudinais e transversais.

#### 4.4.5 – Análise do comportamento da densidade das peças

Os resultados obtidos nas análises do comportamento da densidade para as peças hemisféricas, de composição A e B, submetidos aos ciclos térmicos de sinterização I e II, utilizando a técnica de Arquimedes, estão apresentados nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 – Comportamento das densidades aparentes relativas, em percentual, das peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico I.

Composição	Densidade aparente relativa (%)					
	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	Média	Desvio padrão (%)
A	96,54	96,33	96,52	96,40	96,45	0,1550
B	82,97	81,76	81,93	82,53	82,30	0,5569

Tabela 25 – Comportamento das densidades aparentes relativas, em percentual, das peças sinterizadas submetidas ao ciclo térmico II.

Composição	Densidade aparente relativa (%)					
	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	Média	Desvio padrão (%)
A	91,96	90,60	91,25	90,32	91,03	0,7308
B	68,91	66,53	68,54	67,34	67,83	1,0954

Observa-se pelos resultados que a distribuição de densidade ao longo da peça sinterizada, independente da composição utilizada, é mais uniforme quanto maior for a temperatura de sinterização. Além disso, os resultados, também, demonstraram pouca variação de densidade na peça sinterizada, independente da composição.

## **4.5 – Avaliação da influência da prensagem isostática na densidade final da peça**

Como exposto no item 3.3, as peças não foram submetidas a prensagem isostática por duas razões principais. São elas:

- a) dificuldades logísticas; e
- b) baixa eficácia na densificação final da peça sinterizada.

### **4.5.1 – Dificuldades logísticas**

As etapas experimentais desta dissertação foram realizadas em diversos laboratórios distribuídos entre a COPPE/UFRJ, onde se encontra a prensa isostática, marca AUTOCLAVE ENGINEERS, e o IPqM/MB, onde se encontram a prensa uniaxial, marca DAN PRESSE, modelo DE-63x31,5, e o forno, marca THERMOLYNE mod. 16200 (até 1700 °C). No transcorrer dos experimentos, observou-se que a geometria obtida a verde era muito frágil, principalmente, nas bordas como ilustrado pela Figura 44. Isto se deve, basicamente, a uma distribuição irregular da carga aplicada pela prensa uniaxial.

Além dos defeitos mostrados na Figura 44, as peças produzidas no IPqM/MB e deveriam ser transportadas para a COPPE/UFRJ para a etapa de prensagem isostática. Porém, devido a vibração e manuseio durante o transporte, as peças começaram a apresentar defeitos que anteriormente não apresentavam.

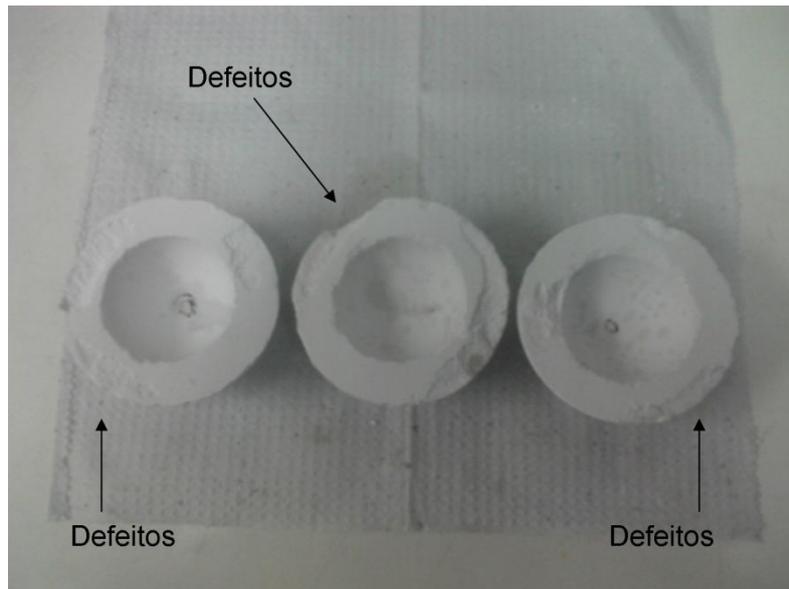


Figura 44 – Peças frágeis com defeitos causados pelo manuseio e transporte.

#### 4.5.2 – Baixa eficácia na densificação final da peça sinterizada.

A etapa de manuseio e transporte para a COPPE/UFRJ não seria problema caso a prensagem isostática colaborasse de maneira decisiva tanto para a densificação final das peças quanto para a obtenção da geometria desejada, o que não ocorreu.

Para comprovar a pouca influência da prensagem isostática na densificação final, bem como, no acabamento da peça sinterizada, foi realizado um ensaio de densidade no qual as peças comprometidas pelo manuseio e transporte foram utilizadas, logicamente, cujos resultados estão representados resumidamente na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados de densidade para as peças submetidas as prensagens uniaxial e uniaxial/isostática.

Prensagem	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade (%)
Uniaxial	3,68	96,44
Uniaxial/Isostática	3,71	97,06

Observa-se pelos resultados uma melhora na densidade final com a utilização da prensagem isostática de 0,81%.

Tendo em vista o custo/benefício, esta etapa de processamento foi descartada. Num contexto global, além de evitar o manuseio excessivo e transporte de peças cerâmicas a verde, diminui-se uma etapa do processamento, a prensagem isostática, que honera o processamento total.

A prensagem uniaxial foi, por si só, suficiente para obtenção de peças, após a sinterização, com acabamento satisfatório como ilustra a Figura 44, além de se obter densidades desejadas.

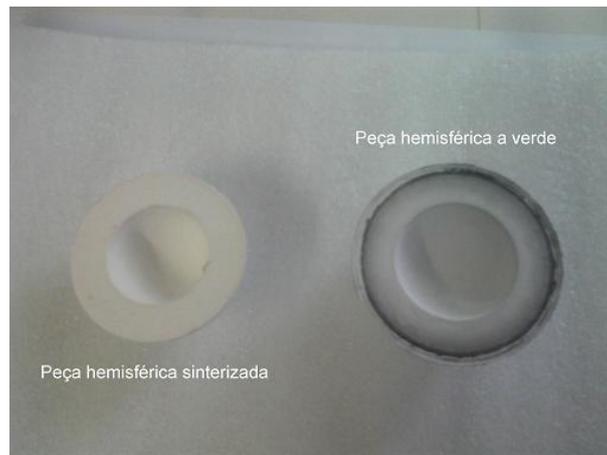


Figura 45 – Acabamento das peças somente com prensagem uniaxial.

## 5 – Discussão dos Resultados

O estudo do processamento de cerâmicas a base de alumina, com geometria hemisférica, da presente pesquisa conduziu a produção de cerâmicas com altas densificações aliadas com a manutenção relativa das dimensões propostas. Para isto, procurou-se avaliar as correlações entre os processos térmicos propostos e suas influências nas dimensões da geometria hemisférica proposta.

Então, neste trabalho se propôs avaliar o comportamento das peças cerâmicas, de geometria hemisférica, mediante diferentes processos de sinterização, sejam eles em presença de fase líquida e em estado sólido, em relação aos tratamentos térmicos, 1550 °C e 1650 °C, e as duas composições utilizadas, composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) e composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ).

A caracterização dos processos de sinterização, em estado sólido e em presença de fase líquida, pode ser verificada, indiretamente, mediante a observação das densidades das peças ao longo do processamento, em relação as variáveis do processo (composição, área superficial e tamanho de partículas, temperatura) (REED, 1995).

O aditivo de sinterização  $\text{SiO}_2$  levou a formação de fase líquida quando este foi submetido a um aumento de temperatura, Figura 13. Esta fase, transporta material pelo interior da peça cerâmica, depositando-os nos espaços ocupados por poros ou na região dos pescoços, tornando a cerâmica mais densa (BARSOU, 1997). Além disso, como o processo de sinterização é um processo termicamente ativado (ROCHA, 1981), podemos esperar as maiores densificações para as maiores temperaturas, o que de fato ocorreu.

Portanto, as peças cerâmicas produzidas pela composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) levaram as maiores densidades, Figura 46. Além disso, as peças cerâmicas submetidas ao ciclo térmico I (1650 °C), também, tiveram as maiores densidades, Figura 47.

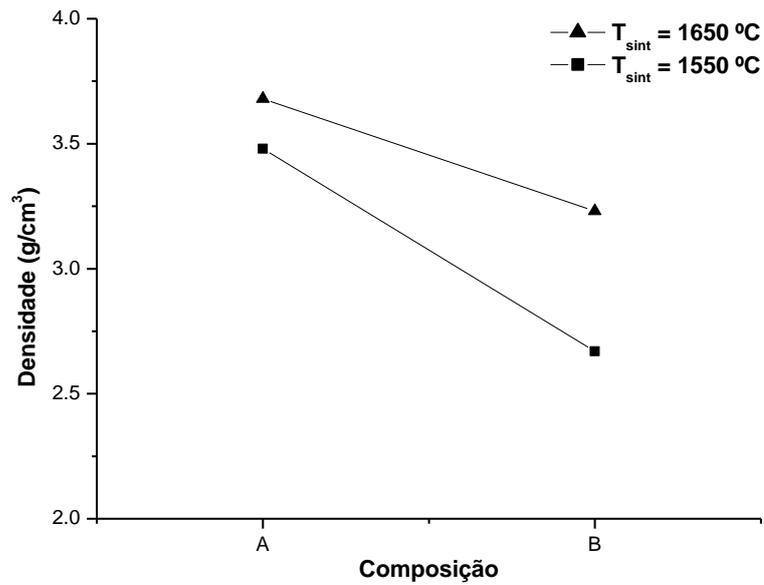


Figura 46 – Variação da densidade com a composição em função da temperatura de sinterização.

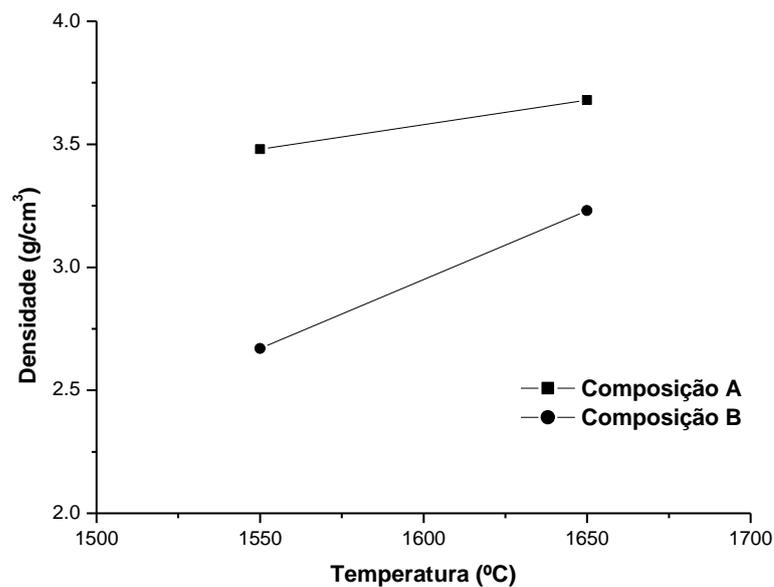


Figura 47 – Variação da densidade com a temperatura em função da composição.

Esta maior densificação pode ser confirmada pela fractografia da Figura 36, do item 4.4.3, que demonstrou a morfologia mais compacta para as peças que apresentaram no espectro de EDS o elemento Si, Figura 37, provavelmente, oriundo

da sílica.

Podemos, também, observar a variação da densidade pela comparação entre as áreas superficiais das composições A e B, Figura 48. Quanto maior for esta propriedade, mais favorecido é o processo de sinterização, tendo em vista que a redução da energia superficial das partículas das misturas serem a força motriz do processo de densificação (REED, 1995).

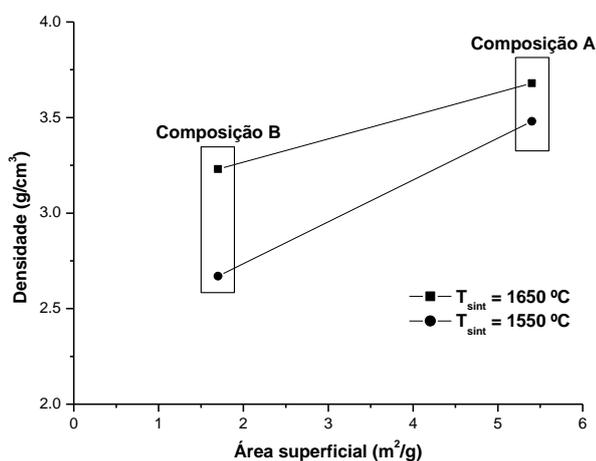


Figura 48 – Comparação entre as áreas superficiais e as densidades em relação às temperaturas de sinterização.

Como conseqüência de maiores densidades, as peças produzidas pela composição A (submetidas à sinterização com presença de fase líquida) e expostas ao ciclo térmico I, tiveram suas propriedades mecânicas superiores quando comparadas à composição B (sinterização em estado sólido). Isto se deve a relação entre os módulos elásticos, as velocidades ultrassônicas e as densidades observadas pelas Equações 16, 17, 18 e 19 (JIS R 1602, 1995).

A velocidade de propagação da onda sonora pode ser tratada como uma propriedade macroscópica, podendo ser utilizada para determinação de propriedades elásticas, ainda que, em muitos casos, possa ser usada para determinar mudanças microestruturais. O controle das mudanças de velocidade do ultrassom durante a etapa de sinterização pode servir como um método indireto de determinação do processo de densificação (BHARDWAJ *et al.*, 1994).

Quanto maior for a densificação do material submetido a inspeção ultrassônica, com maior velocidade se propagará a onda sonora, e portanto, esta velocidade, também, é um indicativo da isotropia do material (BERUTTI *et al.*, 2006), Figura 49.

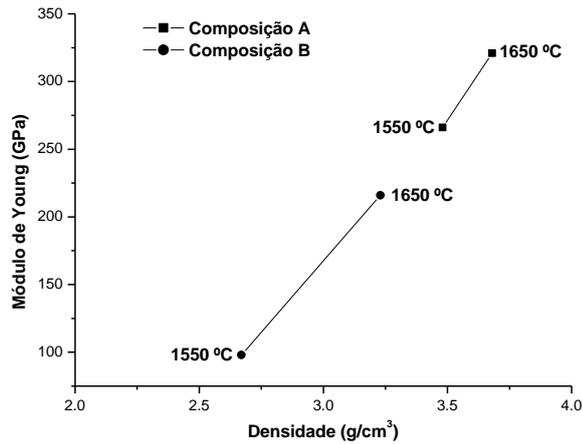


Figura 49 – Comparação entre densidade e módulos elásticos em relação aos ciclos térmicos I e II.

Também, podemos relacionar os módulos elásticos com a porosidade aparente (BERUTTI, 2006)(CHANG *et al.*, 2000). Com o acréscimo da temperatura de sinterização obtemos maiores densificações à custa da porosidade. Portanto, a velocidade da onda sonora é, aproximadamente, inversamente proporcional a porosidade da peça cerâmica (CHANG *et al.*, 2000), Figura 50.

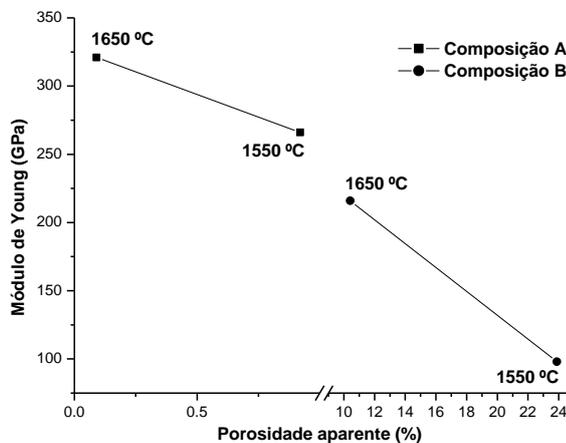


Figura 50 – Comparação entre porosidade e módulos elásticos em relação as composições A e B para os ciclos térmicos I e II.

Tendo em vista que ambas as composições apresentam um percentual de alumina superior a 95% e os resultados das difrações de Raios-X terem como fase predominante a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podemos comparar os módulos de Young obtidos

experimentalmente com equações empíricas, Equações 21, 22 e 23, avaliando a tendência com a qual os dados se comportam em relação porosidade P, Figura 51. A porosidade foi calculada utilizando a Equação 24 e b é uma constante cujo valor é 1,96. Estes modelos foram utilizados por RODRIGUES *et al.*, 2004 e YOSHIMURA *et al.*, 2005 para comparações observando as especificidades e propriedades de cada material estudado.

$$E = E_0 (1 - b \cdot P) \quad (21)$$

$$E = E_0 [1 - b \cdot P + (b - 1) \cdot P^2] \quad (22)$$

$$E = E_0 \exp(-b \cdot P) \quad (23)$$

$$P = 1 - (\rho/\rho_0) \quad (24)$$

Onde:

E – Módulo de Elasticidade (GPa);

E<sub>0</sub> – Módulo de Elasticidade para o material denso (GPa);

ρ – Densidade para o material com porosidade (kg/m<sup>3</sup>); e

ρ<sub>0</sub> – Densidade para o material denso (kg/m<sup>3</sup>).

A Equação 21 é uma aproximação para o modelo de Voigt (supondo b = 1) referenciada por KINGERY, 1976, onde foi assumido que uma das fases é a porosidade, com seu módulo de elasticidade atribuído o valor zero, e que a deformação sofrida por ambas as fases é a mesma. A Equação 22, é uma aproximação da equação atribuída a Mackenzie, também, referenciada por KINGERY, 1976, onde o valor de b é igual a 1,9 considerando uma razão de Poisson de 0,3 e porosidade inferior a 50%. Já a Equação 23 foi proposta por SPRIGGS, 1961.

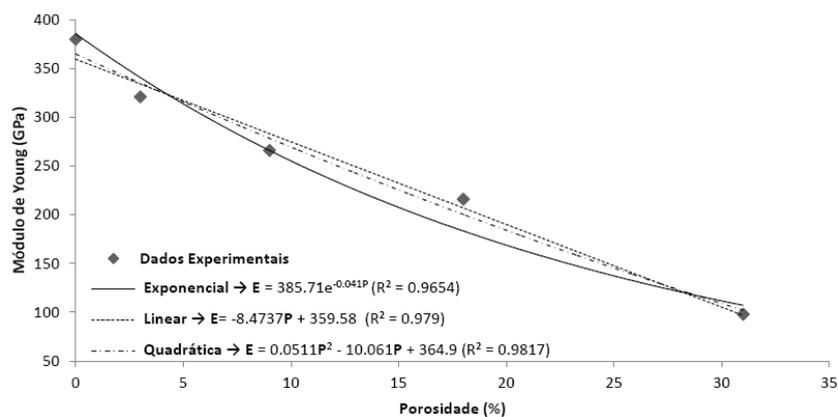


Figura 51 – Comparativo entre modelos empíricos e dados experimentais.

Podemos observar na Figura 51 que em todos os modelos propostos a tendência do módulo de elasticidade decrescer com o aumento da porosidade. Além disso, os dados experimentais são melhor representados, em termos de comportamento da relação  $E \times P$ , para a Equação 23, proposta por SPRIGGS, 1962, apesar de o melhor ajuste ser para a Equação 22. Desvios de resultados podem ser atribuídos a fatores como diferenças de processamento, geometria dos poros, arranjos cristalinos, bem como, atenuações e desvios das medidas ultrassônicas (BERUTTI, 2006), não avaliados neste estudo.

Em relação ao trabalho de SANTOS *et al.*, 2001, o presente estudo de obtenção de peças teve maior densificação ( $d = 3,48 \text{ g/cm}^3$  obtida por SANTOS), apesar de em seu trabalho ter sido utilizado uma maior pressão de compactação 125 MPa, bem maior do que a utilizada nesta pesquisa (60 MPa). Isto se deve, provavelmente, a taxa de aquecimento utilizada por SANTOS *et al.*, 2001, ser maior do que a utilizada nesta pesquisa o que proporcionou uma retirada muito rápida do ligante e, com isto, causando uma maior porosidade aparente (HARDY, 1995). Além disso, a geometria da peça cerâmica é um importante fator para a remoção de componentes orgânicos (OLIVEIRA *et al.*, 2004)

Em relação ao trabalho de CAMARGO, 1993, que utilizou a composição B, podemos averiguar a obtenção do presente estudo de peças com geometria hemisférica com densidade inferior ( $d = 3,58 \text{ g/cm}^3$  obtida por CAMARGO). CAMARGO, 1993 utilizou uma temperatura de sinterização de 1700 °C, bem como, duas taxas de aquecimento, uma de 5 °C/min até 1200 °C, seguida de outra com taxa de aquecimento de 3,5 °C/min até 1700 °C, diferentemente do ciclo de sinterização utilizado neste estudo. Além disso, a alumina utilizada foi a APC 2011 G de tamanho de partículas menor ( $d_{50} = 2,60 \text{ }\mu\text{m}$ ) comparada ao da alumina APC 3017 G ( $d_{50} = 3,0 \text{ }\mu\text{m}$ ), utilizada nesta pesquisa, o que possibilitou uma densificação diferenciada.

Neste trabalho se propôs, ainda, avaliar o comportamento da geometria mediante ao controle das dimensões, antes e depois dos tratamentos térmicos propostos, da peça cerâmica de geometria hemisférica tendo em vista sua dificuldade de obtenção, observando a influência das fases cristalinas presentes nas composições A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) e composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ).

O controle dimensional das peças cerâmicas desta pesquisa foi feito mediante a utilização das Equações 4, 5, 7 e 8, que permitiram calcular as retrações em espessura, altura, interna e externa, e diâmetro, interno e externo, cujos valores constam da Tabela 27 e Figuras 52 e 53.

Tabela 27 – Valores das retrações em alturas, interna e externa, diâmetros, interno e externo e espessuras para as composições A e B e ciclos térmicos I e II.

Retrações Dimensionais (%)	Composição			
	A (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /MgO)		B (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO)	
	Pós-sinterizado			
	1650 °C	1550 °C	1650 °C	1550 °C
Ret. (D <sub>i</sub> )	19,65 ± 0,58	18,15 ± 0,24	14,37 ± 0,32	8,08 ± 0,34
Ret. (D <sub>e</sub> )	19,84 ± 0,34	17,94 ± 0,62	13,69 ± 0,15	7,78 ± 0,28
Ret. (h <sub>i</sub> )	17,69 ± 0,06	17,08 ± 0,08	13,45 ± 0,05	8,23 ± 0,18
Ret. (h <sub>e</sub> )	21,81 ± 0,93	20,88 ± 0,42	16,14 ± 0,19	10,20 ± 0,86
Ret. (Φ <sub>D</sub> )	20,16 ± 0,44	17,34 ± 0,44	12,58 ± 0,25	7,28 ± 0,30
Ret. (Φ <sub>h</sub> )	27,41 ± 0,70	26,04 ± 0,59	19,86 ± 0,49	12,92 ± 0,54

Onde:

Ret. D<sub>i</sub> – Diâmetro interno (%);

Ret. D<sub>e</sub> – Diâmetro externo (%);

Ret. h<sub>i</sub> – Altura interna (%);

Ret. h<sub>e</sub> – Altura externa (%);

Ret. Φ<sub>D</sub> – Espessura a partir dos diâmetros (%); e

Ret. Φ<sub>h</sub> – Espessura a partir das alturas (%).

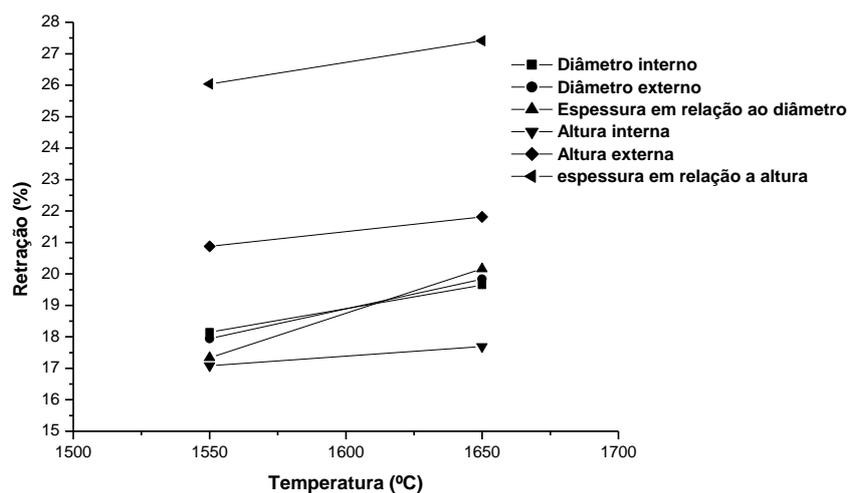


Figura 52 – Comparativo das retrações para a composição A.

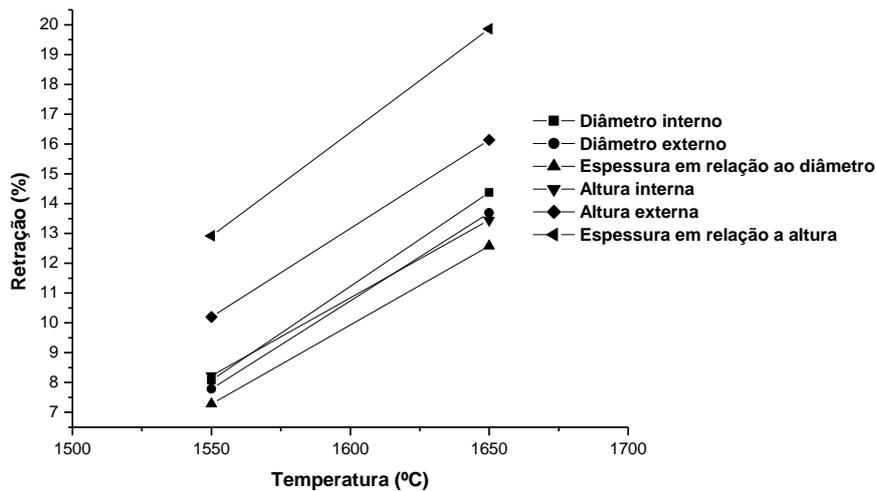


Figura 53 – Comparativo das retrações para a composição B.

Observa-se pelas figuras 52 e 53 que as retrações foram pouco influenciadas para a composição A pelos ciclos térmicos propostos I e II ( $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Isto pode ser atribuído a fase líquida presente formada pelo  $\text{SiO}_2$  em altas temperaturas. Entretanto, para a composição B, cuja sinterização se deu em estado sólido, ocorreu uma variação, considerável, das retrações dimensionais.

Para ambas as composições, as retrações acompanharam o aumento de temperatura de um ciclo para outro ( $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (ÖZKAN, 1997)), sendo um aumento de 1,52%, em média, para as retrações da composição A e 5,92%, em média, para a composição B.

A manutenção da geometria pode ser averiguada pela análise comparativa entre os diâmetros, interno e externo, com as alturas, interna e externa, das peças cerâmicas a verde e sinterizadas. A geometria hemisférica está obedecida, se as Equações 25 e 26 forem satisfeitas.

$$h_e = D_e/2 \quad (25)$$

$$h_i = D_i/2 \quad (26)$$

O desvio da geometria ( $\Omega_x$ ) hemisférica foi calculado pela Equação 27, onde  $x$  é a dimensão, interna ou externa, da peça cerâmica, cujos valores estão representados nas Tabelas 28 e 29 e Figuras 54 e 55.

$$\Omega_x = \frac{(h_x/D_x)_{\text{medido}} - (h_x/D_x)_{\text{ideal}}}{(h_x/D_x)_{\text{ideal}}} \quad (27)$$

Tabela 28 – Valores comparativos entre diâmetros e alturas para as peças cerâmicas a verde.

Dimensões (%)	Composição	
	A (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /MgO)	B (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO)
$\Omega_i$	0,99	0,5
$\Omega_e$	10,43	7,74

Tabela 29 – Valores comparativos entre diâmetros e alturas para as peças sinterizadas pelos ciclos térmicos I e II.

Dimensões (%)	Composição			
	A (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /MgO)		B (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO)	
	1650 °C	1550 °C	1650 °C	1550 °C
$\Omega_i$	3,45	2,32	1,68	0,43
$\Omega_e$	6,11	4,91	4,41	4,64

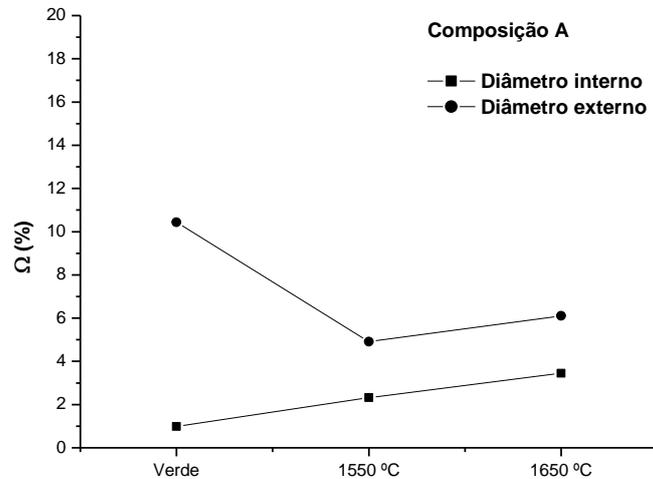


Figura 54 – Desvio da geometria hemisférica ( $\Omega_x$ ) para a composição A.

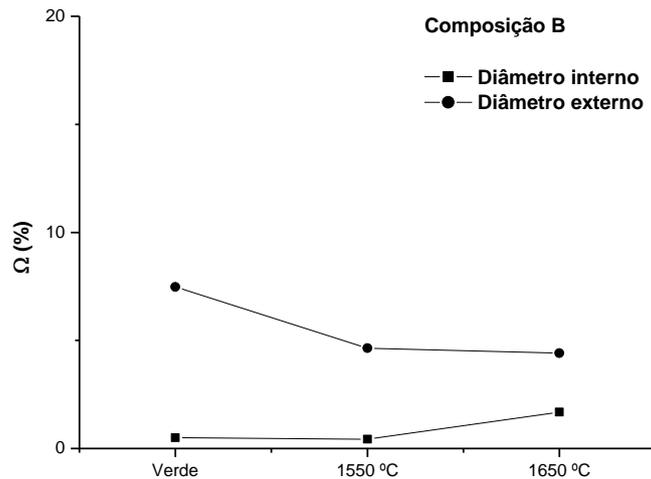


Figura 55 – Desvio da geometria hemisférica( $\Omega_x$ ) para a composição B.

Pela observação dos dados apresentados acima, percebe-se que houve durante todo o processamento cerâmico, desde a conformação da peça cerâmica a verde até após a sinterização, um desvio das dimensões da geometria hemisférica. Porém, o processo de sinterização auxiliou, consideravelmente, na correção do desvio da geometria, em termos relativos. Além disso, as cerâmicas produzidas com o ciclo térmico II apresentaram o menor desvio da geometria, logicamente, devido as retrações serem maiores quanto maior for a temperatura de sinterização.

O desvio da geometria começou na peça cerâmica a verde. Isto pode ser atribuído aos fatores relacionados abaixo.

#### 1) Molde utilizado

O molde para esta geometria foi composto de duas partes, sendo uma externa e uma interna, Figura 39, de aço SAE 1045, sem tratamento e, portanto, com uma rugosidade relativa elevada. Também, devido a baixa qualidade do material utilizado para a confecção do molde, este se deteriora (perda das dimensões projetadas) conforme aumenta com a quantidade de peças produzidas.

Estes fatores proporcionaram um maior atrito cerâmica-molde (ALBARO, 2000), mesmo com a utilização de desmoldante no processo de conformação, dificultando a extração da peça.

Além disso, este atrito proporcionou uma transmissão irregular da pressão

de compactação, conduzindo a uma pequena variação na distribuição da densidade pela peça cerâmica, bem como, uma densidade final menor do que a teórica (ÖZKAN, 1997), conforme descrito na Tabela 21. Regiões com menores densidades retraíram mais, resultando em distorções, mesmo que em pequena proporção, de geometria inevitáveis (RICHERSON, 1991).

## 2) Matérias-primas

As matérias-primas influenciaram na ação do punção do molde, responsável pela geometria interna da peça.

Observava-se que na parte do fundo havia uma formação gradual de um compacto muito sólido e resistente a ponto de não permitir a penetração completa do punção, causando um desvio na altura interna e conseqüentemente, a espessura no fundo maior, Tabelas 12, 16 e 18. Além disso, como não havia mais penetração do punção, o pó localizado nas partes superiores não atingiu sua compactação total programada e, portanto, a altura externa foi comprometida, ficando maior.

Estes problemas podem ser atribuídos, basicamente, ao tamanho e a distribuição do tamanho de partículas cuja faixa granulométrica poderia ser maior proporcionando um maior empacotamento das partículas no interior do molde (ALBARO, 2000). Além disso, não foi utilizado um aditivo de processamento (lubrificante) que permitisse diminuir o atrito entre a parede do molde e as partículas e entre as partículas, proporcionando uma maior fluidez ao pó.

A fase cristalina apresentada pelas composições A e B confirmou a expectativa de que, ambas, apresentariam como resultado a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 01-088-0826), como fase predominante, Figura 34 e 35. Além disso, como as composições são, majoritariamente, formadas por alumina (composição A – 96,1%, composição B – 99,1%), os difratogramas sobrepostos se assemelham, Figura 56.

O MgO está presente, porém, devido a pouca quantidade, 0,9% em peso, fica abaixo do limite de detecção do aparelho (< 1%) não constando no difratograma. Já o SiO<sub>2</sub>, não aparece no difratograma por ser amorfo e não apresentar fase cristalina. Outras fases cristalinas (contaminantes ou outros produtos de reação) não foram identificadas ou estão abaixo do limite de detecção do equipamento.

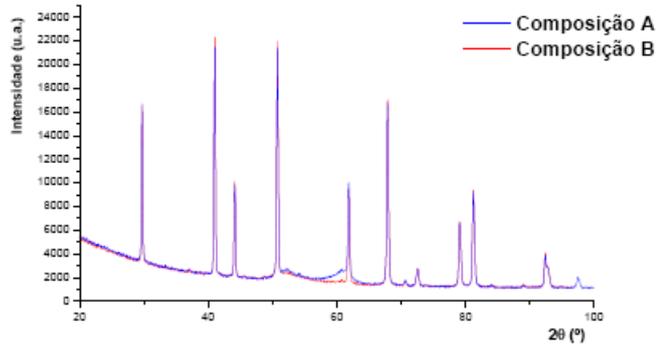


Figura 56 – Difratomogramas sobrepostos apresentados pelas composições A e B.

Todas as peças cerâmicas sinterizadas apresentaram como fase cristalina, predominante a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , independente da composição, de acordo com os difratogramas das Figuras , 40, 41, 42 e 43, sobrepostos na Figura 57, mesma fase cristalina, predominante, obtida por SANTOS, 2001. Em relação à composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ), isto ocorreu conforme havia sido previsto pelo diagrama de fases, Figura 13. Para a composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ), deu-se devido a grande quantidade de alumina utilizada (acima de 99% em peso) para a produção dos corpos-de-prova. Além disso, as altas temperaturas de sinterização utilizadas, 1650 °C e 1550 °C, também, proporcionaram a formação desta fase predominante.

A temperatura de sinterização não influenciou na formação das fases cristalinas secundárias detectáveis pelo equipamento. Entretanto, a composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) proporcionou uma fase secundária, espinélio, de acordo com a previsão do diagrama de fases da Figura 14 e com a reação de formação em estado sólido entre o MgO e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da Equação 28, entre as temperaturas de 1400-1600 °C (RYSKHEWITCH, 1960). A baixa intensidade dos picos identificados como espinélio se deu devido a pequena quantidade de MgO utilizada neste estudo (0,9%).



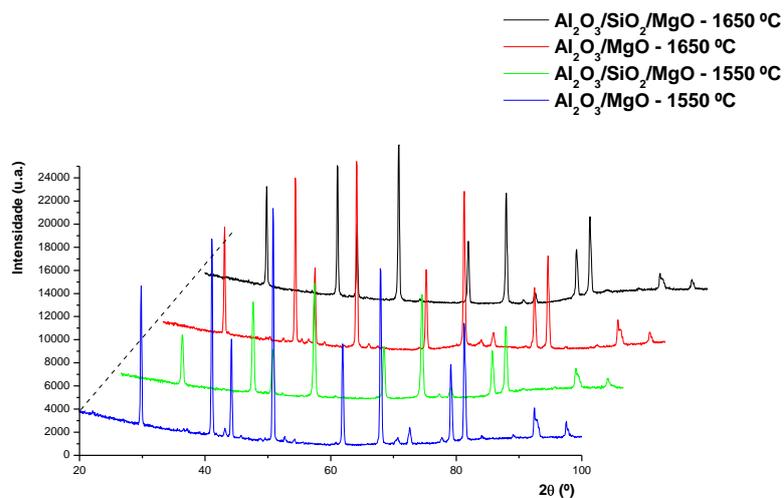


Figura 57 – Difratogramas sobrepostos apresentados pelas composições A e B para os ciclos térmicos I e II.

Em termos de controle dimensional, em relação as fases cristalinas, pode ser observado que houve uma maior correção da geometria devido a sinterização, em termos relativos, para a composição A, que apresenta fase líquida e não apresenta a fase secundária espinélio (BRAULIO, 2008). Além disso, em relação a densidade, as peças cerâmicas com fase cristalina secundária espinélio apresentaram menor densidade quando comparadas as peças produzidas pela composição A. Este ocorreu basicamente devido a presença da fase líquida formada nas peças da composição A devido a presença da  $\text{SiO}_2$ .

Portanto, com o exposto neste estudo, podemos considerar que os objetivos do trabalho foram alcançados tendo em vista a produção de cerâmicas avançadas com geometria hemisférica com relativo controle dimensional. Neste trabalho procurou-se seguir o processamento cerâmico aliando os conceitos ora existentes com a prática adquirida para a produção de cerâmicos com uma geometria específica. Ficou patente que a prensagem uniaxial continua sendo uma ótima aproximação para a produção de peças mesmo com complexidade de dimensões elevada necessitando apenas um controle das matérias-primas e uma escolha criteriosa do ligante utilizado para a conformação, bem como, a confecção de um molde eficaz. Além disso, a sinterização com presença de fase líquida mostrou ser uma opção válida para a obtenção de cerâmicas de alta densidade, muitas vezes necessária para a maximização de outras

propriedades solicitadas ou projetas.

## 6 – Conclusão

(a) A técnica de prensagem uniaxial mostrou-se uma etapa de conformação eficiente para a produção de peças com geometria hemisférica, de alta densidade e com controle relativo da geometria proposta;

(b) As peças cerâmicas produzidas pela composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) apresentaram as maiores densidades e menores porosidades aparentes para os ciclos térmicos propostos I e II (1650 °C e 1550 °C), em relação a composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) devido a presença da fase líquida formada pelo  $\text{SiO}_2$  e por apresentar maior área superficial, além disso, apresentaram módulo de elasticidades superiores quando comparadas com as propriedades das peças produzidas pela composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) ambas averiguadas pela técnica de ultrassom;

(c) As peças cerâmicas produzidas com a composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) apresentaram densidades maiores das que foram relatadas anteriormente para a mesma composição (SANTOS *et al.*, 2001) devido as diferenças de processamento e geometria dos corpos-de-prova. Já para as peças cerâmicas produzidas pela composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) apresentaram menores densidades das que foram relatadas anteriormente para a mesma composição (CAMARGO, 1993), também, devido as diferenças de processamento e matérias-primas utilizadas;

(d) As peças produzidas pela composição A ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) apresentaram as menores variações de retração, 1,52 %, em média, para a diferença de temperatura apresentado entre os ciclos térmicos ( $\Delta T = 100$  °C) em comparação as peças produzidas pela composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) que tiveram 5,92 % de variação, em média;

(e) Em relação a manutenção da geometria, esta se manteve aproximadamente, como esperado. Porém, as peças produzidas com o ciclo térmico I apresentaram os maiores desvios das dimensões medidas devido aos valores elevados de retração das peças produzidas proporcionados pela temperatura de sinterização (1650 °C) em relação a composição B. Entretanto, o processo de sinterização auxiliou na correção dos desvios das dimensões advindos da etapa de conformação, em termos relativos. Dois fatores foram identificados como determinantes para os desvios da geometria hemisférica proposta que foram o molde utilizado e as matérias-primas;

(f) Não foram identificadas fases contaminantes ou outras fases secundárias detectáveis para os pós das composições estudadas. Para as peças cerâmicas sinterizadas foram identificadas uma fase predominante, a  $\alpha$ -alumina, para ambas as composições e uma fase secundária, o espinélio, para as peças cerâmicas produzidas pela composição B ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) de acordo com a previsão do diagrama de fases. Para a mesma composição, a diferença de temperatura ( $\Delta T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) não influenciou para a formação de outras fases detectáveis;

## 7 – Sugestões para trabalhos futuros

(a) Utilizar os resultados apresentados para a matéria-prima titanato-zirconato de chumbo (PZT) ou outro material piezoelétrico para a produção de cerâmicas com geometria hemisférica e para outras geometrias complexas como disco, cilindros, entre outras;

(b) Otimizar o ciclo térmico para a produção das peças utilizando um estudo por dilatométrica tendo em vista que este fator influencia diretamente na geometria hemisférica (desvios, correções e retrações) e, esta técnica, relaciona retrações com variação de temperatura, tanto para as composições utilizadas nesta pesquisa, quanto para matérias-primas piezoelétricas;

(c) Utilizar uma prensagem uniaxial de ação dupla afim de aumentar a densidade à verde do compacto reduzindo, assim, as retrações proporcionadas pelo processo de sinterização e, conseqüentemente, reduzindo os desvios de geometria. Além disso, avaliar os efeitos da prensagem isostática em relação aos desvios de geometria;

(d) Averiguar, detalhadamente, a influência das fases cristalinas no controle dimensional, fazendo variações de temperatura-tempo de sinterização para a mesma composição com fases cristalinas diferentes, e com a mesma fase cristalina para composições diferentes, utilizando as matérias-primas desta pesquisa;

(e) Utilizar uma etapa de moagem para as matérias-primas utilizadas nesta pesquisa a fim de otimizar o tamanho e distribuição do tamanho de partículas ideal de maneira que favoreça tanto a etapa de conformação como a etapa de densificação, para este tipo de geometria;

(f) Realizar as medições das velocidades ultrassônicas para esta geometria hemisférica utilizando a técnica de imersão na qual o acoplante do transdutor é um fluido (água);

(g) Aperfeiçoar o projeto do molde de forma que os problemas relativos ao desvio de geometria e excesso de atrito com a cerâmica a ser extraída seja minimizado ou até mesmo eliminado. Isto pode ser obtido pela qualidade do material de confecção do molde, bem como, a aplicação de tratamento e melhor dimensionamento do projeto.

## 8 – Referências Bibliográficas

ALAN, G. K., 2002, **CERAMIC TECHNOLOGY AND PROCESSING – A PRACTICAL AND PROCESSING – A PRACTICAL WORKING GUIDE**, William Andrew Publishing.

ALBARO, J.L.A., 2000, “*OPERAÇÃO DE PRENSAGEM: CONSIDERAÇÕES E SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL*”, **Cerâmica Industrial**, Parte 1 – pp. 23-28, Parte 2 – pp. 14-20.

ALVES, A.K., 2005, “*OBTENÇÃO E CONTROLE DA MORFOLOGIA DE ALUMINAS SINTETIZADAS POR SOL-GEL*”. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

ALVES, M.C.S., NETO, L.D., BIANCHI, E.C., AGUIAR, P.R., FUJITA, H., SILVA, E.J., 2010, “*RETIFICAÇÃO DA ALUMINA COM REBOLO DIAMENTADO UTILIZANDO-SE DIFERENTES MÉTODOS DE LUBRI-REFRIGERAÇÃO*”, **Cerâmica**, v. 56, pp 105-111.

BARBOSA, L.B., JESUS, L.M. de, MACEDO, Z.S., 2010, “*PRODUÇÃO DE ESPUMA CERÂMICA COM BAIXO IMPACTO AMBIENTAL PARA APLICAÇÃO EM PETRÓLEO*”, **Scientia Plena**, v. 6, pp. 1-5.

BARSOON, M. W., 1997, **FUNDAMENTALS OF CERAMICS**, The Mc Graw-Hill Companies Inc., New York.

BERGERON, C.G., RISBUD, S.H., 2000, **INTRODUCTION TO PHASE EQUILIBRIA IN CERAMICS**, In: The American Ceramic Society Book Edition, Westerville, Vol. Único, pp. 115, Ohio.

BERUTTI, F.A., VIEIRA, R.P., ALVES, A.K., BERGMAN, C.P., 2006, “*RELAÇÃO ENTRE AS VELOCIDADES ULTRASSÔNICAS E O GRAU DE SINTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS A BASE DE ALUMINA*”, 17º **Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência dos Materiais** , Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

BHARDWAJ, M.; KULKARNI, N. e MOUDGIL, 1994, B. “*Ultrasonic characterization of green and sintered ceramics: I, Time Domain*”. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 73, No. 6.

BRAULIO, M. de A., L., 2008, “*CONCRETOS REFRAATÓRIOS ALUMINOSOS ESPINELIZADOS*”. Dissertação M.Sc., Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

CAMARGO, A.C., 1993, “*COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CORPOS DE ALUMINA, A VERDE E APÓS SINTERIZAÇÃO, PELOS PROCESSOS DE PRENSAGEM UNIAXIAL, PRENSAGEM ISOSTÁTICA E PRENSAGEM UNIAXIAL E ISOSTÁTICA*”. Dissertação M.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP, Brasil.

CHANG, L.-S., CHUANG, T.-H., WEI, W.J., 2000, “*CHARACTERIZATION OF ALUMINA CERAMICS BY ULTRASONIC TESTING*”, **Materials Characterization**, 45, pp. 221-226.

CHIANELATTO, A.S.A., PALLONE, E.M.J.A., TROMBINI, V., TOMASE, R., 2008, “*INFLUENCE OF HEATING CURVE ON THE SINTERING CURVE OF ALUMINA SUBJECTED TO HIGH-ENERGY MILLING*”, **Ceram Intl**, v. 34, nº 8, pp. 2121-27.

COBLE, R.L., 1961, “*SINTERING CRYSTALLINE SOLIDS I. INTERMEDIATE AND FINAL STAGE DIFFUSION MODELS*”, **J. Applied Physics**, v. 32, pp. 787-793.

COBLE, R.L., 1961, “*SINTERING CRYSTALLINE SOLIDS II. EXPERIMENTAL TEST OF DIFFUSION MODELS IN POROUS COMPACTS*”, **J. Applied Physics**, v. 32(5), pp. 793-799.

CULLITY, B. D., 1978, **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**, 2<sup>nd</sup>ed. Addison Wesley Publishing Company Inc.

DAGUANO, J.K.M.F., SANTOS, F.A., PALMEIRA, A.A., SANTOS, C., SILVA, O.M.M., 2009, "EFEITO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DENTÁRIAS À BASE DE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", **53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá, São Paulo, Brasil.

GERMAN, R., 1996, **SINTERING THEORY AND PRACTICE**, 1<sup>st</sup>ed. John Wiley & Sons, Inc. New York.

HARDY, D, GREEN, D.J., 1995, "MECHANICAL PROPERTIES OF PARTIALLY SINTERED ALUMINA", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 15, pp. 769-775.

HEUER, A.H., 1980, "REPLY", **Journal of the American Ceramic Society**, 63(3-4), pp. 230-231.

HUBNER, E.D., 1984, **ALUMINA: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS**, MRE – Materials Research Engineering, New York.

JAFFE, B., ROTH, R.S. E MARZULLO, S., 1954, "PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZIRCONATE-TITANATE SOLID-SOLUTION CERAMICS", **J. Applied Phys.** v. 25, pp. 809-810.

**JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS**, 1995, "TESTING METHODS FOR ELASTIC MODULUS OF HIGH PERFORMANCE CERAMICS.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.H., 1976, **INTRODUCTION TO CERAMICS**, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York.

**KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY**, 1992, In: John Wiley and Sons, 4<sup>th</sup>ed, v. 2, pp. 252-267, New York.

LEHMAN, R. L., 1991, "OVERVIEW OF CERAMIC DESIGN AND PROCESS ENGINEERING", **ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK – v. 4 - CERAMICS AND GLASSES**, Section 1 – pp. 123, ASM INTERNATIONAL.

MESSER, P. F., 1991, "BATCHING AND MIXING", **ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK** – v. 4 – **CERAMICS AND GLASSES**, Section 1 – pp. 95-99, ASM INTERNATIONAL.

**MILITARY STANDARDS – DOD-STD-1376A (SH/88)**, 1988, "PIEZOCERAMICS APPLIED IN SONAR TRANSDUCERS", Department of Defense- Standards, number – 1376A, US Gov., Washington, DC.

MOULSON, A.J. & HEBERT, J.M., 1990, **ELETROCERAMICS**, In: Chapman & Hall, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Mandras.

MUTSUDDY, B.C., FORD, R.G., 1995, **CERAMIC MOLDING INJECTION**, In: Chapman & Hall, London.

NARUTAKI, N., YAMANE, Y., TASHIMA, S., KUROKI, H., 1997, "A NEW ADVANCED CERAMIC FOR DRY MACHINING", CIRP "The International Academy for Production Engineering" **Annals** – Manufacturing Technology, Higashi-Hiroshima.

NG, S.H., HULL, J.B., HENSHALL, J.L., 2006, "MACHINING OF NOVEL ALUMINA/CYANACRYLATE GREEN CERAMICS COMPACTS", **Journal of Materials Processing Technology**, 175, pp. 299-305.

OLIVEIRA, R.V.B, PINHEIRO, E.A., SOLDI, V., PIRES A.T.N., 2004, "MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓS CERÂMICOS: REMOÇÃO DA PARAFINA E DO POLIPROPILENO UTILIZADOS COMO VEÍCULO ORGÂNICO", **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 14, pp 150-155.

ÖZKAN, N., BRICOE, B.J., 1997, "OVERALL SHAPE OF SINTERED ALUMINA COMPACTS", **Ceramics International**, 23, pp. 521-536.

REED, J.S., 1995, **INTRODUCTION TO THE PRINCIPLES OF CERAMIC PROCESSING**, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New York, NY.

RICHERSON, D.W., 1991, "FORMING AND PREDENSIFICATION, AND NONTRADITIONAL DENSIFICATION PROCESSES", **ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK** – v. 4 – **CERAMICS AND GLASSES**, Section 1 – pp. 123, ASM INTERNATIONAL.

ROCHA, J.C., 1981, "*PRODUÇÃO DE ALUMINA SINTERIZADA A PARTIR DO PÓ E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO PARA A MÁXIMA RESISTÊNCIA MECÂNICA*", Dissertação M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RODRIGUES, J.A., ORTEGA, F.S., PAIVA, A.E.M., VILLABOIM, E.L.G., PANDOLFELLI, V.C., 2004, "*RELAÇÃO ENTRE POROSIDADE E MÓDULOS ELÁSTICOS PARA ESPONJAS CERÂMICAS PRODUZIDAS VIA "GELCASTING"*", **Cerâmica**, v. 50, pp. 209-216.

RUPPEL, I., 1991, "EXTRUSION", **ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK** – v. 4 – **CERAMICS AND GLASSES**, Section 1 – pp. 166-172, ASM INTERNATIONAL.

RYSKHEWITCH, E., 1960, **IN: OXIDE CERAMICS**, Academic Press, pp. 257-274, New York, NY.

SANTOS, M.A.P. dos, 1998, "*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA PIEZOELÉTRICA TIPO PZT UTILIZADA EM TRANSDUTORES ELETROACÚSTICOS A PARTIR DE INSUMOS NACIONAIS*", Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, M.A.P. dos, NETO, C.A.C., MAGALHÃES, E.P., 2001, "*EFEITO DA ADIÇÃO DE MgO E SiO<sub>2</sub> NA SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA*", **45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

SANTOS, M.A.P. dos, ROCHA, C.D., SANTOS, R.C.P., SILVA, G.M., 2009 "*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE CERÂMICAS COMPÓSITAS A BASE DE PZT/Sr COM ADIÇÃO DE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*", **Encontro Técnico de Acústica Submarina**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, M.C.C dos, 2005, "*PROCESSAMENTO E CARACTERÍSTICAS PIEZELÉTRICAS DE CERÂMICAS UTILIZADAS EM TRANSDUTORES ELETROACÚSTICOS*" - Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, V.A.A., PRESTES, E., MEDEIROS, J., VEIGA, J.L.B., PANDOLFELLI, V.C., 2011, "*RESISTÊNCIA A EROÇÃO DE CONCRETOS DE ALTA ALUMINA NANOLIGADOS*", **Cerâmica**, v. 57, pp 231-236.

SCHILLING, C.H., 1991, "SLIP CASTING", **ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK** – v. 4 - **CERAMICS AND GLASSES**, Section 1 – pp. 153-159, ASM INTERNATIONAL.

SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A., 1998, "*TEORIA DE SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA; UMA ANÁLISE CRÍTICA DE SUA APLICAÇÃO*", **Cerâmica**, v. 44, pp. 286.

SPRIGGS, R.M., 1962, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, pp. 628-629.

TRUNEC, M., CIHLAR, J., 1997, "*REMOVAL OF THERMOPLASTIC BINDERS FROM CERAMIC GREEN BODIES*", **Ceramic Silikáty**, v. 41(2), pp. 67-80.

ZORZI, J.E., 2001, "*PRODUÇÃO DE CERÂMICA AVANÇADA COM PERFIL COMPLEXO*", Tese D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

WAKUDA, M., YAMAUCHI, Y., KANZAKI S., 2003, **J. Mater. Process. Technol.**, v.132, pp. 177-183.

WEBB, P.A., ORR, C., 1997. "Analytical Methods in Fine Particle Technology". **Micromeritics Instrument Corporation**, USA, pp 301.

YOSHIMURA, H.N., MOLISANI, A.L., SIQUEIRA, G.R., CAMARGO, A.C., NARITA, N.E., CESAR, P.F., GOLDESTEIN, H., 2010, "*EFEITO DA POROSIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA ALUMINA DE ELEVADA PUREZA*", **Cerâmica**, v. 51, pp 239-251.