

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRARIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

ALEXEY OSATCHUK

**SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-
ZIRCÔNIA**

PONTA GROSSA

2011

ALEXEY OSATCHUK

**SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-
ZIRCÔNIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. (Campo de Pesquisa: Cerâmica)

Orientador: Prof. Dra. Adriana S. A. Chinelatto

PONTA GROSSA

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

O81s Osatchuk, Alexey
Sinterização em etapas de nanocompósitos de alumina-zircônia /
Alexey Osatchuk. Ponta Grossa, 2011.
72f.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais. Campo de
Pesquisa : Cerâmica), Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR.
Orientadora Prof^ª Dr^ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto

1. Sinterização em duas etapas. 2. Densificação.
3. Crescimento de grão e nanocompositos. I. Chinelatto,
Adriana Scoton Antonio. II. T.

CDD: 620.5

TERMO DE APROVAÇÃO

ALEXEY OSATCHUK

SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA

Dissertação aprovada como requisitos parcial para obtenção do grau de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso
Universidade Federal de Itajubá

Prof. Sérgio Mazurek Tebcherani
Universidade Estadual de Ponta Grossa

PONTA GROSSA, 30 DE MARÇO DE 2011.

Dedico este trabalho a minha esposa
Sayonara Aparecida Saukoski e aos meus
pais Miguel Osatchuk e Claudete J. Osatchuk

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado o dom da vida e o da curiosidade de nunca parar buscar sabedoria.

Agradeço a prof^a. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto por todo estes ano de orientação, muita paciência, companheirismo e por ter dividido comigo todo conhecimento presente neste trabalho.

Agradeço a Selma por toda a ajuda em momentos necessários de orientação sobre o programa do mestrado.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios de Engenharia de Materiais, Minton, Douglas e Dirceu, pela ajuda na parte experimental.

RESUMO

Os materiais cerâmicos apresentam grande potencial para aplicações estruturais, pois possuem excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, alta dureza, alta resistência mecânica à compressão e inércia química. Porém, a sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão, limitam sua gama de aplicações e gera interesse para estudos em busca de melhores propriedades mecânicas. A inclusão de partículas nanométricas numa matriz cerâmica, que são os chamados nanocompósitos, e o controle do processamento cerâmico, através do controle do tamanho de grão e densificação, podem auxiliar na obtenção de produtos cerâmicos de maior resistência mecânica e tenacidade. Um método de controle da microestrutura que vem sendo estudado é a sinterização em duas-etapas, a qual vem sendo aplicada com sucesso para a densificação de pós cerâmicos nanométricos e ultra finos sem crescimento de grãos. Nesse trabalho, foi estudada a sinterização em duas-etapas de nanocompósitos de alumina com 5% em volume de partículas de zircônia nanométrica. Duas propostas de sinterização em duas etapas foram estudadas. Uma consistiu em aquecer o nanocompósito rapidamente a uma alta temperatura e em seguida resfria-lo ao patamar de sinterização; na outra proposta foi feito um patamar de queima numa temperatura abaixo do início do processo de densificação, seguido do aquecimento do nanocompósito até a temperatura de máxima taxa de densificação. As temperaturas para as etapas de sinterização foram escolhidas a partir da sinterização a taxa de aquecimento constante e da sinterização convencional. Os resultados mostraram que as duas propostas estudadas foram eficientes para controlar o crescimento de grãos e a densificação nos nanocompósitos alumina-zircônia, sendo que, com as sinterizações em duas-etapas, foi possível reduzir o tamanho de grão em até 70% do valor do tamanho de grão do nanocompósito sinterizado convencionalmente.

Palavras-chave: Sinterização em duas etapas, densificação, crescimento de grão e nanocompósitos.

ABSTRACT

The ceramic materials have great potential for structural applications because of their have excellent mechanical properties, eg, high hardness, high mechanical strength and resistance to aggressive media. However their low toughness and bending resistance, limiting their range of applications and open interest for researchers for better mechanical properties. Inclusions of nanometric particles in ceramic matrix, called nanocomposites, and the control of ceramic processing, by controlling grain size and densification, can be used for produce ceramic products with higher strength and toughness. One method to control the microstructure that has been studied is the two-step sintering, which has been successfully applied for the densification of nanometric and ultra fine ceramic powders without grain growth. In this work, the two-step sintering of nanocomposite of alumina with 5% volume nanoparticles zirconia was studied. Two proposals in two-step of sintering were studied, of which one consisted to heat the nanocomposite to a high temperature and then rapid cool down to a lower temperature sintering, and on the other proposal was made a step at a temperature below the initiation of densification, followed by heating to the maximum densification rate temperature. The sintering temperature for steps were chosen from constant-heating-rate and conventional sintering. The results showed that the two proposals were efficient to control the grain growth and densification in alumina-zirconia nanocomposites, and, with the sintering in two-steps, it was possible to reduce the grain size up to 70% of the grain size of nanocomposite sintered conventionally.

Key-words: Two-step sintering, densification, grain growth and nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 CLASSIFICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CERÂMICOS FORMADOS POR DISPERSÃO DE INCLUSÕES. (ADAPTADO DE NIIHARA, K. NEW DESIGN CONCEPT OF STRUCTURAL CERAMICS – CERAMICS NANOCOMPOSITES, 1991)	16
FIGURA 2.2 PROCESSOS ENVOLVIDOS NA SINTERIZAÇÃO [38].....	20
FIGURA 2.3 MODELO DE ESFERA PARA DUAS PARTÍCULAS MOSTRANDO O PESCOÇO ENTRE ELAS, NA QUAL X É RAIO DO PESCOÇO, R O RAIO DAS ESFERAS E P O RAIO DE CURVATURA [35].....	21
FIGURA 2.4 POSSÍVEIS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA DURANTE A SINTERIZAÇÃO [35].	23
FIGURA 2.5 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO: (A) PÓS COMPACTADO; (B) ESTÁGIO INICIAL; (C) ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO E (D) ESTÁGIO FINAL [35].	25
FIGURA 2.6 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA, MOSTRANDO A DEPENDÊNCIA DA CURVATURA DO GRÃO COM O NÚMERO DE LADOS DOS GRÃOS. AS SETAS INDICAM AS DIREÇÕES DE MIGRAÇÃO DOS CONTORNOS DE GRÃO [44].	26
FIGURA 3.1 MICROGRAFIA DE UM NANOCOMPÓSITO ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADO A 1600°C, POR 2 HORAS. COM AS MEDIDAS DOS SEGMENTOS DE RETA EQUIVALENTES AO MAIOR DIÂMETRO DOS GRÃOS.	38
FIGURA 4.1 VARIAÇÃO DENSIDADE RELATIVA COM A TEMPERATURA (°C) NA SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL.	40
FIGURA 4.2 VARIAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE GRÃO COM A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.	40
FIGURA 4.3 VARIAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO (NM) COM A DENSIDADE RELATIVA DT %..	41
FIGURA 4.4 MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE FRATURADA DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS POR 2 HORAS NAS TEMPERATURAS DE: A) 1100°C, B) 1200°C, c) 1300°C, D) 1400°C, E) 1500°C E F) 1600°C	42
FIGURA 4.5 TAXA DE RETRAÇÃO LINEAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA (A) ALUMINA E (B) ALUMINA-ZIRCÔNIA, SINTERIZADAS A TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE DE 15°C/MIN ATÉ A TEMPERATURA DE 1550°C.	44
FIGURA 4.6 MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE POLIDA: (A) ALUMINA E (B) ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADAS A 1500°C POR 2 HORAS.....	45

FIGURA 4.7	MICROGRAFIA DO NANOCOMPÓSITO SINTERIZADO A 1600°C.....	46
FIGURA 4.8	VARIAÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR ($\Delta L/L_0$) E DENSIDADE RELATIVA (%DT) DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADOS A TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE DE 15°C/MIN ATÉ A TEMPERATURA DE 1500°C.	49
FIGURA 4.9	MICROGRAFIA DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADOS A TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE ATÉ A TEMPERATURA DE: (A) 1460°C E (B) 1500°C.	50
FIGURA 4.10	DENSIDADE RELATIVA (%DT) E TAMANHO DE GRÃO MÉDIO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS EM DUAS ETAPAS SEGUNDO PROPOSTA DE CHEN E WANG [16].....	51
FIGURA 4.11	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS NAS CONDIÇÕES B1 E B2 E SINTERIZADOS A 1600°C POR 2 HORAS.	52
FIGURA 4.12	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS NAS CONDIÇÕES B3 E B4 E SINTERIZADOS A 1600°C POR 2 HORAS.	53
FIGURA 4.13	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA NAS CONDIÇÕES B1, B2, B3, B4 E A 1600°C/2HORAS.....	54
FIGURA 4.14	MICROGRAFIA DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADOS NAS CONDIÇÕES A) B1, B) B2, C) B3, D) B4 E A E)1600°C/2HORAS.....	55
FIGURA 4.15	MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS POR 2 HORAS NAS TEMPERATURAS DE: (A) 1200°C E (B) 1300°C.....	57
FIGURA 4.16	DENSIDADE RELATIVA E TAMANHO DE GRÃO PARA AS CONDIÇÕES C1, C2 E C3.	59
FIGURA 4.17	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS NAS CONDIÇÕES C1, C2 E C3.....	60
FIGURA 4.18	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS NAS CONDIÇÕES C1, C2 E C3 E SINTERIZADO A 1600°C POR 2 HORAS.	61
FIGURA 4.19	MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS: (A) CONDIÇÃO C1; (B) CONDIÇÃO C2; (C) CONDIÇÃO C3 E (D) A 1600°C POR 2 HORAS.	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 MECANISMOS DE TRANSPORTES QUE OCORREM NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO PESCOÇO [35]	22
TABELA 3.1 CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO ESTUDADAS, SEGUNDO A PROPOSTA DE SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS DE CHEN E WANG [15].....	35
TABELA 3.2 CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO ESTUDADAS, SEGUNDO A PROPOSTA DE SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS DE DE JONGHE E COLABORADORES [58].....	35
TABELA 4.1 DENSIDADE RELATIVA (%DT) E TAMANHO DE GRÃO MÉDIO (NM) DOS NANOMOPÓSITOS SINTERIZADOS.	39
TABELA 4.2 DENSIDADE RELATIVA (%DT), TAMANHO DE GRÃO (G) E DESVIO PADRÃO DO TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA SINTERIZADAS EM DOIS ESTÁGIOS DE ACORDO COM A PROPOSTA DE CHEN E WANG [15].	48
TABELA 4.3 DENSIDADE RELATIVA (%DT), TAMANHO DE GRÃO MÉDIO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS A 1200°C E 1300°C POR 2 HORAS E A VERDE.....	56
TABELA 4.4 DENSIDADE RELATIVA (%DT), TAMANHO MÉDIO DE GRÃO (G) E DESVIO PADRÃO DO TAMANHO DE GRÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ALUMINHA-ZIRCÔNIA SINTERIZADOS DE ACORDO COM A PROPOSTA DE DE JONGHE [12] E DO NANOCOMPÓSITO SINTERIZADO A 1600°C POR 2 HORAS.....	58
(EQUAÇÃO 1)(2.1)	21
(EQUAÇÃO 2) (3.1).....	33
(EQUAÇÃO 3 (3.2)	33
(EQUAÇÃO 4)(3.2)	36
(EQUAÇÃO 5)(4.1)	49

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	8
SUMÁRIO	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Materiais nanocompósitos de matriz cerâmica.....	14
2.1.1 Nanocompósitos alumina-zircônia	16
2.1.2 . Mecanismo de reforço pela adição de nanopartículas.....	17
2.2 Sinterização	18
2.3 Sinterização no estado sólido.....	19
2.3.1. Estágios de sinterização.....	24
2.3.1 Crescimento de grão.....	25
2.4 Sinterizações em duas etapas	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Matéria-prima.....	31
3.2 Preparações dos corpos-de-prova	31
3.3 Conformação dos corpos de prova	32
3.3.1 Caracterização das amostras a verde	32
3.4 Ensaio de Sinterização	33
3.4.1. Sinterização convencional	33
3.4.2. Sinterização em etapas.....	34
3.4.1 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados	36
3.4.2 Densidade Aparente.....	36
3.4.3 Análise Microestrutural.....	36
3.4.4 Medidas de tamanho e distribuição de tamanho de grãos.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1.1 Sinterização convencional.....	38
4.2 Sinterização em duas-etapas	43

4.2.1. Sinterização em duas-etapas proposta por Chen e Wang.....	47
4.2.2 Sinterização em duas-etapas conforme proposto por De Jonghe [13]	56
5 CONCLUSÃO	64
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7 REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A alumina é uma das cerâmicas mais utilizadas em aplicações industriais devido às suas propriedades, que incluem: alta resistência à compressão, alta dureza e alta resistividade elétrica, dentre outras, mas seu uso é ainda limitado em algumas aplicações estruturais devido à sua baixa tenacidade à fratura [1]. Vários pesquisadores têm demonstrado que, a redução do tamanho de grão para valores abaixo de $1\mu\text{m}$, pode melhorar algumas propriedades dessas cerâmicas como resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à abrasão [2, 3, 4].

Para a obtenção de microestruturas com pequeno tamanho de grão é necessária a utilização de pós ultra finos ou nanométricos. Embora a temperatura de sinterização desses pós seja menor quando comparado a dos pós convencionais, a densificação é sempre acompanhada de grande crescimento de grãos, fazendo com que as cerâmicas percam suas características nanocristalinas [5, 6].

A sinterização sob pressão [7,8], a sinterização por plasma [9, 10], a sinterização por pulso elétrico [11], dentre outros, são métodos alternativos utilizados para promover a densificação de cerâmicas com pequeno tamanho de grão. Geralmente esses métodos apresentam várias limitações de uso, além de necessitarem de equipamentos mais complexos e caros. Assim, a sinterização sem pressão é ainda um método mais desejável para se produzir produtos cerâmicos, devido principalmente à sua simplicidade e baixo custo, quando comparado a outros métodos.

Na sinterização sem pressão, além do controle das características dos pós, o controle do processo de sinterização tem efeito importante na microestrutura e densidade final do material. O controle da curva de queima para manipular a microestrutura durante a sinterização é uma maneira que vem sendo estudada e apresenta vantagens como simplicidade e economia. Alguns pesquisadores [12, 13, 14] observaram que pré-tratamentos térmicos a baixas temperaturas, em que pouca ou nenhuma densificação ocorre, promovem melhorias sobre a densificação e a microestrutura de algumas cerâmicas.

Mais recentemente, um novo processo de sinterização em duas etapas foi proposto por Chen e Wang [15]. Ele mostrou a possibilidade de obter corpos totalmente densos e tamanhos de grãos nanométricos em sinterização sem

aplicação de pressão. Essa técnica de sinterização inibe o crescimento acelerado dos grãos que ocorre nos estágios finais de sinterização e consiste numa curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é submetido a um rápido pico de temperatura seguindo-se o resfriamento ao patamar menor de sinterização. A sinterização em duas-etapas vem sendo utilizada com sucesso na sinterização de algumas cerâmicas nanoestruturadas como: Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 dentre outras [16, 17, 18, 19, 20]

Outra maneira de se controlar o crescimento de grãos durante a sinterização é a adição de inclusões nanométricas na matriz cerâmica, as quais ficam localizadas junto aos contornos de grão. Esses materiais, formados pela união de dois ou mais componentes onde um deles apresenta partículas com dimensões da ordem de nanômetros, são denominados nanocompósitos [21,22]. A adição de inclusões nanométricas numa matriz cerâmica atua reduzindo o crescimento de grão da matriz, porém, a presença dessas inclusões dificultam a densificação durante a sinterização [23]. Neste caso a sinterização em duas etapas poderia ser uma alternativa bem sucedida para densificar estes nanocompósitos. Assim o objetivo desse trabalho foi estudar a sinterização em duas-etapas de nanocompósitos alumina-zircônia, com o intuito de obter microestruturas com alta densidade e pequeno tamanho de grão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais nanocompósitos de matriz cerâmica

O desenvolvimento de novos materiais com novas microestruturas vem despertando um grande interesse nas pesquisas recentes, principalmente os novos materiais denominados materiais nanoestruturados. Materiais nanoestruturados (também denominados materiais nanocristalinos, materiais nanofásicos ou sólidos cristalinos com partícula nanométricas) são conhecidos por possuírem propriedades, ou combinações de propriedades, as quais podem ser novas ou mesmo superiores aos materiais convencionais [24]. Materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas contendo, pelo menos, uma característica microestrutural nanométrica (com dimensões na faixa de até 100-150nm) [25].

Geralmente esses materiais possuem alta resistência, alta dureza, aumento da difusividade, tenacidade, redução do módulo elástico, menor condutividade térmica, quando comparados aos materiais com tamanho de grãos maiores (~10 μ m) [26, 27, 28].

Uma vez que materiais nanocristalinos contêm uma grande fração de átomos nos contornos de grãos, essas numerosas interfaces fornecem uma alta densidade de caminhos curtos de difusão. Conseqüentemente, espera-se que esses materiais apresentem um aumento na difusividade em comparação aos materiais policristalinos de mesma composição com tamanho de partículas convencional (da ordem de microns) [4].

Dentre as conseqüências que esse aumento de difusividade pode trazer, pode-se citar o aumento da sinterabilidade dos pós nanométricos, que causa uma diminuição da temperatura de sinterização desses pós quando comparados ao mesmo material com tamanho de partículas convencional. Por outro lado, devido à alta área superficial há uma tendência muito forte de aglomeração das partículas primárias dos pós nanométricos; dificuldades de homogeneização de misturas e de compactação devido à forte atração entre as partículas, conseqüentemente há exigência de maior controle de atmosfera de sinterização não só devido à maior reatividade, mas também devido à possibilidade de formação de fases

termodinamicamente instáveis e ao aparecimento de forte efeito de gases adsorvidos na superfície [29, 30, 31].

Dentre os materiais nanoestruturados encontram-se os nanocompósitos cerâmicos [21, 32]. Esses materiais ganharam destaque a partir dos resultados apresentados pelo grupo de pesquisadores liderado por Niihara no início da década de 90. Em um dos seus estudos com nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, em 1991, Niihara [22], apresentou um excepcional ganho em propriedades mecânicas, obtendo um aumento de 300% na resistência a flexão e 50% na tenacidade a fratura com a adição de 5% em volume de partículas de SiC com tamanho aproximado de 200nm numa matriz de alumina. Outros nanocompósitos cerâmicos onde a melhora das propriedades também foi observada são $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, mulita-SiC, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, entre outros [21, 32].

A microestrutura dos nanocompósitos cerâmicos é obtida a partir da dispersão de partículas nanométricas (com tamanho de grão inferior a 150 nm) como segunda fase nos grãos da matriz ou nos contornos de grão [21, 32].

Niihara [22] também utilizou um método de classificação dos nanocompósitos de acordo com sua microestrutura, a qual foi dividida em 4 categorias:

- intragranular,
- intergranular,
- intra/intergranular
- nano/nano compósito.

A figura 2.1 apresenta a classificação dos nanocompósitos de acordo com Niihara [22]. No primeiro caso intragranular as partículas nanométricas estão dispersas dentro dos grãos da matriz; no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas nos contornos de grão da matriz, já para o intra/intergranular as partículas estão tanto nos contornos como dentro dos grãos da matriz e para o nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos.

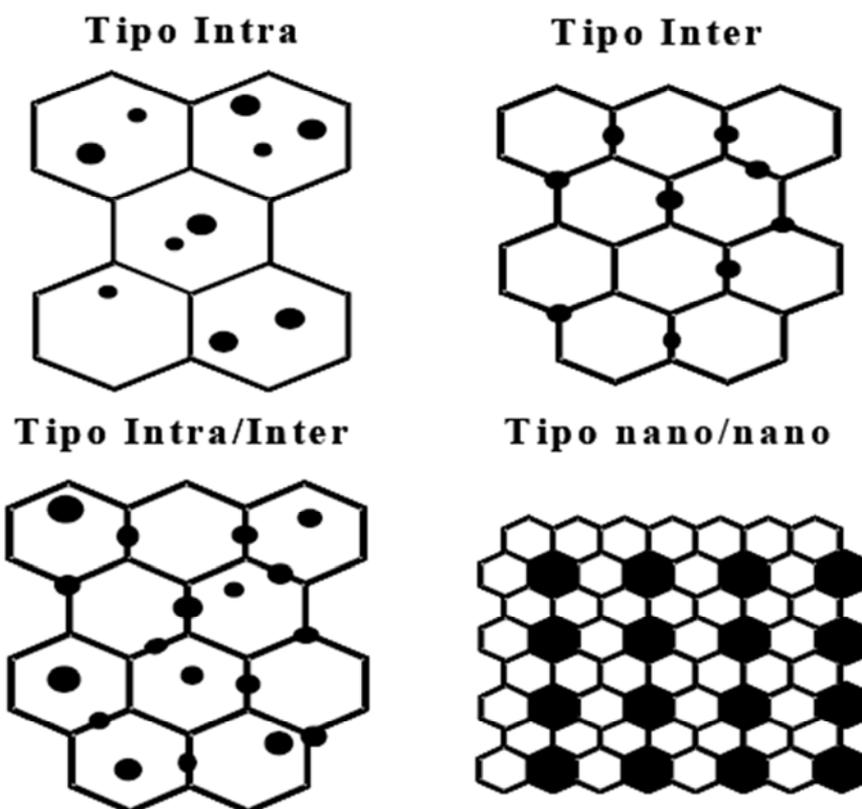


Figura 2.1 Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões. (Adaptado de NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics – Ceramics Nanocomposites, 1991)

2.1.1 Nanocompósitos alumina-zircônia

As cerâmicas de alumina, muito utilizadas como materiais estruturais possuem, como suas principais propriedades o elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade química a elevadas temperaturas. Porém, a sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão (para cerâmicas de alumina mais comuns, com microestruturas mais grosseiras), limitam sua gama de aplicações e abre interesse para estudos em busca de melhores propriedades mecânicas.

Trabalhos recentes têm mostrado que o efeito da adição de pequenas quantidades de inclusões nanométricas de zircônia em um corpo cerâmico de matriz de alumina é a inibição do crescimento de grãos durante a sinterização, o que

favorece um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. A inibição de crescimento de grãos também tem sido observada com inclusões nanométricas de carbeto de silício. Todavia, a presença de zircônia em alumina dificulta a densificação durante a sinterização. Outros problemas abordados na literatura seriam: a tendência das partículas nanométricas formarem aglomerados e a dificuldade de dispersão das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina, particularmente por métodos de mistura mecânica [1].

Trombini e colaboradores [33] dispersaram os pós de alumina e de zircônia separadamente, o que lhes permitiu a obtenção de uma dispersão homogênea e completa das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina. Os autores utilizaram o processo de sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS) onde foi possível à obtenção de amostras com densidades próximas a densidade teórica, com microestruturas bem homogêneas e com tamanho de grãos semelhante ao tamanho das partículas iniciais do pó com uma temperatura de sinterização de 1300°C.

No estudo de Pierri e colaboradores foi verificado que a presença de pequenas quantidades de zircônia (1% em volume) é suficiente para promover uma inibição do crescimento de grãos de alumina, permitindo, ao mesmo tempo, que o processo de sinterização sem aplicação de pressão possa resultar em altas densidades finais, além de gerar um aumento da resistência mecânica e da resistência ao desgaste [34]

2.1.2. Mecanismo de reforço pela adição de nanopartículas

Nanopartículas adequadamente distribuídas a uma matriz cerâmica promove uma melhoria nas propriedades mecânicas do material quando comparada com o mesmo material sem reforço.

Dos vários sistemas propostos, o que mais se destaca é o nanocompósito alumina-carbeto de silício, devido ao maior ganho nas propriedades mecânicas, aumentando a resistência a flexão de 350 MPa para 1520 MPa e a tenacidade a fratura de $3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para $4,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Estes resultados são observados para

adições de 5% em volume de partículas de carbeto de silício com aproximadamente 200 nm na matriz de alumina [22].

As explicações para esses resultados baseiam-se, principalmente, na presença de tensões residuais no nanocompósito, as quais são geradas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e das partículas $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Essas tensões residuais são geradas durante o processo de resfriamento após a sinterização e levam a uma mudança no modo de fratura do material, de intergranular para transgranular, acarretando num aumento da tenacidade a fratura. Neste caso a energia necessária para a propagação de uma trinca através dos grãos é maior do que a energia necessária para que a trinca se propague nos contornos de grãos [25, 32].

Já o aumento da resistência à flexão é decorrente da diminuição do tamanho de defeito crítico do material, pois a adição de nanopartículas de carbeto de silício na matriz de alumina reduz o crescimento de grão, impedindo o crescimento exagerado dos grãos da matriz. Outro efeito observado é a melhoria do acabamento superficial, pois os defeitos superficiais são facilmente eliminados, sem haver arracamento de grãos durante a etapa de acabamento superficial. Uma superfície com menor número de defeitos, provoca um aumento nas propriedades mecânicas [25, 32].

2.2 Sinterização

Acredita-se que por volta de 3000 A.C já se conhecia a técnica de sinterização, através da fundição de ouro e platina pelos Incas e de materiais cerâmicos pelos egípcios. Contudo há relatos de tijolos que foram sinterizados em buracos feitos no chão para melhorar suas propriedades mecânicas, nos primórdios da civilização [35]. Entretanto, os estudos sobre sinterização tiveram início somente na década de 20 do século passado, mas as primeiras teorias publicadas foram na década de 40, sendo que os trabalhos com maior embasamento foram realizados por Frenkel e Kuczynski [35, 36]. Os estudos sobre sinterização vêm ao longo dos anos se intensificando com o intuito de obter uma descrição quantitativa teórica que expresse as interações entre os fatores geométricos e termodinâmicos que ocorrem

durante o processo de sinterização, além de tentar adequá-las a sinterização dos materiais nanoestruturados.

Para um fácil entendimento do processo de sinterização pode-se defini-lo como um processo no qual um pó (cristalino ou não cristalino) é compactado, e em seguida tratado termicamente para formar um sólido único e coerente. Em um processo de sinterização os parâmetros que devem ser controlados são: temperatura, tempo de sinterização, distribuição e tamanho de partícula, atmosfera utilizada para a sinterização, pressão no caso de prensagem a quente, porosidade, tamanho de grãos, distribuição de fase e composição do compacto [37].

2.3 Sinterização no estado sólido

A força motriz para que o processo de sinterização ocorrer vem da redução da energia livre total do sistema, que ocorre por meio da redução na área de superfícies e interfaces do compacto. A redução na área de superfícies ocorre pela formação de pescoço nas interfaces das partículas, a densificação (substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia) e crescimento de grão (redução da energia de superfície sólido/sólido associado aos contornos de grão), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.2 [38].

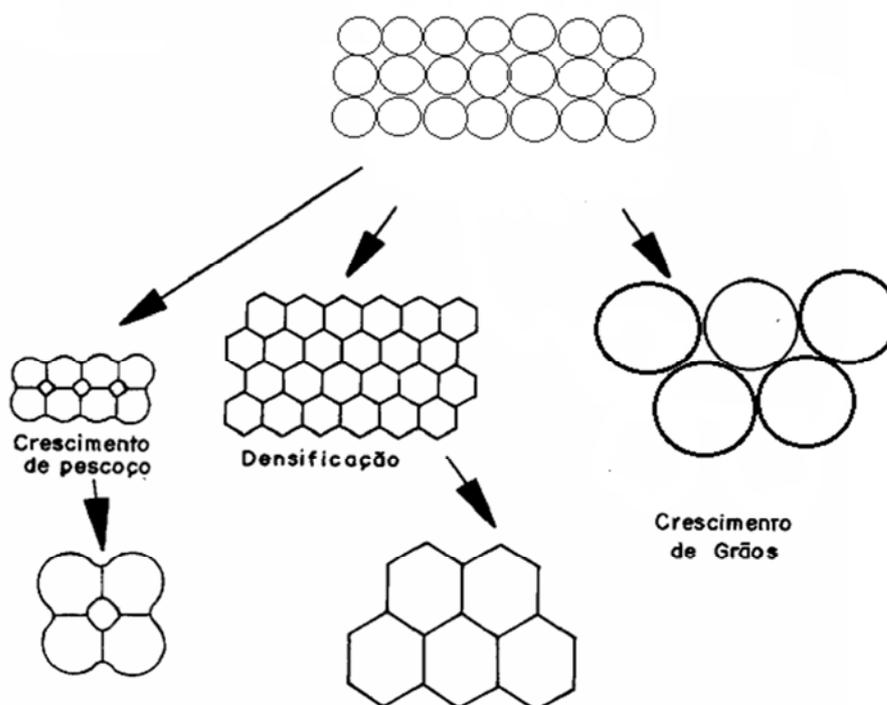


Figura 2.2 Processos envolvidos na sinterização

A figura 2.3 representa um modelo esquemático de partículas esféricas em contato, pelo qual se podem explicar os mecanismos envolvidos no processo de sinterização de um pó compactado. Para que ocorra a densificação do pó compactado é necessário que ocorra uma transferência de massa durante a sinterização que acabe ocupando os vazios entre as partículas. A nível atômico, isto ocorre devido à diferença de curvatura que há entre os pó compactos. Existe uma diferença de curvatura entre as partículas, na qual a curvatura do pescoço exerce uma tensão de tração na superfície e conseqüentemente uma tensão de compressão no contorno de grão [35, 37].

Essas diferenças de tensão provocam, também, uma diferença de concentração de vacâncias entre essas regiões, ocorrendo um fluxo de matéria da região de menor concentração (contorno de grão) para maior concentração (região de pescoço).

A superfície do pescoço, que está submetida à tensão de tração, tem a sua concentração de vacâncias aumentada, enquanto a região do contorno de grão,

submetida à tensão de compressão, tem a sua concentração de vacâncias diminuída. Dessa forma, a difusão de vacância ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, sendo necessária uma difusão equivalente de átomos na direção oposta, ou seja, do contorno de grão para o pescoço. [35, 39]. A mudança na concentração de vacância numa superfície submetida a uma tensão é dada por:

$$C_v(\sigma) = C_v(\sigma = 0) \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right) \quad (2.1)$$

Onde: C_v é a concentração de vacâncias numa superfície com raio r submetida a uma tensão σ , $C_v(\sigma=0)$ é a concentração de vacâncias sob um plano, γ é a energia superficial, T é a temperatura, k é a constante de Boltzman e Ω é o volume ocupado por uma vacância [35].

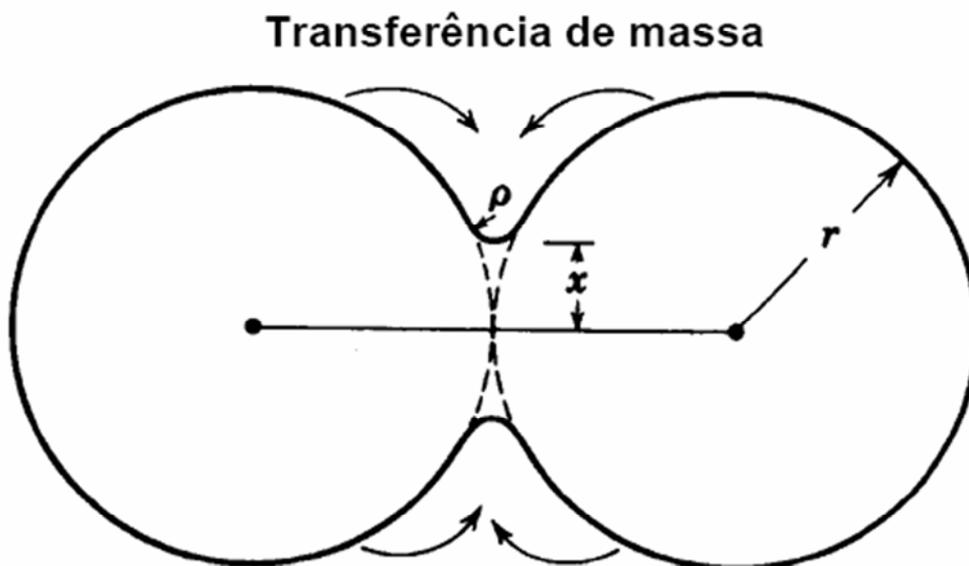


Figura 2.3 Modelo de esfera para duas partículas mostrando o pescoço entre elas, na qual x é raio do pescoço, r o raio das esferas e ρ o raio de curvatura [35].

Além das diferenças de curvatura entre o pescoço e o contorno de grão, existe também uma diferença de curvatura entre a superfície da partícula e a superfície do pescoço, que causa o surgimento de tensão, possibilitando o fluxo de

matéria para a região do pescoço devido à diferença na concentração de vacâncias. Esse fluxo, apesar de contribuir para o crescimento do pescoço e mudança da forma dos poros, não promove a densificação, pois não causa a aproximação dos centros das partículas. As tensões originadas pelas diferenças de curvatura das superfícies podem também interferir na pressão de vapor sobre essas superfícies, o que pode provocar um fluxo de matéria por fase gasosa, no sentido de contribuir para o crescimento do pescoço, sem, no entanto, causar densificação [40].

Os fluxos de matéria, devido à diferença de curvaturas de superfícies tendem a diminuir com o transcorrer do processo, pois, com o crescimento do pescoço e etapas seguintes, há uma redução na diferença de curvaturas, com a consequente diminuição do gradiente termodinâmico [40].

Os mecanismos de transporte de massa determinam como ocorre o fluxo de matéria em resposta à força motriz de sinterização [35, 36, 41]. Esses mecanismos podem ser divididos basicamente em duas classes: mecanismos de transporte superficial e mecanismos de transporte pela rede, que podem ser caracterizados pelos absorvedores e pelo caminho de transporte de material que estão atuando no processo [40, 42]. As vacâncias e os átomos movem-se ao longo da superfície das partículas (difusão superficial), através dos poros (evaporação-condensação), ao longo dos contornos de grãos (difusão no contorno de grão) e através da rede (difusão volumétrica ou fluxo viscoso).

O transporte de massa superficial que produz o crescimento do pescoço entre as partículas ocorre sem provocar retração. Esses mecanismos podem ocorrer por difusão superficial e por evaporação – condensação. [39].

Para a densificação ocorrer durante a sinterização, o transporte de matéria deve ser do interior da partícula para o pescoço. Assim, os mecanismos de transporte que causam densificação são: difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão [35, 38].

A tabela 2.1 e a figura 2.4 mostram os mecanismos de transporte de matéria durante o processo de sinterização.

Tabela 2.1. Mecanismos de transportes que ocorrem no processo de formação do pescoço [35]

Número do mecanismo	Transporte das fases	Fonte	Absorvedor
1	Difusão na superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão de rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte por vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão da rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão da Rede	Discordância	Pescoço

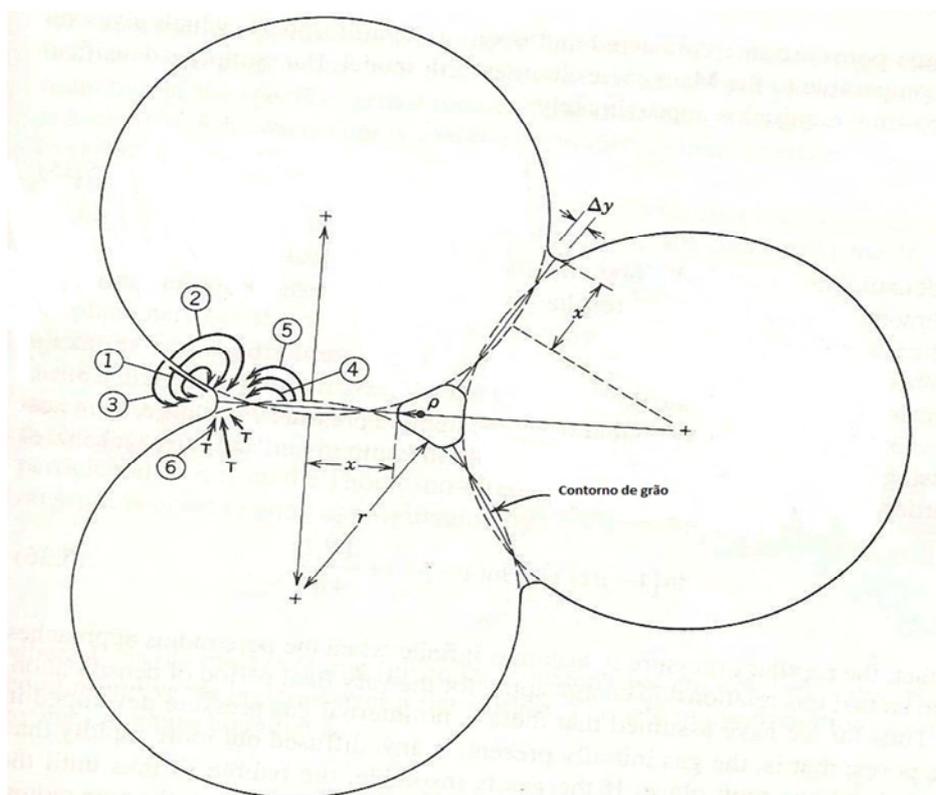


Figura 2.4. Possíveis mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização [35].

2.3.1. Estágios de sinterização

O processo de sinterização é normalmente descrito como tendo 3 estágios: inicial, intermediário e final. Esses estágios representam a evolução geométrica do compacto durante a sinterização para a formação de um sólido único e coerente.

No estágio inicial ocorre o crescimento do pescoço pela ligação entre as partículas e a formação do contorno de grão. Neste estágio, os poros estão abertos e as partículas permanecem identificáveis. Esse estágio termina quando os pescoços começam a interagir em consequência de seu crescimento ou há aproximadamente 5% de retração (se ela ocorrer) [35, 39].

No estágio intermediário ocorre a densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grão. O crescimento do pescoço perde a sua identidade, e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante. As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em locais isolados da estrutura. O crescimento do grão e a separação dos poros do contorno de grão prejudicam a densificação do compacto. A rede de poros cilíndricos interconectados se transforma em poros esféricos isolados quando a densidade atinge cerca de 92% da densidade teórica. O tempo de duração desse estágio pode ser determinado pelos canais interconectados dos poros (poros abertos) e termina quando os poros se tornam isolados (poros fechados) [35, 39].

O estágio final de sinterização é caracterizado pelo isolamento dos poros, como consequência da densificação, os quais se localizam nas junções entre os grãos. Comparada com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento. Para uma fração volumétrica de poros equivalente, compactos com poros menores têm uma curvatura maior, conseqüentemente possuem uma distância de difusão menor entre o poro e o contorno de grão, tornando sua densificação muito mais rápida. A localização do poro é muito importante para facilitar a sua eliminação, por exemplo, poros localizados no contorno de grão podem ser eliminados por difusão pela rede ou pelo contorno de grão, entretanto, os poros localizados no interior do grão só poderão ser removidos por difusão pela rede. Para a grande maioria das cerâmicas, o processo de difusão

da rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então presos no interior dos grãos [35, 39].

A figura 2.5 apresenta uma representação esquemática dos estágios de sinterização.

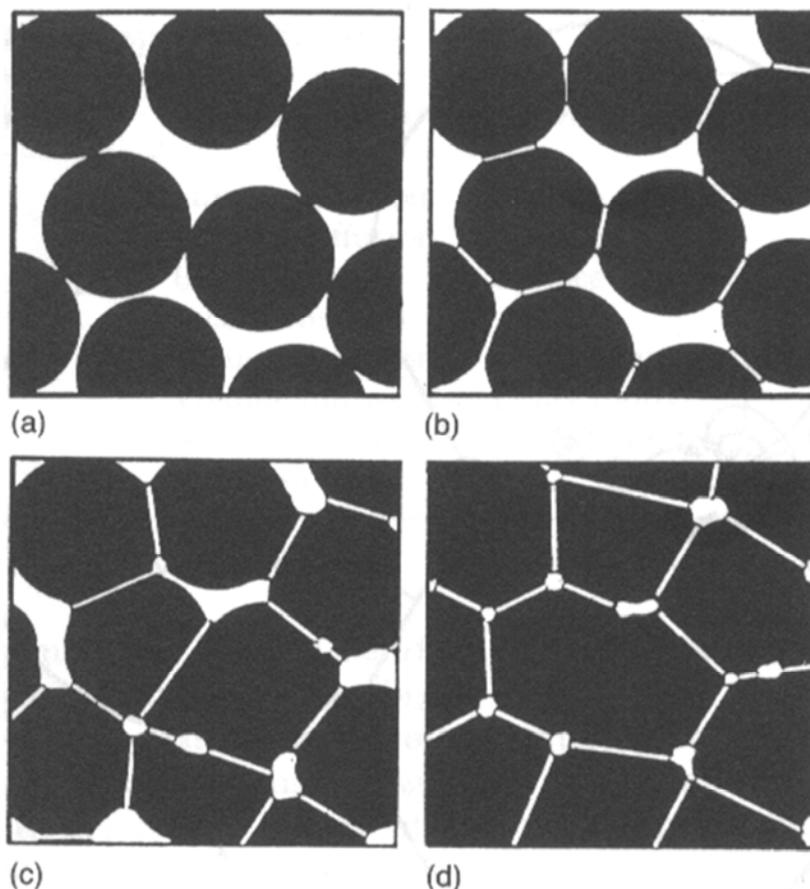


Figura 2.5 Representação esquemática dos estágios de sinterização: (a) pós compactado; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final [35].

2.3.1 Crescimento de grão

Além da redução da energia livre do sistema devido à densificação, outro fenômeno que ocorre durante a sinterização, contribuindo para a redução total do sistema é o crescimento de grãos. O crescimento de grão faz com que haja uma

redução da área do contorno de grão, área esta que diminui junto com sua energia total durante a sinterização [43].

O crescimento de grão ocorre quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície, através de uma redução do número médio de grãos, que ocorre devido ao crescimento de alguns grãos à custa do desaparecimento de outros. Assim, quando um agregado policristalino é aquecido, os contornos de grãos se movimentam, sendo que alguns grãos desaparecem e o tamanho médio de grãos aumenta. Se todos os grãos têm a mesma energia, formam-se grãos de seis lados e ângulos de 120° , e eles não tendem a crescer. Grãos com menos de seis lados têm contornos côncavos, quando observados do centro dos grãos e tendem a retrair e desaparecer quando os contornos migram para seu centro de curvatura. Grãos com mais de seis lados têm contornos convexos que tendem a crescer. A figura 2.6 ilustra esquematicamente grãos policristalinos em duas dimensões, mostrando o movimento de alguns grãos [44, 45, 46, 47].

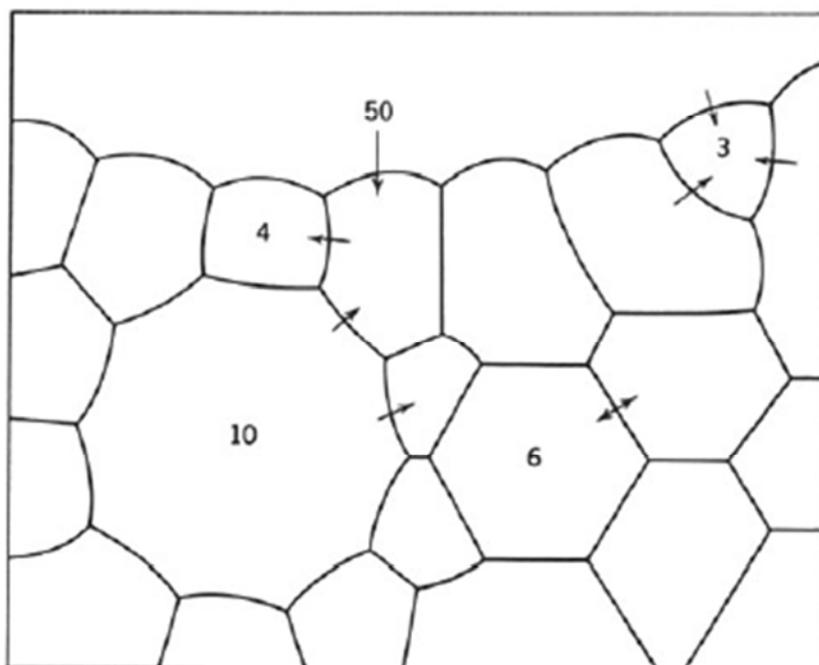


Figura 2.6. Representação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão [44].

Um processo que acompanha ou não a densificação e é responsável pelo engrossamento da microestrutura é o de coalescimento das partículas (“coarsening”) também conhecido como “ripening de Ostwald”, o qual ocorre quando partículas menores entram em solução ou vaporizam enquanto as partículas maiores crescem. Este processo de crescimento ocorre quando há uma diferença de energia livre entre as superfícies curvas. Num sistema de partículas dispersas, que possui uma faixa de tamanho, podendo ser sólido, líquido ou vapor, se há certa solubilidade ou pressão de vapor, as partículas pequenas se dissolvem e as partículas grandes crescem [39].

Um das formas de controlar o crescimento de grão é a utilização de inclusões de segunda fase que inibem o crescimento de grão, por criarem barreiras para a movimentação dos contornos de grão. Conforme Sadre e Lange [48] a taxa de densificação decresce conforme aumenta o volume de fração das inclusões. O estudo feito com uma matriz de Al_3O_2 , contendo um grande volume de inclusões de ZrO_2 , mostraram que houve retardamento da densificação [39].

2.4 Sinterizações em duas etapas

Vários estudos para a obtenção de cerâmicas de alumina com tamanho de grão reduzido (menor que $1\mu m$) tem sido apresentados na literatura e tem demonstrado que nesses casos ocorre um aumento nas suas propriedades mecânicas (como dureza [45, 49], resistência [2, 50], tenacidade [51, 52]). Esses estudos geralmente utilizam métodos de processamento como sinterização com pressão, sinterização por plasma, sinterização por pulso elétrico para alcançar um tamanho de grão reduzido [53, 54]. Esses métodos comumente apresentam várias limitações de uso, além de necessitarem de equipamentos mais complexos e caros. Assim, a sinterização sem pressão é ainda um método de sinterização mais desejável para se produzir produtos de cerâmica, devido principalmente à sua simplicidade e custo, quando comparada a outros métodos.

Na sinterização sem pressão, além do controle das características dos pós, o controle do processo de sinterização tem efeito importante na microestrutura e

densidade final do material. Esse método é geralmente incapaz de preparar cerâmicas densas com tamanho de grão ultrafino, pois no estágio final de sinterização, tanto a densificação quanto o crescimento de grãos ocorrem pelos mesmos mecanismos de difusão [55].

O controle da curva de queima para manipular a microestrutura durante a sinterização sem pressão é uma maneira que vem sendo estudada e apresenta vantagens como simplicidade e economia. A “sinterização à taxa controlada” [37], na qual a relação entre a taxa de densificação e a taxa de crescimento de grão é determinada para se escolher a temperatura de sinterização, é uma das maneiras utilizadas para o controle da microestruturta. Skoroklod [56], estudou a sinterização à taxa controlada de pós ultra finos de níquel e obteve corpos sinterizados com altas densidades (~99%DT) e tamanho de grão menor que 100nm.

A queima ultra rápida “fast firing” [57] é outro método utilizado que pode produzir materiais densos com pequeno tamanho de grão pela diminuição do tempo de permanência em temperaturas em que o crescimento de grão é rápido comparado com a densificação [57]. Isso é possível, pois, geralmente, os mecanismos de coalescimento (por exemplo, difusão superficial e transporte por vapor) predominam com relação aos mecanismos de densificação (por exemplo, difusão pela rede e pelo contorno de grão) a baixas temperaturas. Nesse caso, tempos menores a baixas temperaturas reduzem o crescimento, enquanto a força motriz para a densificação não é diminuída significativamente [58].

Recentemente, devido principalmente ao fato de ser crescente a utilização de pós ultra finos e nanométricos, diversos pesquisadores têm observado e estudado processos de transformações que ocorrem a baixas temperaturas durante a sinterização, conhecidos como coalescimento não densificante e rearranjo [59, 60]. Esses processos afetam as etapas de sinterização e, quando controlados, têm permitido a obtenção de corpos sinterizados densos com microestruturas finas. As formas de controle desses processos envolvem a otimização da curva de queima do material, através da adoção de patamares de queima a baixas temperaturas, ou do controle das taxas de aquecimento, dentre outras.

De Jonghe e colaboradores observaram que pré-tratamentos térmicos (50 a 100 horas) a baixas temperaturas (800°C), em que pouca ou nenhuma densificação ocorre, promove melhorias sobre a densificação e a microestrutura de uma alumina de alta pureza sem e com a adição de MgO [12, 13]. Eles denominaram essa técnica

de sinterização em duas etapas. Uma consequência desses pré-tratamentos é a redução da taxa de densificação nos estágios iniciais de sinterização. Contudo, os benefícios da evolução de uma microestrutura mais homogênea são evidenciados nos estágios finais de sinterização, permitindo um refinamento da microestrutura final. Segundo De Jonghe e colaboradores [13, 58], o pré-tratamento leva à formação de um compacto mais resistente devido ao aumento na formação do pescoço entre as partículas, promove a eliminação das partículas mais finas, provavelmente através do processo de “ripening de Ostwald” e produz uma distribuição mais estreita no tamanho dos poros. Esses fatores fazem com que se diminua a flutuação de densidade durante a sinterização, favorecendo a obtenção de microestruturas mais uniformes. A melhor homogeneidade microestrutural, tanto em relação aos poros quanto às partículas, retarda o fechamento da rede de poros, assim a porosidade permanece aberta até densidades mais altas, inibindo o crescimento de grãos mais efetivamente [13]. Chinelatto e Tomasi [61] obtiveram alumina com ~98% de densidade teórica, com tamanho de grãos de ~550nm, sinterizada à 1350°C, sem pressão adotando patamares de queima durante a curva de aquecimento.

Um novo processo de sinterização em duas etapas foi proposto por Chen e Wang, em 2000 [15]. Ele mostrou a possibilidade de obter corpos totalmente densos e tamanhos de grãos nanométricos em sinterização sem aplicação de pressão. Essa técnica de sinterização inibe o crescimento acelerado dos grãos que ocorre nos estágios finais de sinterização e consiste numa curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é submetido a um rápido pico de temperatura seguindo-se o resfriamento ao patamar de sinterização. Com isso, tem-se a densificação do material sem o característico crescimento de grão. A supressão do crescimento de grão no estágio final de sinterização é alcançada explorando a diferença entre as cinéticas de difusão no contorno de grão e a migração do contorno de grão à taxa controlada. Chen e colaboradores utilizaram a técnica de sinterização em duas etapas em pós nanométricos de Y_2O_3 [15], $BaTiO_3$ e ferritas Ni-Cu-Zn [62]. Outros trabalhos são relatados na literatura utilizando a sinterização em duas-etapas para pós nanométricos de TiO_2 [10], zircônia estabilizada com ítria [63], zircônia [64], abrasivos de alumina com adições de $MgO-CaO-SiO_2$ [64], dentre outros.

Segundo Chen e Wang [15, 16], num certo intervalo de temperatura denominado “janela cinética” (“kinetic window”), a densificação ocorre sem contudo

ocorrer o crescimento de grão. A sinterização nessa região de temperatura resulta na eliminação da porosidade residual sem ocorrer o crescimento de grão operante no estágio final. A supressão do crescimento de grãos, mas não da densificação, é consistente com uma rede de contornos de grãos ancorados por junções nos pontos tripos, que tem maior energia de ativação para a migração do que os contornos de grão [62].

A escolha das temperaturas para as duas etapas é essencial para o sucesso da sinterização. Se densidades maiores que um valor crítico forem atingidas na primeira etapa de aquecimento, a densidade de junções triplas diminui, assim, o efeito do mecanismo de arraste dos pontos tripos é reduzido e o controle do crescimento de grão é prejudicado no processo final de sinterização. Por outro lado, se as densidades forem menores que certo valor crítico, não é possível atingir a densificação do material na segunda etapa de sinterização. [15, 65]

Estudo feito por Zhou e colaboradores [66] mostrou que a junção tripla em tamanhos de grão grande não é significativa porque sua fração de volume é desprezível em relação com a fração de volume total de interface. Acredita-se que quando ocorre a passagem para a segunda etapa de sinterização, a energia na junção tripla, durante todo período de tempo, se mantém constante. Se ocorrer um aumento de temperatura pode ocorrer um aumento de energia do sistema, assim, pode haver uma maior mobilidade da junção tripla em comparação com o contorno de grão, sendo assim, o contorno pode se mover livremente sem qualquer dificuldade, ocorrendo um crescimento de grão comum. Em baixa temperatura, a junção tripla dificulta a movimentação dos contornos de grão não deixando ocorrer crescimento de grão [67].

Pós nanométricos e sub-micrométricos de alumina [20, 21, 68] também foram sinterizados em duas etapas por Ye e Li [19]. Eles verificaram que é necessário que os pós nanométricos de alumina atinjam 85% da densidade teórica na primeira etapa de sinterização, para que a cerâmica possa ser totalmente densificada no segundo patamar, enquanto que Bodisova [20] mostrou que a densidade não deve ser menor que 92% da densidade teórica para se atingir a densificação total sem crescimento de grão no segundo patamar para pós sub-micrométricos de alumina.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental deste trabalho foi conduzida de forma a obter um nanocompósito alumina-zircônia denso com tamanho de grão sub-micrométrico. Para isso, foram realizados estudos de sinterização convencional e sinterização em duas etapas, com a finalidade de buscar um melhor entendimento dos mecanismos ocorridos nesses processos de sinterização.

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas como matérias-primas pós comerciais alta pureza de alumina e zircônia. Este sistema foi selecionado pela sua alta importância tecnológica na qual, suas boas propriedades mecânicas já foram comprovadas. A alta pureza é importante para minimizar qualquer efeito que as impurezas possam ter sobre a sinterização.

3.1 Matéria-prima

Em todos os experimentos realizados, os pós utilizados foram preparados a partir do pó de alumina comercial de alta pureza AKP-53 produzido pela Sumitomo Chemical do Japão, com tamanho médio de partículas especificado pelo fornecedor de 0,2 μm e de pó de zircônia monoclinica nanométrica com pureza de 99,9%, com tamanho de partícula primária de 60 a 100nm produzida pela Nanostructured Materials Inc.

3.2 Preparações dos corpos-de-prova

A preparação dos nanocompósitos alumina-zircônia (95%_(vol) Alumina + 5%_(vol) zircônia) foi feita seguindo procedimentos descritos nos trabalhos de Tomasi e colaboradores [34, 69].

Para preparar a mistura da alumina com 5% em volume de pó nanométrico de zircônia, foram feitas suspensões separadas dos pós de alumina e zircônia. A preparação da suspensão de zircônia foi feita em meio alcoólico em moinho de bolas convencional, num frasco de polipropileno, com bolas de zircônia e 5 mm, utilizando

0,5% de defloculante PABA (4-ácido aminobenzóico) e uma relação bola:material de 4:1 em massa. Após 12 horas de moagem, a barbotina resultante foi separada dos meios de moagem e reservada.

A suspensão de alumina também foi preparada em meio alcoólico em moinho de bolas, num frasco de polipropileno, com bolas de zircônia de 5 mm, utilizando 0,2% de PABA e relação de bolas:material de 5:1 em massa, durante 1h em moinho de bolas.

Para a preparação da mistura, a suspensão de zircônia previamente preparada foi adicionada à suspensão de alumina, sob agitação, por gotejamento na proporção em volume de 5% de ZrO_2 em relação à alumina. A suspensão final foi então misturada em moinho de bolas por 22 horas. Para auxiliar a etapa de conformação, após a mistura de 22 horas, foi adicionado 0,5% de ácido oléico, e misturado por mais 2 horas.

A secagem da mistura foi feita à temperatura ambiente, sob fluxo de ar e sob agitação dos frascos de moagem. O pó resultante foi desaglomerado em peneira malha 80.

3.3 Conformação dos corpos de prova

A conformação dos corpos de prova da alumina-zircônia na forma de pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foi feita através de prensagem uniaxial, utilizando um molde de aço lubrificado com ácido oléico, a pressão de 50 MPa, seguida de prensagem isostática, sob pressão de 200 MPa.

3.3.1 Caracterização das amostras a verde

Os corpos de prova a verde foram caracterizados através de medidas de densidade a verde. A densidade a verde das amostras prensadas foi determinada geometricamente através das medidas das suas dimensões, feitas utilizando um paquímetro com precisão de $\pm 0,05$ mm e de sua massa, medida por uma balança

digital com precisão de $\pm 0,01$ g. A densidade a verde foi calculada conforme a equação:

$$D = \frac{m}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h} \quad (3.1)$$

Onde: D é a densidade do corpo de prova, m a massa, d é o diâmetro da pastilha e h a altura da pastilha.

A densidade a verde, dada em g/cm^3 , pode ser expressa em termos da porcentagem da densidade teórica do material (%DT).

Para o cálculo da densidade teórica, ρ_t dos nanocompósitos foi utilizada a equação:

$$\frac{1}{\rho_t} = \frac{X_A}{\rho_A} + \frac{X_B}{\rho_B} \quad (3.2)$$

Onde ρ_A e ρ_B são as densidade teóricas dos sólidos A e B e X_A e X_B são as porcentagens dos sólidos A e B, respectivamente. Para a alumina, a densidade teórica utilizada foi de $3,99\text{g/cm}^3$, para a zircônia foi $5,68\text{g/cm}^3$ e a densidade teórica calculada a partir da equação 3.2 para o nanocompósito foi de $4,04\text{g/cm}^3$.

A densidade a verde média dos nanocompósitos produzidos nesse trabalho foi de $5,85\text{g/cm}^3$.

3.4 Ensaios de Sinterização

3.4.1. Sinterização convencional

Para verificar a evolução microestrutural dos nanocompósitos durante a sinterização, foi feito um estudo de sinterização através de tratamentos isotérmicos em temperaturas variando de 1100°C a 1600°C , com patamar de 2 horas e com taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de tratamento, ao ar, num forno elétrico Lindberg/BlueM. A nomenclatura de condição A foi designada para as amostras produzidas sob estes parâmetros.

3.4.2. Sinterização em etapas

Para o estudo da sinterização em duas-etapas dos nanocompósitos alumina-zircônia, além do estudo da evolução microestrutural, foi feito também uma sinterização a taxa de aquecimento constante de 15°C/min, até a temperatura de 1550°C. Esse ensaio foi feito num dilatômetro horizontal da marca NETZSCH, modelo 402C. A técnica de dilatométrica consiste na medida das variações dimensionais da amostra “in situ” em função da variação de temperatura.

É importante ressaltar que na determinação da temperatura de início da densificação deve ser levada em conta a dilatação térmica da amostra e de todo o sistema de medida durante o aquecimento. Para isso, as curvas de dilatométrica obtidas foram corrigidas utilizando o software fornecido com parte do próprio dilatômetro, a partir de uma curva padrão obtida através do aquecimento em dilatômetro de um padrão de alumina densa (fornecido pelo fabricante) sob a mesma curva de aquecimento que a amostra a ser ensaiada. Sendo as curvas de aquecimento do padrão e das amostras iguais, há a subtração da curva de dilatação térmica da amostra e a curva de expansão linear do padrão. Assim, uma vez feita a correção, para a amostra espera-se a observação apenas de sua curva de retração linear.

A partir dos resultados dos ensaios de sinterização e de taxa de aquecimento constante foram definidas várias condições de queima visando maximizar a densificação com o mínimo de crescimento de grãos.

Dois hipóteses foram estudadas nesse trabalho, sendo uma delas propostas pelos trabalhos de De Jonghe e colaboradores [12, 58] e outra proposta por Chen e Wang [15].

A proposta de Chen e Wang [15] consiste numa curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é conduzido a uma alta temperatura, utilizando uma taxa de aquecimento de 15°C/min, seguindo-se o resfriamento ao patamar de sinterização. O tempo de patamar na segunda etapa de sinterização foi de 4 e 8 horas. A tabela 3.1 apresenta as condições de sinterização estudadas nesse trabalho, segundo a proposta de sinterização em duas etapas de Chen e Wang.

Tabela 3.1 Condições de sinterização estudadas, segundo a proposta de sinterização em duas etapas de Chen e Wang [15].

Condição	T ₁ (°C)	Etapa 1 em T ₁	T ₂ (°C)	Etapa 2 em T ₂ (h)
B1	1460	5min	1350	4
B2	1460	5min	1350	8
B3	1500	5min	1460	4
B4	1500	5min	1460	8

Em seus estudos, De Jonghe e colaboradores [12, 58, 70, 71] observaram que pré-tratamentos térmicos (50 a 100 horas) a baixas temperaturas (800°C), em que pouca ou nenhuma densificação ocorrem, promovem melhorias sobre a densificação e a microestrutura devido a evolução de uma microestrutura mais homogênea. Baseado nas propostas de De Jonghe [58] foram planejadas as sinterizações em duas-etapas incluindo:

a) a adoção de um patamar de queima em uma temperatura ligeiramente abaixo daquela de início do processo de retração linear;

b) adoção de um patamar de queima a uma temperatura em que a velocidade de retração linear é máxima, para verificar a hipótese de que nessa temperatura se possa obter uma maior relação entre velocidades de densificação e de crescimento de grãos.

A tabela 3.2 mostra as condições de sinterização em duas etapas utilizadas nesse trabalho para realizar as sinterizações conforme a proposta de De Jonghe [12, 58].

Tabela 3.2 Condições de sinterização estudadas, segundo a proposta de sinterização em duas etapas de De Jonghe e colaboradores [58].

Condição	T ₁ (°C)	Etapa T ₁	T ₂ (°C)	Etapa T ₂ (h)
C1	1300	2h	1460	2
C2	1200	2h	1460	2
C3	1200	4h	1460	2

3.4.1 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados

A caracterização dos nanocompósitos sinterizadas foi feita através das medidas de densidade aparente, análise microestrutural e medidas de tamanho e distribuição de tamanho de grão.

3.4.2 Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente (DA) das amostras sinterizadas foram feitas usando o princípio de Archimedes, utilizando a seguinte equação:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_i \quad (3.2)$$

Onde: P_s é o peso seco da amostra; P_u é o peso da amostra após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas; P_i é o peso da amostra imersa em água e ρ_i é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida. As medidas do peso seco, imerso e úmido foram feitas numa balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$.

Os resultados de densidade aparente são apresentados nesse trabalho na forma de densidade relativa, ou seja, em termos da porcentagem da densidade teórica (%DT), da mesma maneira descrita no item 3.3.1.

3.4.3 Análise Microestrutural

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi feita tanto em amostras fraturadas quanto em amostras polidas e atacadas termicamente, num microscópio eletrônico de varredura (MEV), da Shimadzu, modelo SSX-550.

Para a observação no MEV, tanto as amostras fraturadas quanto as amostras polidas e atacadas termicamente, foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositada através de uma evaporadora marca Balzers, modelo SCD-004.

Para a obtenção das superfícies de fratura, foi feito um pequeno corte diametral com disco diamantado nas amostras, a partir do qual foi introduzida uma ponta metálica e realizada a fratura.

Para a preparação das superfícies polidas e atacadas termicamente, as amostras foram cortadas na seção transversal com disco diamantado, embutidas em resina epóxi e desbastadas com lixas de carbetto de silício, em granulometrias decrescentes de 240 a 600 mesh. O polimento foi feito com pasta de diamante com diâmetro médio de partículas de 3 e 1 μm . Os taxa de aquecimento feitos para revelar os contornos de grãos foram realizados a 50°C abaixo da temperatura em que as amostras foram sinterizadas (na temperatura T_2) por um tempo de 10 minutos e resfriados rapidamente.

3.4.4 Medidas de tamanho e distribuição de tamanho de grãos

Com a sinterização isotérmica convencional foi feita em diferentes temperaturas para verificar a evolução microestrutural do material, os nanocompósitos sinterizados a baixas temperaturas apresentaram alta porosidade.

Dessa forma optou-se por realizar a determinação dos tamanhos médios e da distribuição de tamanho de grãos a partir de micrografias de superfícies de fratura, obtidas através de MEV. Além disso, como um dos interesses desse estudo era o de se avaliar a distribuição de tamanho de grãos, optou-se em medir os grãos individuais para que as curvas de distribuição de tamanho de grãos pudessem ser construídas. Nesse trabalho foi utilizado o *software* livre Image J, desenvolvido por Wayne Rasband do Research Services Branch National, para as medidas de tamanho de grão [72]. A norma ASTM E 112 [73, 74] é a norma referente à medição de tamanho médio de grãos por contagem manual através de imagens, a qual foi usada como referência nesse trabalho.

Como as imagens de fratura geralmente apresentam uma baixa definição dos contornos dos grãos devido às sobreposições e sombras, vários filtros foram aplicados nas imagens, além do melhoramento do brilho e contraste. As medidas do tamanho de grão foram feitas pela medida linear do maior diâmetro dos grãos, conforme mostra a figura 3.1.

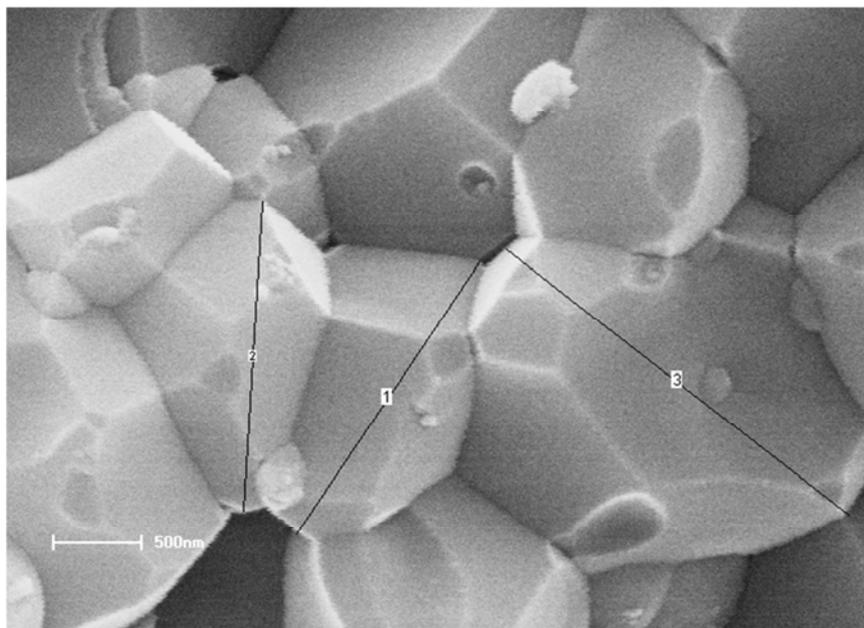


Figura 3.1 Micrografia de um nanocompósito alumina-zircônia sinterizado a 1600°C, por 2 horas. Com as medidas dos segmentos de reta equivalentes ao maior diâmetro dos grãos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Sinterização convencional

Os ensaios de sinterização convencional foram realizados em temperaturas variando entre 1100°C até 1600°C, com patamar de 2 horas. A densidade relativa

(%DT)), e o tamanho de grão médio (G) das amostras sinterizadas são reportados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio (nm) dos nanocompósitos sinterizados.

Condição	T (°C)	% DT	G (nm)	Desvio padrão
A1	1100	58,8	219,7	40,2
A2	1200	60,3	235,8	45,1
A3	1300	73,7	323	64,4
A4	1400	92	783,2	130,3
A5	1500	95,5	1230	342,6
A6	1600	96,4	2412	714,5

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam a variação da densidade relativa (%DT) com a temperatura e a evolução do tamanho de grão com a temperatura, respectivamente. Observa-se que, até a temperatura de 1200°C, o crescimento de grão e a densidade relativa são praticamente constantes. O nanocompósito alumina-zircônia começa a mostrar uma maior densificação em temperaturas acima de 1300°C e entre 1300 e 1400°C, apresenta uma alta densificação, onde atinge a densidade de 92% a 1400°C. Quanto ao crescimento de grão, até a temperatura de 1400°C, o crescimento de grão é pequeno, como mostra a figura 4.2. Contudo, para temperaturas mais altas, o aumento na densidade é pequeno e o crescimento de grão é rápido. O tamanho de grão alcançado a temperatura de 1600°C foi de 2412nm e enquanto a densidade relativa aumenta de 92 a 96% DT, com o aumento da temperatura de 1400°C para 1600°C, o tamanho de grão cresce de 530nm para 2412nm, ou seja, ocorre um aumento maior que 300% no tamanho de grão.

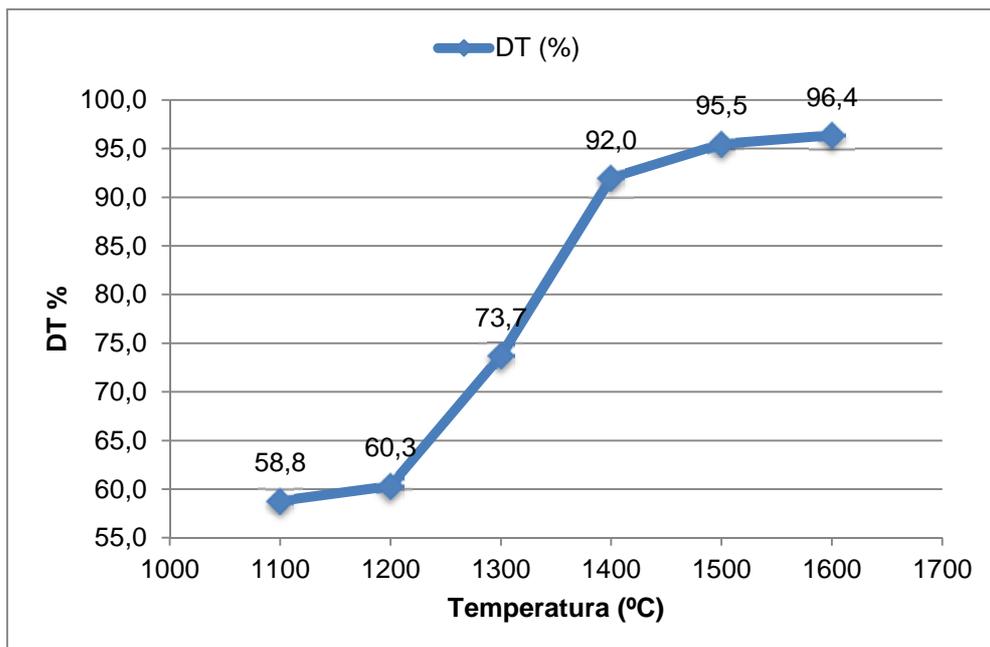


Figura 4.1 Variação da densidade relativa em função da temperatura na sinterização convencional.

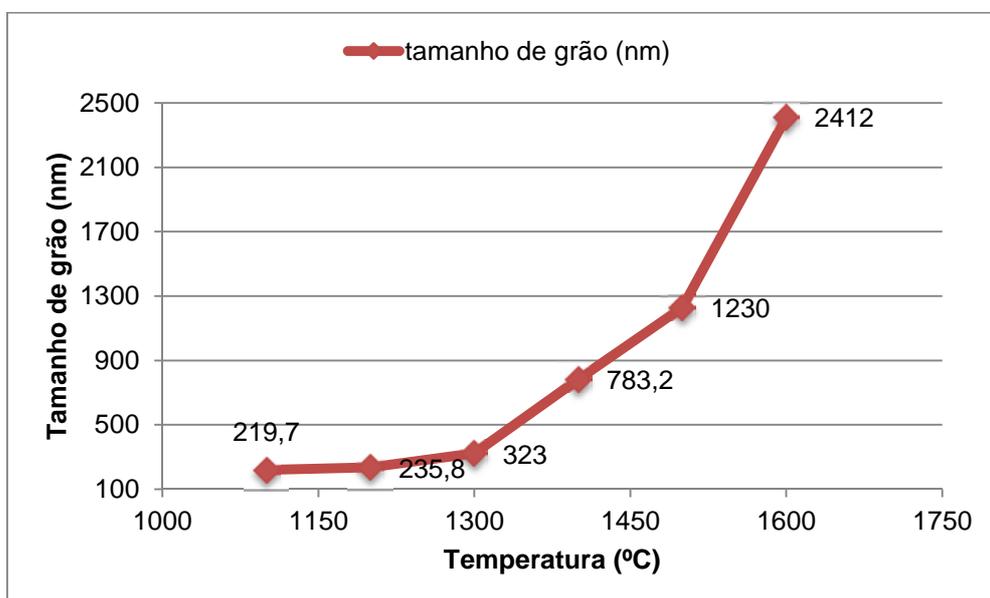


Figura 4.2 Variação do tamanho médio de grão com a temperatura de sinterização.

A figura 4.3 apresenta a variação do tamanho de grão com a densidade relativa dos nanocompósitos sinterizados nas temperaturas de 1100°C a 1600°C.

Observa-se que, no estágio intermediário de sinterização (densidade relativa entre aproximadamente 65 e 90%DT), o tamanho de grão da alumina mostra um aumento acentuado. De acordo com a figura 4.3, enquanto que, o tamanho de grão aumenta aproximadamente 563,5 nm (de 219,7nm para 783,2nm), um aumento na densidade relativa de 59 para 92% DT é observado. Muitos estudos como de Echeberria [75], mostrou em seu estudo que no estágio intermediário de sinterização, poros abertos dispersos podem se fixar nos contornos de grão e reduzir a migração do contorno de grão, fazendo com que o crescimento de grão seja inibido. Por outro lado, um aumento acentuado do tamanho de grão é observado no estágio final de sinterização (densidade relativa aproximadamente acima de 90%DT), sem, contudo ocorrer um grande aumento na densidade. Nesse estágio, os poros se tornam fechados e pequenos, reduzindo o efeito de ancoramento nos contornos de grão, o que provoca o acelerado crescimento de grãos.

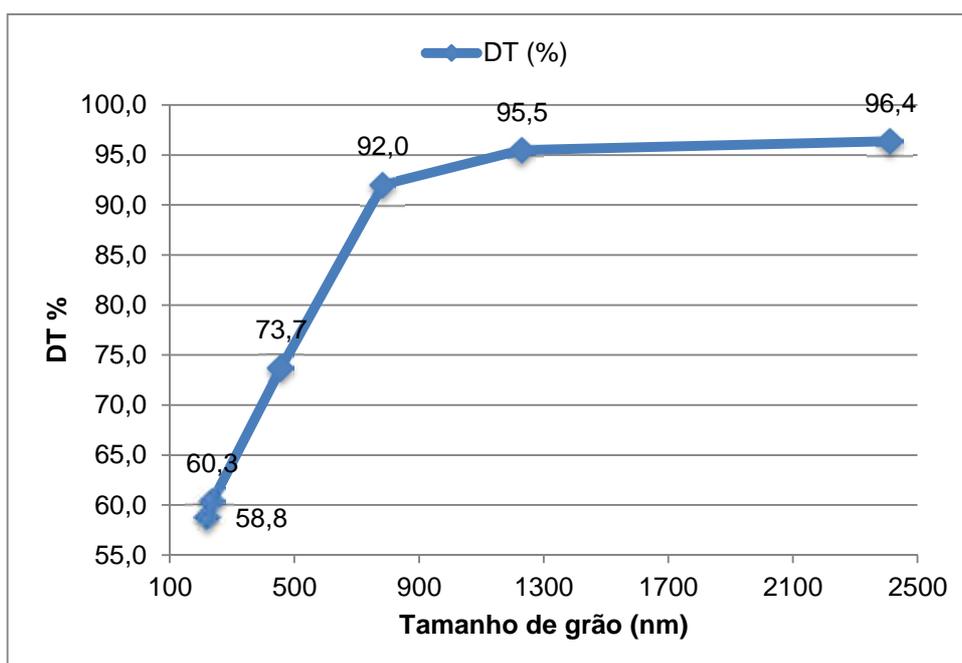


Figura 4.3 Variação do tamanho de grão (nm) com a densidade relativa DT.

Segundo Hahn e colaboradores [76], no seu modelo de sinterização, a diminuição da taxa de densificação está associada com o estágio final de sinterização ou o crescimento de grão. Nesse caso, o crescimento de grão é

observado quando a temperatura está acima de 1400°C , correspondendo a uma diminuição na taxa de densificação.

As micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos alumina-zircônia, sinterizadas nas temperaturas de 1100 a 1600°C , por 2 horas, são apresentadas na figura 4.4. Pode-se observar a evolução da microestrutura com o aumento da temperatura. A microestrutura do nanocompósito sinterizado a 1400°C (figura 4.4 (d)) mostra uma microestrutura relativamente densa comparando-se com o nanocompósito sinterizado a 1300°C (figura 4.4 (c)) e tamanho de grão pequeno quando comparada com o nanocompósito sinterizado a 1500°C .

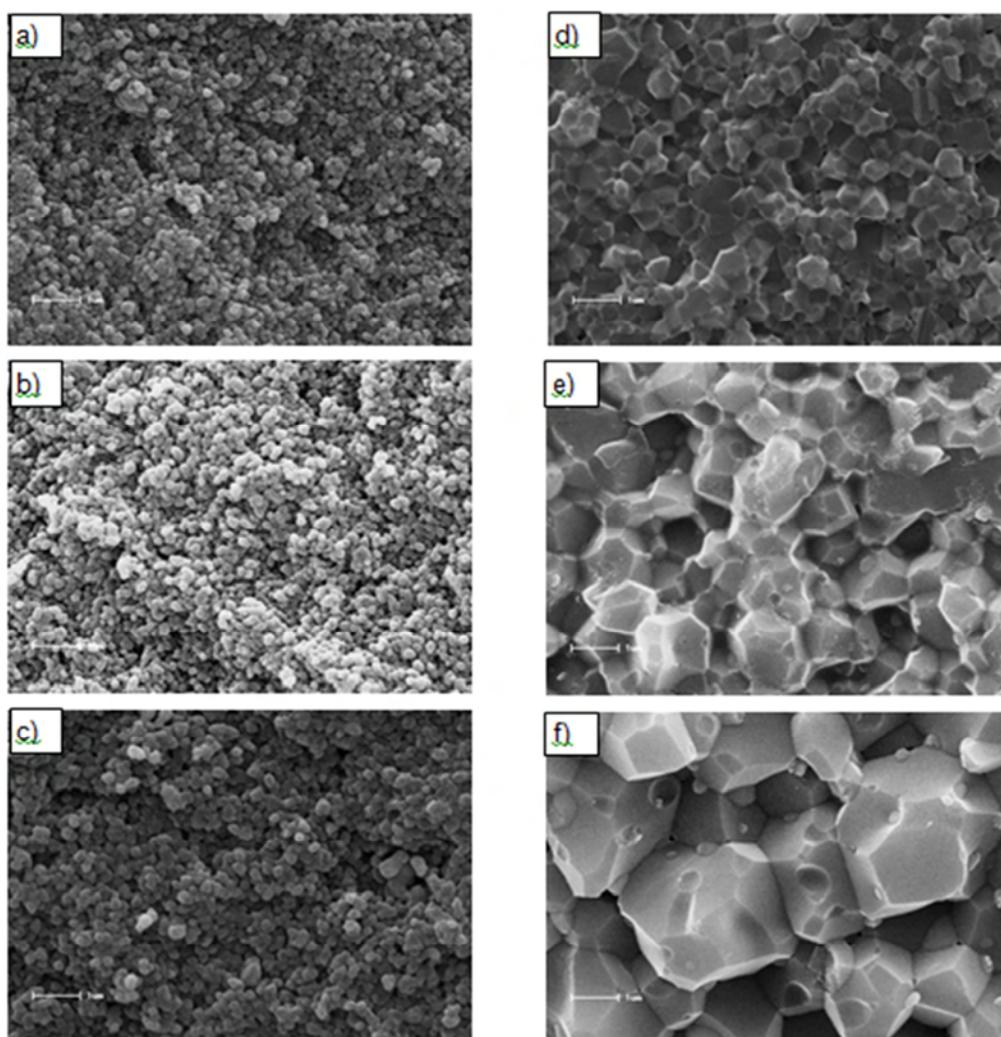


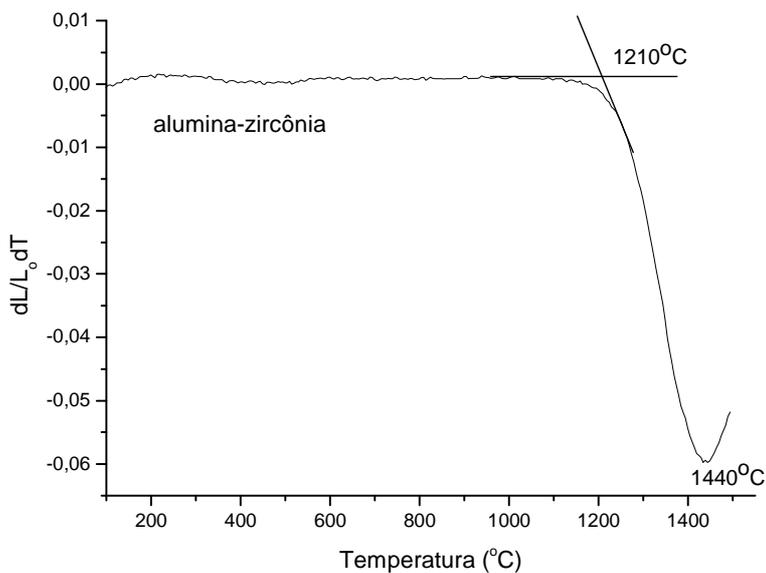
Figura 4.4 Micrografias da superfície fraturada dos nanocompósitos sinterizados por 2 horas nas temperaturas de: a) 1100°C , b) 1200°C , c) 1300°C , d) 1400°C , e) 1500°C e f) 1600°C

4.2 Sinterizações em duas-etapas

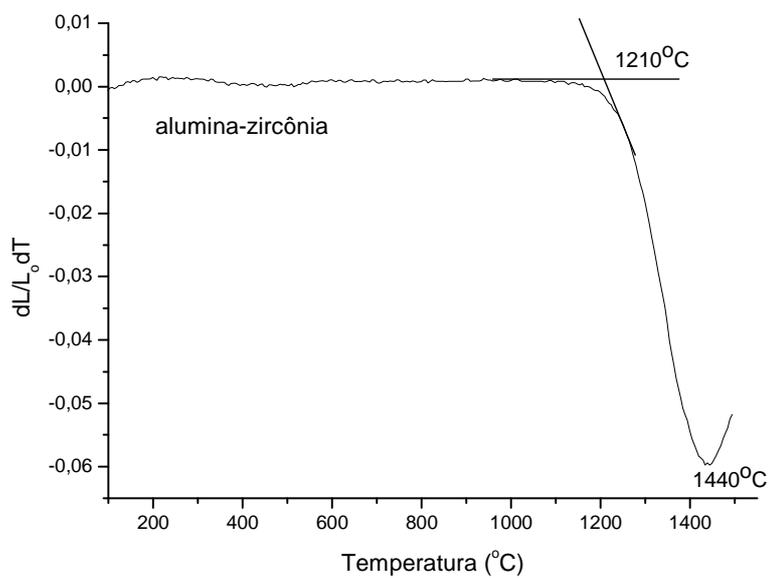
Para auxiliar a escolha das temperaturas para a sinterização em duas-etapas, além do estudo da sinterização convencional apresentado no item 4.1, foi feita também a sinterização a taxa de aquecimento constante, por meio do ensaio de dilatometria. A curva de taxa de retração em função da temperatura da alumina pura e do nanocompósitos alumina-zircônia são apresentadas na figura 4.5.

Pode-se observar que a presença das partículas de zircônia aumenta a temperatura de máxima taxa de retração, sendo que para a alumina pura, essa temperatura é de 1350°C, enquanto que para o nanocompósito essa temperatura aumenta para 1440°C. A temperatura de início do processo de retração também é alterada, indo de 1060°C para a alumina pura, para 1210°C com a adição de partículas de zircônia. Esta diferença nas temperaturas, sendo mais alto para os nanocompósitos é densificada, pois as inclusões de zircônia dificultam a difusão pelo contorno de grão, reduzindo a taxa de densificação [77, 78, 79].

Na figura 4.6 (a) e (b) estão apresentadas as micrografias das amostras de alumina e alumina-zircônia, sinterizadas a 1500°C por 2 horas, respectivamente. Pode-se observar que a adição de partículas nanométricas de zircônia é bastante eficiente para promover o controle do crescimento de grão. Essa inibição do crescimento de grão ocorre devido ao efeito de ancoramento dos contornos de grãos o qual está associado com a localização das pequenas partículas de zircônia nos contornos de grão e nas junções triplas dos grãos de alumina [80].

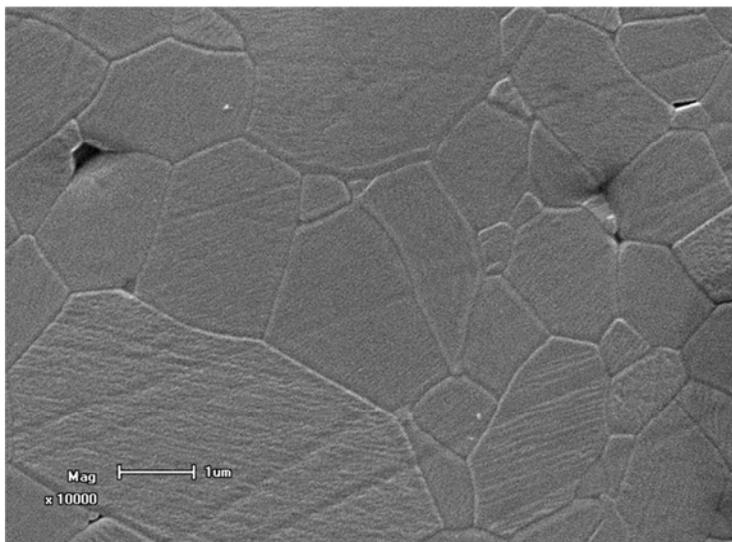


(a)

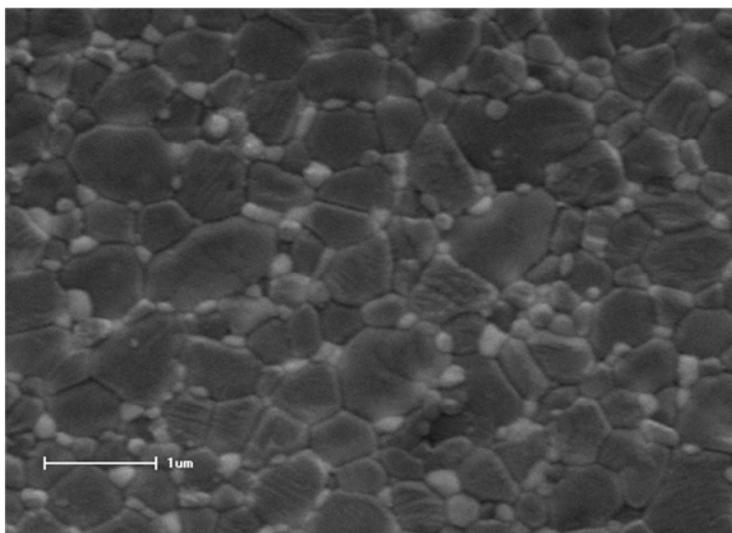


(b)

Figura 4.5 Taxa de retração linear em função da temperatura para (a) alumina e (b) alumina-zircônia, sinterizadas a taxa de aquecimento constante de 15°C/min até a temperatura de 1550°C.



(a)



(b)

Figura 4.6 Micrografia da superfície polida: (a) Alumina e (b) alumina-zircônia sinterizadas a 1500°C por 2 horas.

A figura 4.7 mostra uma micrografia do nanocompósito sinterizado a 1600°C, na qual pode ser observado que os pequenos grãos de zircônia estão localizados nos contornos de grão ou nas junções triplas dos grãos de alumina.

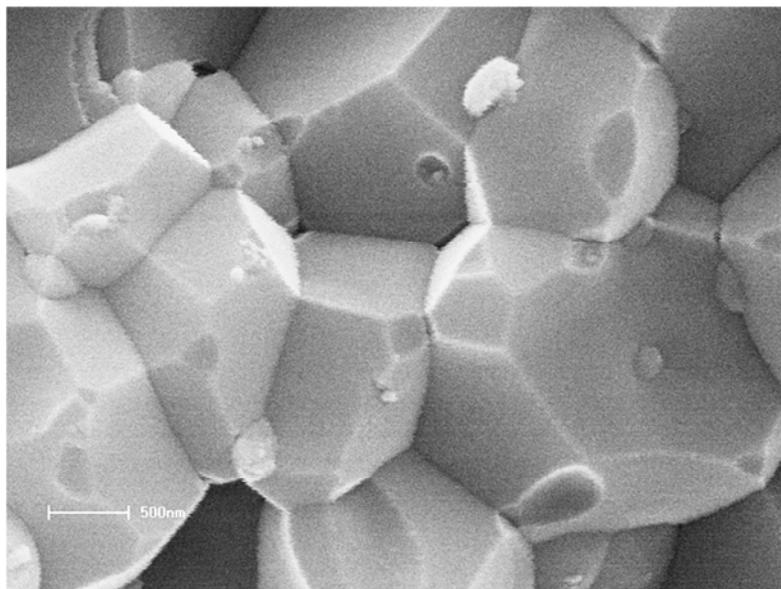


Figura 4.7 Micrografia do nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas.

Baseado na curva de taxa de retração apresentada na figura 4.6 (b) e da sinterização isotérmica convencional apresentada no item 4.1, foram definidas as condições de sinterização em duas etapas proposta por Chen e Yang [15]. De acordo com Chen [59], o sucesso da sinterização em duas-etapas depende das escolhas das temperaturas dos patamares. Ye e Li [19] verificaram que é necessário que os pós nanométricos de alumina atinjam 85% da densidade teórica na primeira etapa de sinterização, para que possam ser totalmente densificados no segundo patamar, enquanto que Bodisova [20] mostrou que a densidade não deve ser menor que 92% da densidade teórica para se atingir a densificação total sem crescimento de grão no segundo patamar para pós sub-micrométricos de alumina. Além disso, de acordo com Chen and Wang [15], temperaturas que garantam densidades relativas entre 75% e 92% da densidade teórica devem ser escolhidas para o primeiro patamar. Pela figura 4.5, pode-se esperar que o ocorra o crescimento de grão em temperaturas acima de 1440°C. Uma vez que as condições das amostras após o primeiro patamar afetam o segundo estágio, o crescimento de grãos resultante do aquecimento no primeiro estágio deve ser evitado [62]. Dessa forma, as temperaturas escolhidas para o primeiro estágio foram de 1460°C e 1500°C.

Para a escolha da temperatura da segunda etapa T_2 , tem sido descrito na literatura [55], que está deve estar numa faixa onde a difusão volumétrica ou a

difusão pelo contorno de grão operam enquanto o movimento do contorno de grão é restrito. Nesse trabalho foram escolhidas as temperaturas de 1350°C e 1460°C para o segundo estágio. A tabela 3.1 do item 3.4.2 apresenta as condições de sinterização em duas etapas. Os tempos de patamares para a segundo estágio utilizados foram de 4 e 8 horas e a taxa de aquecimento foi de 15°C/min.

As condições de sinterização em duas-etapas baseadas na proposta de De Jonghe [13], consistiram do aquecimento a uma temperatura mais baixa seguida do aquecimento a uma temperatura mais alta. Para essas sinterizações, foi considerado que a maximização da densidade com o mínimo crescimento de grão pode ser encontrada com o estreitamento da distribuição de tamanho de grão num estágio de pré-densificação e a densificação final é alcançada na temperatura de máxima taxa de retração [58]. Assim, a partir da figura 4.5, foram definidas: para a primeira etapa, as temperaturas de 1200 e 1300°C e para a segunda etapa a temperatura de 1460°C. Os tempos de patamar para o primeiro estágio foram de 2 e 4 horas.

4.2.1. Sinterização em duas-etapas proposta por Chen e Wang

A tabela 4.2 apresenta os resultados da densidade relativa (%DT), tamanho de grão G (nm) e desvio padrão do tamanho de grão dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizados em duas-etapas de acordo com a proposta de Chen e Wang [15].

Tabela 4.2 Densidade relativa (%DT), tamanho de grão (G) e desvio padrão do tamanho de grão dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizadas em dois estágios de acordo com a proposta de Chen e Wang [15].

Condição	T ₁ (°C)	Tempo de patamar T1	T ₂ (°C)	Tempo de patamar T ₂ (h)	%DT	G (nm)	Desvio padrão
B1	1460	5min	1350	4	94,95%	622,2	141,5
B2	1460	5min	1350	8	97,94%	681,2	157,5
B3	1500	5min	1460	4	97,25%	1044	269,5
B4	1500	5min	1460	8	99,24%	1320	308,2

Observa-se que o aumento no tempo de patamar do segundo estágio, de 4 para 8 horas, promoveu um aumento na densificação e também no tamanho de grão, para as duas condições estudadas. Nas condições B1 e B2, nas quais as temperaturas escolhidas para os etapas foram menores, o tamanho de grão foi menor que para as condições B3 e B4.

Como já discutido, a condição da amostra após o primeiro etapas de sinterização afeta o subsequente segundo estágio e o segundo estágio deve ocorrer numa faixa de temperatura, chamada na literatura [56] de “janela cinética” (“kinetic window”), onde a difusão pelo contorno de grão ou pelo volume ocorre enquanto o movimento do contorno de grão é restrito. Vale ressaltar que a escolha da temperatura do segundo estágio T₂ é muito importante porque o crescimento de grão pode ocorrer quando T₂ é muito alta; em contrapartida se a temperatura for muito baixa, a densificação é diminuída devido a supressão da difusão atômica, o que resulta numa incompleta densificação.

Nesse trabalho foram estudadas duas temperaturas para a primeira etapa (T₁), sendo elas 1460 e 1500°C. A partir dos resultados da sinterização a taxa de aquecimento constante, mostrada na figura 4.5 (dilatometria) pôde-se verificar a evolução da densidade com a temperatura, por meio do cálculo da densidade relativa instantânea. Essa densidade, d_i, foi calculada de acordo com a equação:

$$d_i = \frac{d_v}{d_T \times \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (4.1)$$

Onde: d_v é densidade a verde, e $\Delta L/L_0$ é a retração linear instantânea.

A variação da densidade relativa e da retração linear com a temperatura do nanocompósito é apresentada na figura 4.8. Pela curva de densificação pode-se verificar que a densidade do nanocompósito a 1460°C é de 77%DT e para temperatura de 1500°C é de aproximadamente 83%DT. Esses valores de densidade estão de acordo com a proposta de Chen e Wang [15] que sugerem que a densidade da amostra deve estar entre 75% e 92%DT para que a sinterização em duas-etapas seja efetiva, mas há ainda uma grande discussão na literatura sobre qual a densidade ideal a ser atingida no primeiro estágio, para que processo de sinterização em duas-etapas seja eficiente.

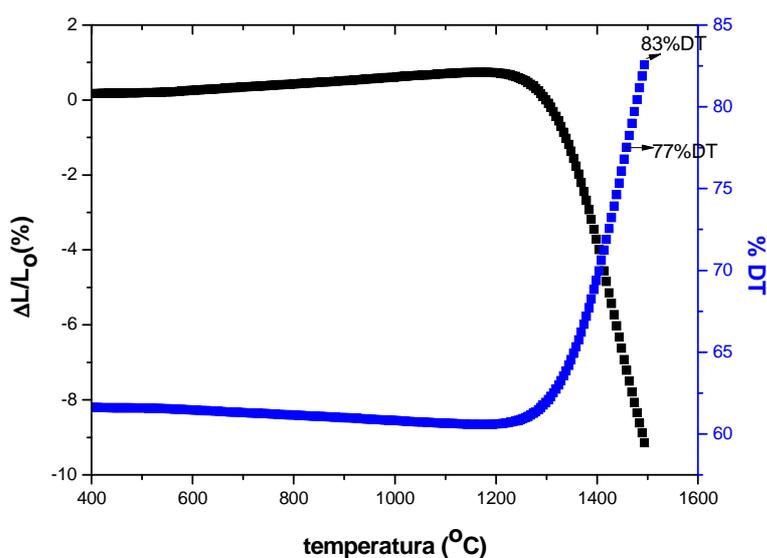
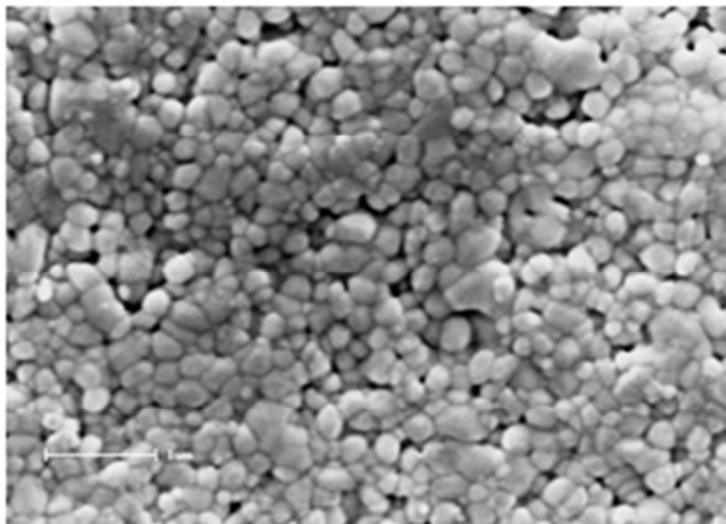


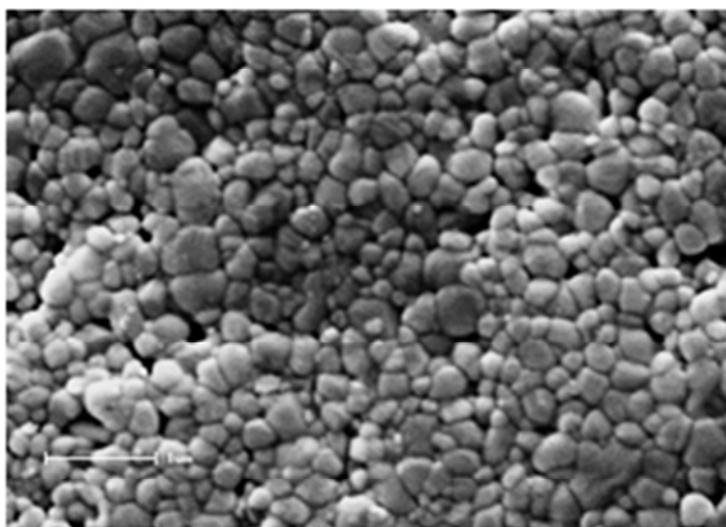
Figura 4.8 Variação da retração linear ($\Delta L/L_0$) e densidade relativa (%DT) dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizados a taxa de aquecimento constante de 15°C/min até a temperatura de 1500°C.

A figura 4.9 (a) e (b) apresenta as micrografias dos nanocompósitos de alumina-zircônia sinterizados com taxa de aquecimento constante, até a temperatura de 1460°C e 1500°C, respectivamente. Observam-se pelas micrografias que não há

uma grande diferença entre as duas microestruturas, sendo que a 1500°C o tamanho de grão mostra-se ligeiramente maior.



(a)



(b)

Figura 4.9 Micrografia dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizados a taxa de aquecimento constante até a temperatura de: (a) 1460°C e (b) 1500°C.

Nesse trabalho, pode-se verificar que a temperatura de 1500°C para a primeira etapa promoveu uma maior densificação que a temperatura de 1460°C, mas, em contrapartida, promoveu um maior crescimento de grão, como mostrado na

figura 4.10. Densidades maiores que certo valor crítico, pode diminuir a densidade de junções triplas e dessa forma, o efeito do mecanismo de arraste da junção tripla, proposta por Chen e Wang [15] para o controle do crescimento de grão é diminuído no segundo estágio de sinterização.

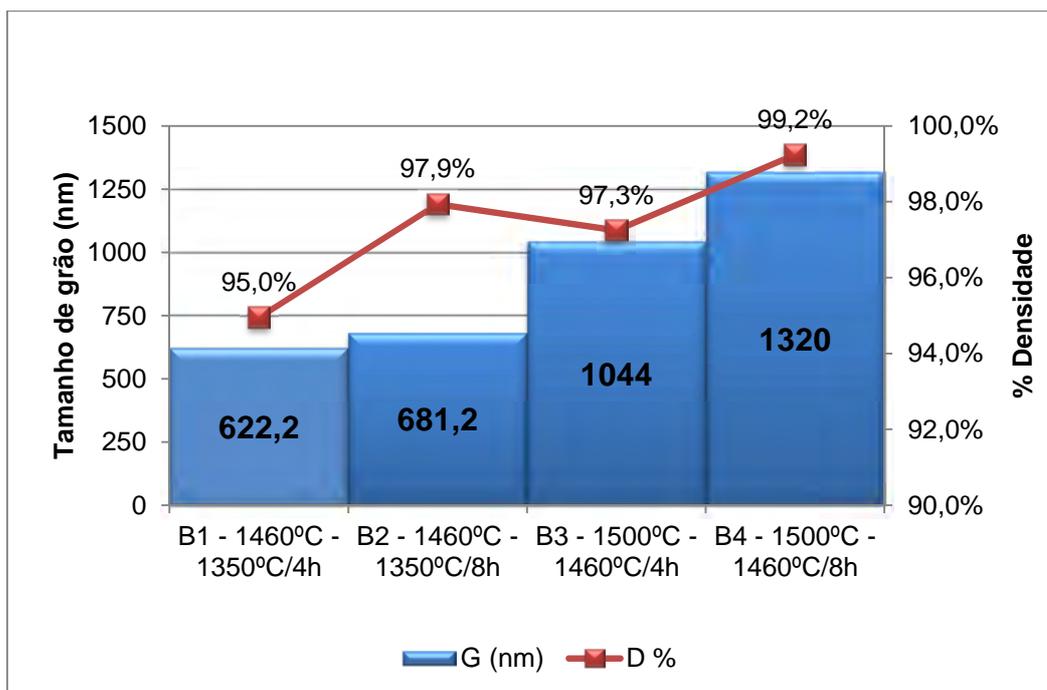


Figura 4.10 Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio dos nanocompósitos sinterizados em duas etapas segundo proposta de Chen e Wang [16].

Com o aumento do tempo de patamar de 4 para 8 horas na segunda etapa de sinterização, pode-se constatar que para as condições de sinterização em duas etapas B1 e B2 ($T_1=1460^{\circ}\text{C}$ e $T_2=1350^{\circ}\text{C}$), o tamanho de grão aumenta aproximadamente 9%, enquanto que para as condições B3 e B4 ($T_1=1500^{\circ}\text{C}$ e $T_2=1460^{\circ}\text{C}$), o tamanho de grão aumenta aproximadamente 27%. Pode-se sugerir então que as condições B1 e B2 foram mais efetivas em controlar o crescimento de grão na segunda etapa de sinterização.

A figura 4.11 mostra os resultados da distribuição de tamanho de grão das amostras sinterizadas nas condições B1 e B2, além da distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos sinterizados a 1600°C por 2 horas e a figura 4.12 mostra

os resultados da distribuição de tamanho de grão das amostras sinterizadas nas condições B3 e B4, juntamente com distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos sinterizados a 1600°C por 2 horas. Essas curvas de distribuição de tamanho de grão confirmam os resultados anteriores que mostram que o tempo de patamar na segunda etapa provoca um maior crescimento de grão nas condições B3 e B4 (figura 4.9), além de tornar a curva de distribuição de tamanho mais larga, quando comparadas às condições B1 e B2 (figura 4.11).

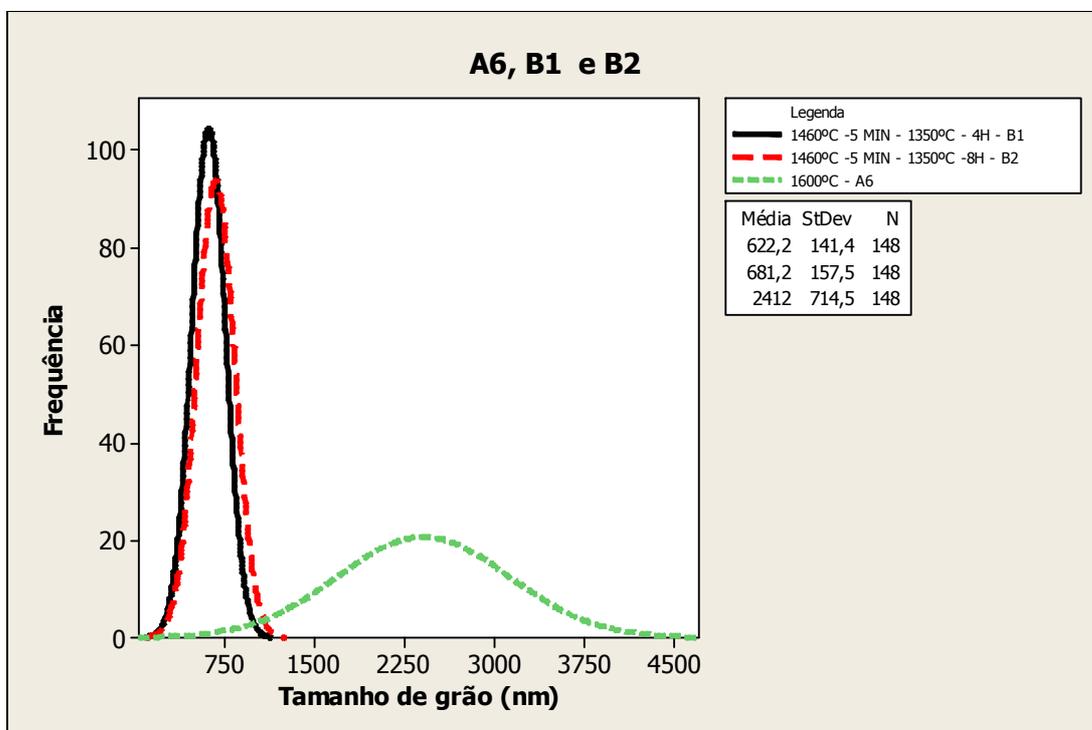


Figura 4.11 Distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos sinterizados nas condições B1 e B2 e sinterizados a 1600°C por 2 horas.

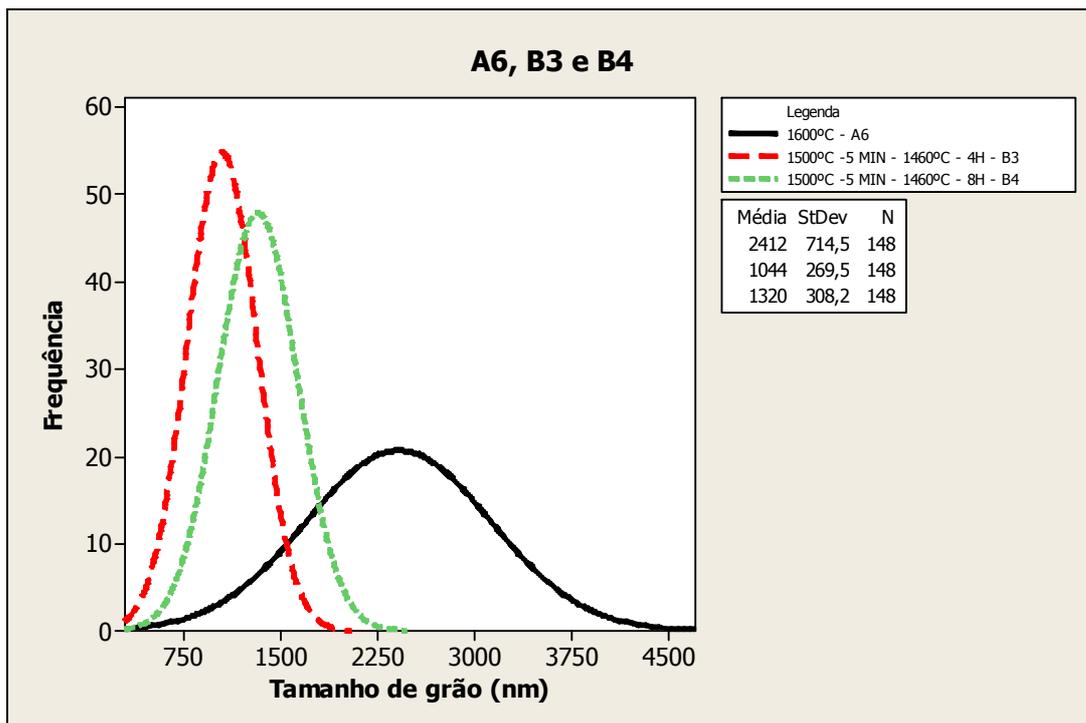


Figura 4.12 Distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos sinterizados nas condições B3 e B4 e sinterizados a 1600°C por 2 horas.

Comparando-se os nanocompósitos sinterizados em duas etapas com um nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas observa-se que todas as condições estudadas nesse trabalho foram eficientes para controlar a microestrutura do nanocompósito. As condições B1, B2, B3 e B4 apresentaram uma redução de tamanho de grão significativa, comparando-se com o nanocompósito sinterizado convencionalmente a 1600°C por 2 horas. O tamanho médio de grão dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente foi de 2412 nm, enquanto para a condição B2, que alcançou o maior tamanho de grão das condições estudadas, foi de 1320 nm, isso representa uma diminuição de aproximadamente 45% no tamanho de grão. Comparando-se com a condição B1 (tamanho médio de grãos de 622,2 nm), condição essa que apresentou o menor tamanho médio de grão das condições estudadas, a redução de tamanho ficou em torno de 74%. A comparação entre as curvas de distribuição de tamanho de todas as condições estudadas e do nanocompósitos sinterizado convencionalmente são apresentadas na figura 4.13. Vale ressaltar que todos os nanocompósitos comparados apresentaram densidades acima de 95%.

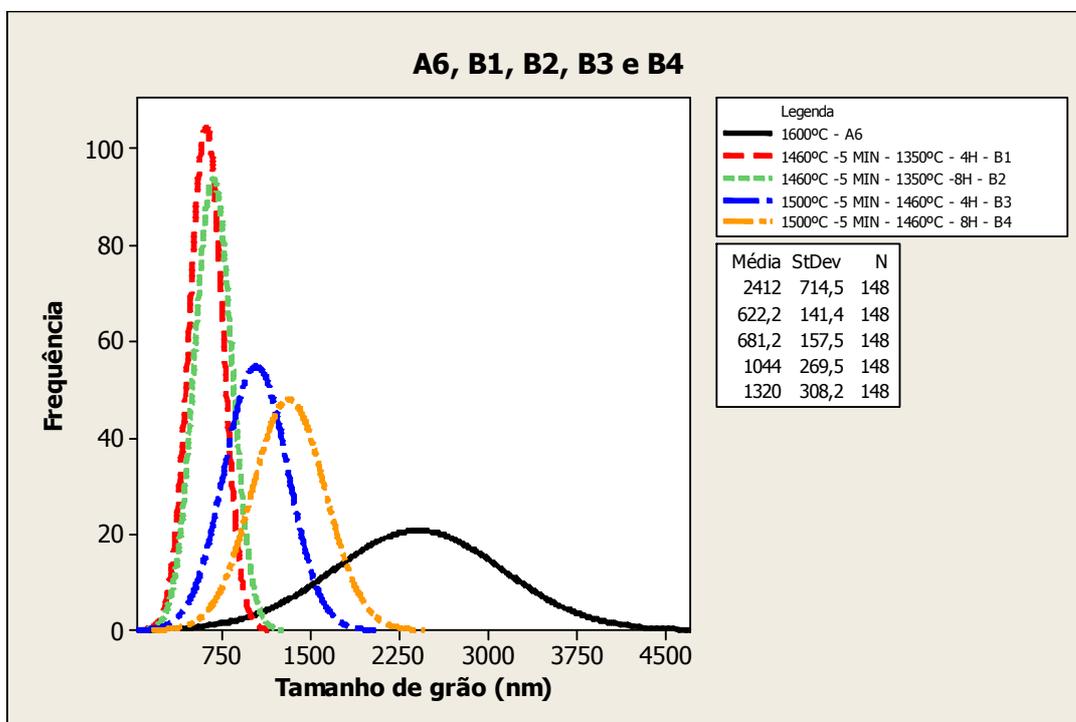
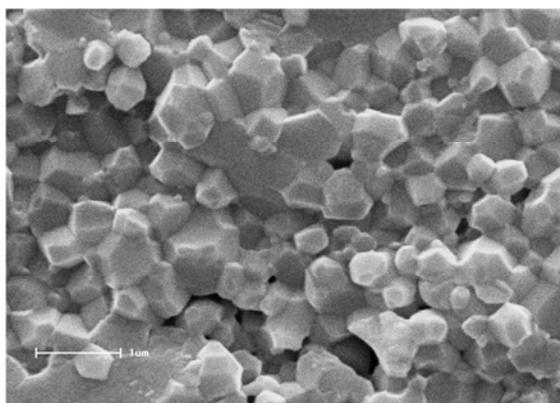
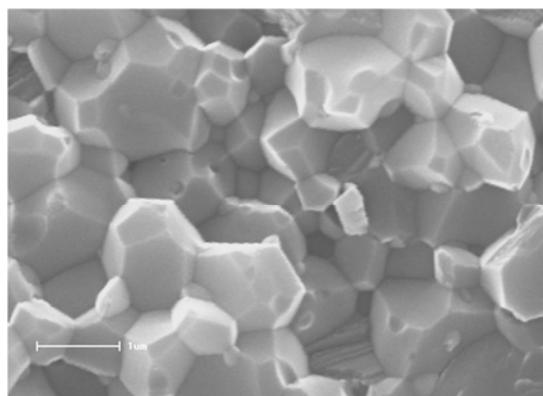


Figura 4.13 Distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos alumina-zircônia nas condições B1, B2, B3, B4 e a 1600°C/2horas.

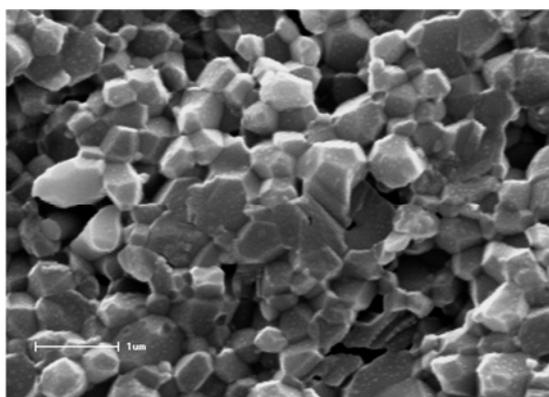
As micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos sinterizados nas condições B1, B2, B3 e B4 e do nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas são apresentadas na figura 4.14.



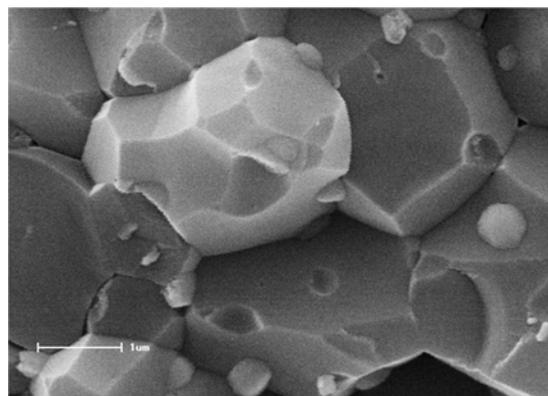
a)



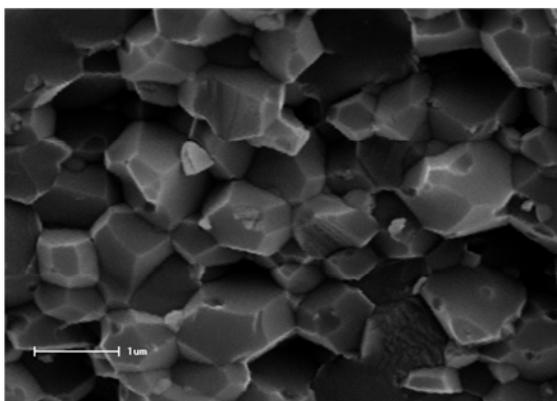
d)



b)



e)



c)

Figura 4.14 Micrografia dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizados nas condições a) B1, b) B2, c) B3, d) B4 e a e) 1600°C/2horas.

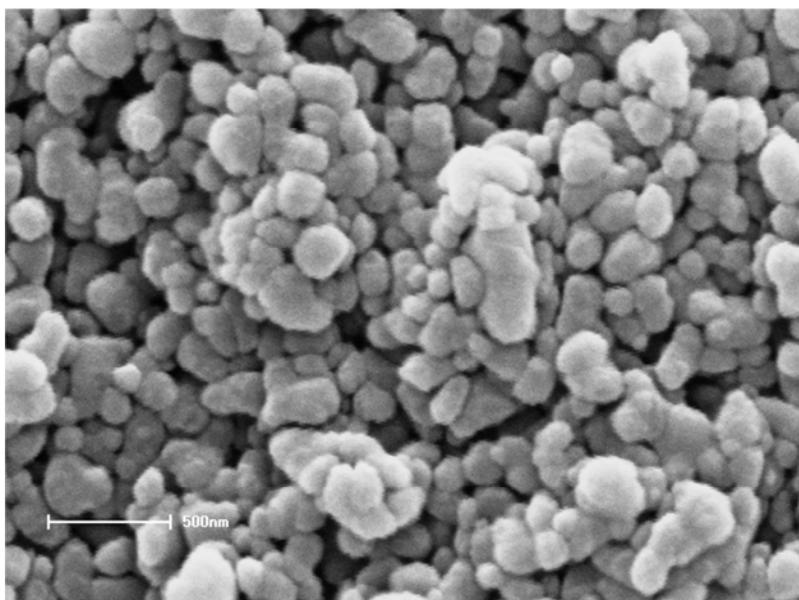
4.2.2 Sinterização em duas-etapas conforme proposto por De Jonghe

Como já descrito no item 4.2.1 a escolha das temperaturas para a sinterização em duas etapas foi feita baseada na curva de taxa de retração em função da temperatura apresentada na figura 4.5. Por essa curva, podem-se definir duas regiões distintas, sendo que a primeira região refere-se à faixa de temperatura antes do início da retração da amostra, que se inicia entre 1100 e 1300°C. Como a retração linear está associada à densificação do material, pode-se afirmar que, para temperaturas menores que 1300°C, os nanocompósitos não iniciaram o seu processo de densificação, ocorrendo apenas um rearranjo, coalescimento das partículas e início da formação dos pontos de contato. A segunda região pode ser definida como aquela em que ocorre retração, que vai de aproximadamente 1300°C até 1550°C. Nessa região a máxima taxa de retração é alcançada na temperatura de 1460°C.

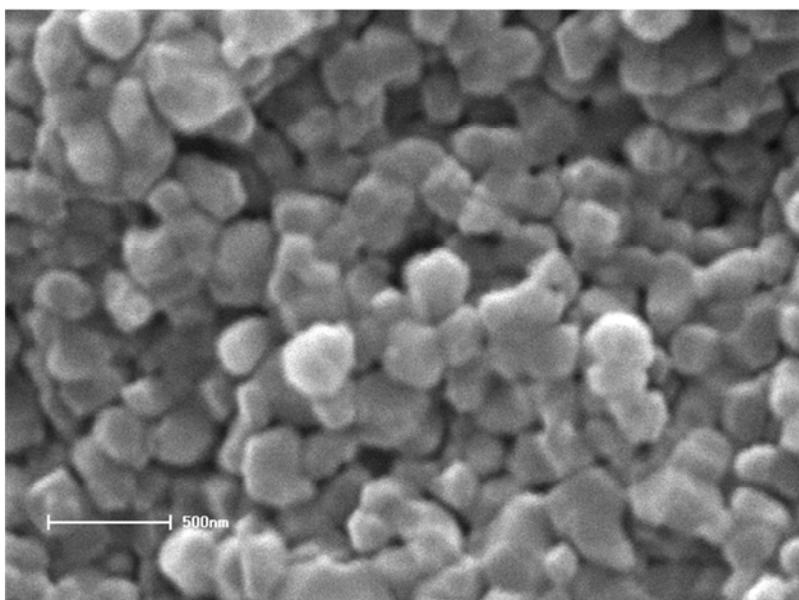
Assim baseados nas suposições acima as temperaturas para a primeira etapa de sinterização foram de 1200°C e 1300°C. As micrografias dos nanocompósitos sinterizados a 1200°C e 1300°C, por 2 horas, são mostrados na figura 4.15 (a) e (b), respectivamente e a tabela 4.3 apresenta os valores de densidade relativa e tamanho de grão dessas amostras.

Tabela 4.3 Densidade relativa (%DT), tamanho de grão médio dos nanocompósitos sinterizados a 1200°C e 1300°C por 2 horas e a verde.

Condição	%DT	G (nm)
1200°C/2horas	60,3	287,1
1300°C/2horas	73,7	323
A verde	58,7	200



(a)



b)

Figura 4.15 Micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos sinterizados por 2 horas nas temperaturas de: (a) 1200°C e (b) 1300°C.

Pode-se observar que, na temperatura de 1200°C, a densidade relativa aumentou muito pouco, uma vez que a densidade a verde dos nanocompósitos medida foi de 58,7%DT. O tamanho de grão também apresentou um pequeno aumento, indo de 200 nm (tamanho médio de partículas segundo dados do

fornece) para 287nm. Já para a temperatura de 1300°C, há um aumento da densidade relativa e também do tamanho de grão. Pelas micrografias apresentadas na figura 4.15, é possível observar que no nanocompósito sinterizado a 1300°C por 2 horas, os grãos são maiores e que já ocorreu uma maior ligação entre as partículas, que apresentam uma mudança na sua forma.

Os resultados de densidade relativa (%DT), tamanho de grão médio (G) e desvio padrão do tamanho de grão para as condições de sinterização em duas etapas proposta por De Jonghe estão apresentadas na tabela 4.4. As densidades relativas alcançadas nas três condições estudadas são bastante próximas e os tamanhos de grãos também. Na tabela 4.4 também é apresentado os resultados para o nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas.

Tabela 4.4 Densidade relativa (%DT), tamanho médio de grão (G) e desvio padrão do tamanho de grão dos nanocompósitos alumina-zircônia sinterizados de acordo com a proposta de De Jonghe [12] e do nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas.

Condição	T ₁ (°C)	Tempo em patamar T ₁ (h)	T ₂ (°C)	Tempo em patamar T ₂ (h)	D (%)	G (nm)	Desvio padrão
C1	1200	2h	1460	2	96,16%	1004	206,7
C2	1200	4h	1460	2	95,62%	1008	225,7
C3	1300	4h	1460	2	95,23%	966,7	211,2
A6	1600	-	-	-	96,4%	2412	714,5

Para as condições C1 e C2, nas quais houve um aumento no tempo de patamar de 2 para 4 horas, observa-se que não houve uma mudança significativa nas densidades alcançadas e no tamanho de grão médio. O mesmo pode ser observado com compara-se as condições C2 e C3 que possuem o mesmo tempo de patamar na primeira etapa, em temperaturas diferentes. A Figura 4.16 apresenta a variação do tamanho grão e da densidade relativa nas três condições estudadas.

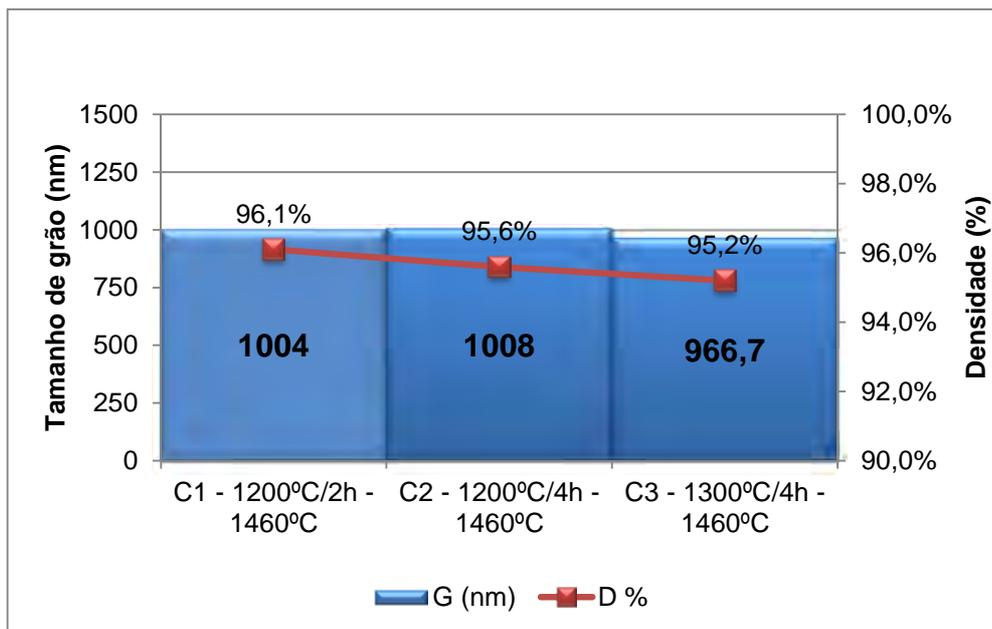


Figura 4.16 Densidade relativa e tamanho de grão para as condições C1, C2 e C3.

Na figura 4.17 é apresentada a distribuição de tamanho de grão para as condições C1, C2 e C3. Pode-se constatar que, além da pouca variação de tamanho de grãos dos nanocompósitos sinterizados sob essas condições, as distribuições de tamanho de grão também são bem similares.

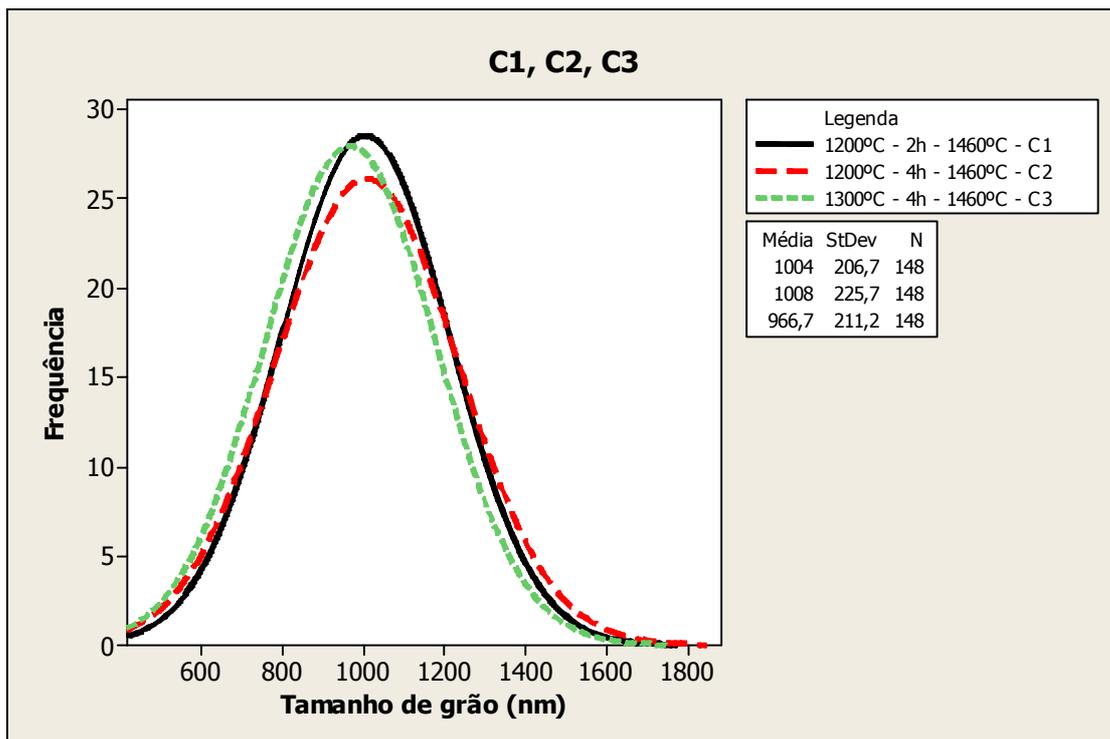


Figura 4.17 Distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos sinterizados nas condições C1, C2 e C3.

Comparando-se os nanocompósitos sinterizados em duas etapas nas condições C1, C2 e C3 com o nanocompósito sinterizado convencionalmente a 1600°C por 2 horas, pode-se observar claramente o efeito da primeira etapa de sinterização na microestrutura do nanocompósito final. O tamanho de grão alcançado na sinterização convencional foi de 2412 nm, enquanto que nas sinterizações em duas etapas, o maior valor alcançado foi de 1008 nm. Isso dá uma redução no tamanho de grão de aproximadamente 58%.

Na figura 4.18, que apresenta a distribuição de tamanho de grão das condições C1, C2 e C3, juntamente com a do nanocompósito sinterizado a 1600°C por 2 horas, é possível observar que a distribuição de tamanho de grãos nas sinterizações em duas etapas (C1, C2 e C3) também são muito mais estreitas que a da sinterização convencional, o que confere ao material uma microestrutura muito mais homogênea.

As micrografias dos nanocompósitos sinterizados nas condições C1, C2 e C3 e sinterizado convencionalmente a 1600°C por 2 horas são apresentadas na figura 4.19.

Por esses resultados observa-se que, a primeira etapa de sinterização numa temperatura em que ocorre pouca densificação e crescimento grão foi eficiente em controlar o processo de crescimento de grãos. O objetivo dessa primeira etapa é promover apenas um processo de coalescimento das partículas, a partir da eliminação das partículas mais finas, pelo processo conhecido como “ripening de Osvald”.

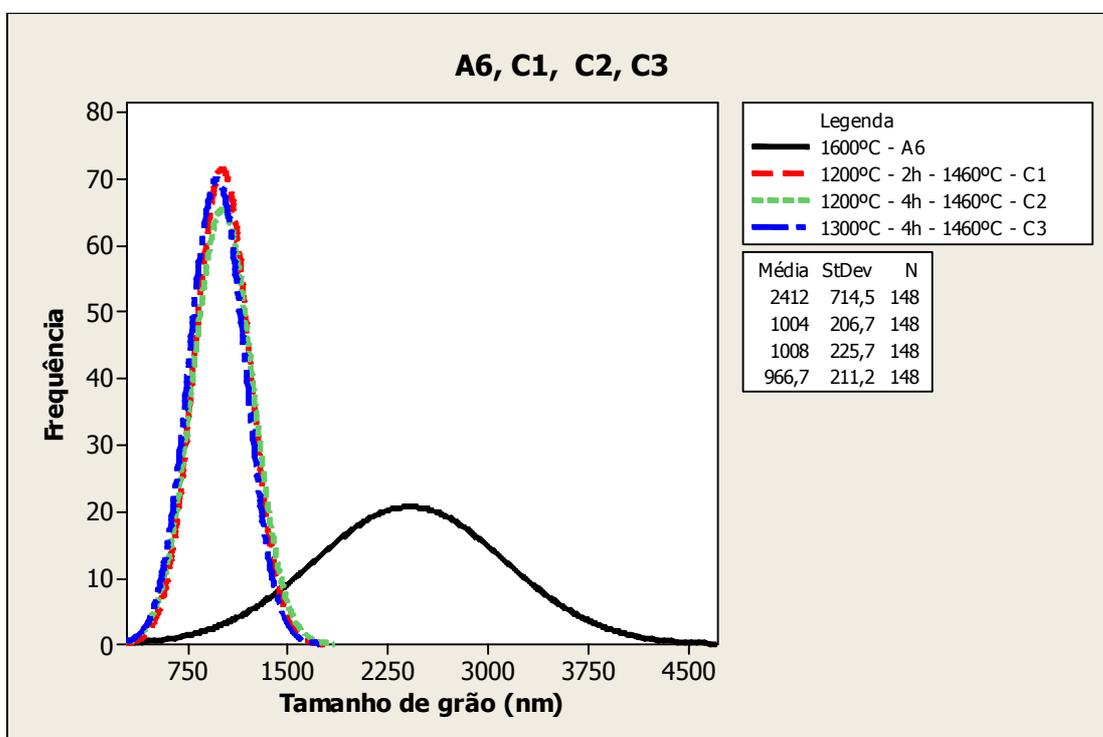


Figura 4.18 Distribuição de tamanho de grão para os nanocompósitos sinterizados nas condições C1, C2 e C3 e sinterizado a 1600°C por 2 horas.

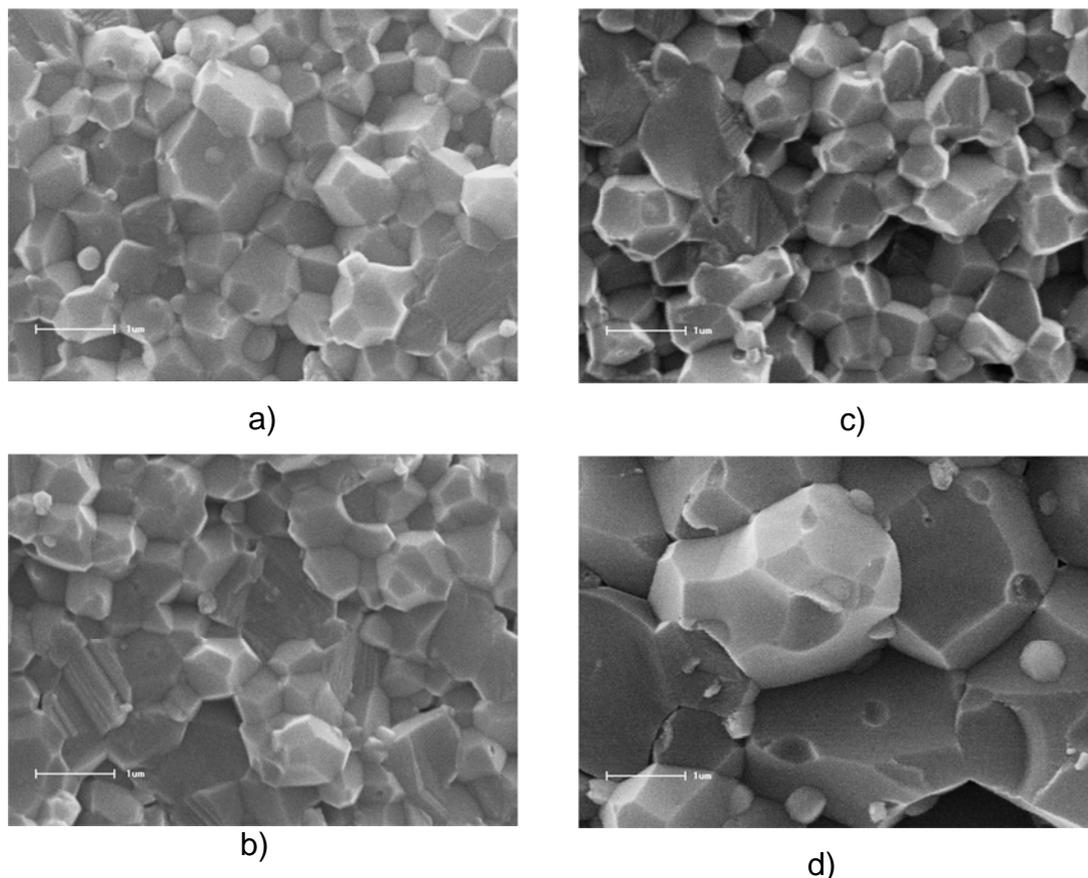


Figura 4.19 Micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos sinterizados: (a) condição C1; (b) condição C2; (c) condição C3 e (d) a 1600°C por 2 horas.

De Jonghe e colaboradores [12, 13] estudaram a sinterização em duas etapas de uma alumina comercial de alta pureza. Na primeira etapa a amostra foi aquecida a 800°C e foi feito um patamar de 50 horas a essa temperatura, na segunda etapa, a temperatura foi elevada a 1450°C, sendo essa a temperatura máxima de sinterização. Os resultados indicaram que o tratamento térmico a baixas temperaturas promoveu a homogeneização dos tamanhos de grãos verificando-se que, para uma mesma densidade, a quantidade de poros fechados tornou-se menor. Com isso, foi possível a obtenção de corpos com maior densidade final, menor tamanho médio de grãos e distribuição de tamanho de grãos mais estreita. A semelhança entre esses resultados e os descritos no presente trabalho indicam que os processos de transformação ocorridos nos dois trabalhos são semelhantes. A diferença entre esses dois estudos está na escolha das temperaturas para as duas

etapas. Neste trabalho, a temperatura foi acelerada a uma temperatura mais elevada, enquanto o crescimento de grãos na etapa final de sinterização foi menor.

Segundo Lin e DeJonghe [13], na sinterização em duas-etapas ocorre um retardamento do início da densificação devido à eliminação das partículas mais finas (e dos poros menores associados a elas) durante a primeira etapa. A densificação local, que está associada às partículas mais finas, presentes nas amostras sinterizadas não submetidas ao primeiro patamar, é significativamente reduzida nas amostras submetidas a esse patamar. Assim, a eliminação das partículas mais finas, devido ao primeiro patamar, reduz a densificação diferencial e a formação de regiões mais densas nos estágios iniciais de sinterização, diminuindo as flutuações de densidades no corpo cerâmico e obtendo uma microestrutura final mais homogênea.

Comparando-se as condições de sinterização em duas-etapas proposta por DeJonghe [12] e Chen e Wang [15], com o nanocompósito sinterizado convencionalmente a 1600°C por 2 horas, pode-se afirmar que as duas são efetivas para controlar a microestrutura dos nanocompósitos. Nas condições estudadas nesse trabalho, pode-se verificar que as condições de sinterização B1 e B2 foram as mais efetivas para o controle do crescimento de grão, o que sugere que essas condições foram as mais próximas das condições descritas por Chen e Wang como ideais para que a sinterização em duas-etapas seja eficiente.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos e das discussões apresentadas no presente trabalho, pode-se concluir que:

- As inclusões nanométricas de zircônia são eficientes em controlar o crescimento de grãos, por meio do efeito do ancoramento dos contornos de grãos.
- Nas sinterizações em duas etapas feitas de acordo com a proposta de De Jonghe:
 - O efeito da homogeneização da microestrutura a baixa temperatura e a sinterização na temperatura de máxima taxa de retração foram efetivas para se obter uma microestrutura homogênea e com tamanho de grão controlado.
 - Todas as condições estudadas apresentaram resultados similares de tamanho de grão e densificação.
- Nas sinterizações em duas etapas de Chen e Wang:
 - As temperaturas estudadas ($T_1=1460^\circ\text{C}$ e $T_2=1350^\circ\text{C}$), que apresentaram tamanho médio de grão na faixa de 660 nm e densidades maiores que 95%, indicando que as essas condições se aproximam das condições propostas por Chen para uma sinterização em duas-etapas efetiva.
 - Nas condições B3 e B4 ($T_1=1500^\circ\text{C}$ e $T_2=1460^\circ\text{C}$), o tempo de patamar em T_2 causou um crescimento de grão mais acentuado, o que indica que a temperatura escolhida para o primeiro patamar foi alta, pois não permitiu que o crescimento de grão fosse evitado na segunda etapa.
- Todas as condições de sinterização em duas-etapas estudadas nesse trabalho foram efetivas em controlar o crescimento de grão do nanocompósito alumina-zircônia estudado, comparando-se com a sinterização convencional.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar outras condições de sinterização em duas-etapas de acordo com a proposta de Chen, variando-se as temperatura T_1 e T_2 e o tempo de patamar em T_2 .

Utilizar tempos maiores no patamar de baixa temperatura para intensificar a homogeneização do material na sinterização em duas etapas proposta por De Jonghe.

Verificar o efeito da sinterização em duas etapas com o aumento da quantidade de inclusões de zircônia.

7 REFERÊNCIAS

- 1 BROOK, R., J., Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical Properties. **Proc. Br. Ceram. Soc.**, v. 32, p. 7-24, 1982.
- 2 RICE, R. W. Review ceramic tensile strenght-grain size relations: grain size, slopes, and branch intersections. **J. Mater. Sci.** v. 32, p. 1673-1692, 1997.
- 3 KOO, J. B. HONG, K. J. PARK, J. S. SHIN, D. C. Effect of grain soze on transmittance and mechanical strength of sinterd alumina. **Mat. Sci. Eng. A.** v. 374, p. 191-195, 2004.
- 4 ROY, R. S.; GUCHHAIT, H. CHANDA, A. BASU, D. MITRA, M. K. Improved slinding wear-resistance of alumina with sub-micro grain size: a comparison with coarser grained material. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 27, p. 4737-4743, 2007.
- 5 HAHN, H. LOGAS, J. AVERBACK, R. S. Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO₂ . **J. Mater. Res.** v. 5, n. 3, p. 609-614, 1990.
- 6 KANTERS, J. EISELE, U. RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta Mater.** v. 48, p. 1239-1246, 2000.
- 7 WEIBEL, A. BOUCHET, R. DENOYEL, R. KNAUTH, P. Hot pressing of nanocrystalline TiO₂ (anatase) ceramics with controlled microstructure. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 27, p. 2641-2646, 2007.
- 8 HE, Z. MA, J. Grain growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics. **Materials Letters**, v.44, p. 14-18, 2000.
- 9 CHAKRAVARTY, D. BYSAKH, S. MURALEEDHARAN, K. RAO, T. N. SUNDARESAN, R. Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 91, p. 203-208, 2008.
- 10 GAO, L. HONG, J. S. MIYAMOTO, H. TORRE, D. D. L., Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, n.12, 2000.
- 11 ZHOU, Y. HIRAO, K. YAMAUCHI, Y. KANZAKI, S. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina, **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 24, n.12, p. 3465-3470, 2004.

-
- 12 CHU, M-Y. De JONGHE, L.C. LIN, M.K.F. LIN, F.J.T. Precoarsing to improve microstructure and sintering of powder compacts, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 74, p. 2902-2911, 1991.
- 13 LIN, F. J. T. De JONGHE, L.C. Microstructure refinement of sintered alumina by two-step sintering technique, **J. Am. Ceram. Soc.** v 80, p. 2269-2277, 1997.
- 14 KIM, B-N. KISKI, T., Strengthening mechanism of alumina ceramics prepared by precoarsening treatments, **Mat. Sci. Eng.** v. A215, p.18-25, 1996.
- 15 CHEN, I-W. WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, **Nature**, v. 404, p.168-171, 2000.
- 16 WANG, X-H. CHEN, P-L. CHEN, I-W Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, $\text{I.Y}_2\text{O}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 89, p. 431-437, 2006.
- 17 MAZAHERI, M; HESABI, Z. R. SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scr. Mat.**, v.59, p.139-142, 2008.
- 18 TARTAJ, J. TARTAJ, P. Two-stage sintering of nanosize pure zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.** v.92, p.103-106, 2009.
- 19 LI, J. YE, Y. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering. **J. Am. Ceram. Soc.** v.89, p.139-143, 2006.
- 20 BODISOVA, K. SAJGALIK, P. GALUSEK, D. SVANCARE, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **J. Am. Ceram. Soc.** v.90, p.330-332, 2007.
- 21 BROOK, R. J. MACKENZIE, R. A. D. "Nanocomposite Materials" **Composite Materials**, p.27-30, 1993.
- 22 NIIHARA, K. "New Design Concept of Structural Ceramics – Ceramic Nanocomposites". **Memorial Issue of the Ceram. Soc. Jpn.** v. 99, p.974-983, 1991.
- 23 NOVIKOV, V. K. Grain growth controlled by mobile particles on grain boundaries. **Scr. Mat.** V.55, p.243-246, 2006
- 24 GREER, A. L. Nanostructure materials – from fundamentals to applications **Mat. Sci. Forum** , v. 269-272, p. 3 -10 , 1998.
- 25 BORSA, C. E. TODD, R. I. BROOK, R. J. Nanocompósitos cerâmicos. **Cerâmica.** v. 42, n. 278, p. 837-840, 1996.

-
- 26 MACA, K. POUCHLY, V. ZALUD, P. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures, **J. Eur Ceram Soc.** v.30, p.583-589, 2010.
- 27 SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline **Materials Int. Mat. Reviews**, v. 40, n. 2, p. 41-64, 1995.
- 28 GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: retrospective and perspective nanostructured material. v. 6, p. 03-14, 1995.
- 29 TRUNEC, M. MACA, K. Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 90, p. 2735-2740, 2007.
- 30 AVERBACK, R. S. HÖFLER, H. J. HAHN, H. LOGAS, J. C. Sintering and Grain Growth in Nanocrystalline Ceramics. **Nano Mat.** v. 1, p.173-178, 1992.
- 31 SRDIE, V. V. WINTERER, M. HAHN, H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina prepared by chemical vapor synthesis. **J. Am. Ceram. Soc.** v.83, p. 1853-1860, 2000.
- 32 STERNITZKE, M. Review: Structural Ceramic Nanocomposite. **J. Europ. Ceram. Soc.** v. 17, p.1061-1082, 1997.
- 33 TROMBINI, V. et al. Spark plasma sintering (SPS) de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. **Cerâmica**, v. 53, p. 62-67, 2007.
- 34 PIERRI, J. J. MAESTRELLI, S. C. PALLONE, E. M. J. A. TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**. v. 51, p. 08-12, 2005.
- 35 GERMAN, R. M. Sintering: Theory and Practice. Ed. John Wiley e Sons, New York, 1996.
- 36 TRUMMLER, F. THOMMA, W. The Sintering Process. **Met. Reviews**, v. 115, p. 68-108, 1976.
- 37 CHINELATTO, A. S. A. Sinterização de Pós Ultra Finos de Alumina para Obtenção de Cerâmicas Densas e com Pequenos Tamanhos de Grãos, 2002. 224 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 38 SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification **Pow. Met. Int.**, v. 21, n. 3, p.16-21, 1989.
- 39 CHIANG, Y. M. BIRDINE, III, D. KINGERY, W. D. Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, Ed. John Wiley e Sons, New York, 1997.

40 KINGERY, W. D, BOWEN , H. K. UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics Ed. John Wiley & Sons, 2nd edition, 1976.

41 HEUER, A. H. "The role of MgO in the sintering of alumina", **J. Am. Ceram. Soc.** v. 62, n. 5-6, p.317-18, 1979.

42 KRELL, A. BLANK, P. Grain size dependence of hardness in dense submicrometer grain size. **J. am. Ceram. Soc.** v. 90, p. 330-332, 2007.

43 CALLISTER, Jr. W.D. - Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução, LTC Ed. 5^a Ed., Rio de Janeiro, 2002.

44 BURKE, J. E. Sintering and microstructure control Chemical and mechanical behavior of inorganic material, ed. By Searcy, A. W.; Ragone, D. V. and Colombo, V., Wiley- Interscience, 1970.

45 HE, Z. MA, J. densification and grain growth during interface reaction controlled sintering of alumina ceramics, **Ceram. Inter.** p. 261-264, 2001.

46 LANCE, D. VALDIVIESO, F. GOEURLOT, P. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. **Journal of the European society.** v. 24, p. 2749-2761, 2004.

47 PARENTE, P. ORTEGA, Y. SAVOINI, B. MONGE. M.A. TUCCI, A. ESPOSITO, L. SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Microstructural characterization of alumina-zirconia layered ceramic using pósitron annihilation spectroscopy. **Act. Mat.** v. 58, p. 3014-3021, 2010.

48 SADRE, O. LANGE, F. E. Effect of inclusions on densification: I, Microstructural development in an Al₂O₃ Matrix Containing a high volume fraction of ZrO₂ inclusions, **J. Am. Ceram. Soc.**, 75, p. 519-24, 1992.

49 SKROWVANEK, S. D. BRADT, R. C. Microhardness of a grain-size Al₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 62, p. 215-216, 1979.

50 KRELL, A. BLANK, P. The influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometer alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 78, p. 1189-1200, 1996.

51 TRUNEC, M. CHLUP, P. Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure. **Scripta Mater.** v. 61, p. 56-59, 2009.

52 MUCHTAR, A. LIM, L. C. Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina. **Acta Mater.** v. 46, p. 1683-1690, 1998.

53 KUO, C. H. WANG, C. J. LEE, H. M. HUANG, C. Y. Effects of deagglomeration and zirconia wear debris on sintering behavior of α -alumina powder. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.** v. 7, p. 856-867, 2010.

54 WANG, C. J., HUNANG, C. Y. WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics, **Ceram. Inter.** v. 35, p. 1467-1472, 2009.

55 MAZAHERI, M. ZAHEDI, A. M. HAGHIGHATZADEH, M. SADRNEZHAAD, S. K. Sintering of titania nanoceramic: densification and grain growth, **Cer. Inter.** v.35, p. 685-691, 2009.

56 RAGULYA, A.V. SKOROKHOD, V.V. Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder *Nano. Mat.*, v. 5, p.835-43, 1995.

57 HARMER, M.P.; BROOK, R.J. Fast firing microstructural benefits **J. Br. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 147-48, 1981.

58 LIN, F. DeJONGHE, L.C. Initial Coarsening and microstructural evolution of fast-fired and MgO-doped alumina **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 2891-2896, 1997.

59 CHEN, P-L. CHEN, I-W. Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 3129-3141, 1996.

60 CHEN, P-L. CHEN, I-W. Sintering of fine oxide powders: II, sintering mechanism **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 637-645, 1997.

61 CHINELATTO, A. S. A. PALLONE, E. M. J. A. TROMBINI, V. TOMASI, R. Influence of the heating curve control on sintering of the ultra fine alumina powders obtained by high-energy milling. **Cer. International** v. 34, p. 2121–2127, 2008.

62 WANG, X-H. DENG, X-Y. BAI, H-I. ZHOU, H. QU, W-G. LI, L.T. CHEN, I-W Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II. BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 438-443, 2006.

63 MAZAHERI, M. SIMCHI, A. GOLESTANI-FARDI, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-steps sintering **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 2933-2939, 2008.

64 LI, Z. LI, Z. ZHANG, A. ZHU, Y. Two-step sintering behavior of sol-gel derived nanocrystalline corundum abrasive with MgO-CaO-SiO₂ additions. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v. 48, p. 283-288, 2008.

65 HESABI, Z. R. HAGHIGHATZADEH, M. MAZAHERI, M. GALUSEK, D. SADRNEZHAAD, S.K. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method, **J. Euro. Ceram. Soc.** v. 29, p 1371-1377, 2009.

66 ZHOU, Y. ERB, U. AUST, K. T. PALUMBO, G. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and young modulus in nanostructured Ni-P, **Scr. Mater.** v.48, p. 825-830, 2003.

67 CZUBAYKO, U. SURSAEVA, V.G. GOTTSTEIN, G. SHVINDLERMAN, L. S. Influence of triple junctions on grain boundary motion, **Act. Mater.** v. 46, p. 5863-5871, 1998.

68 HESABI, Z. R.; HAGHIGHATZADEH, M.; MAZAHERI, M.; GALUSEK, D.; SADRNEZHAAD, S. K. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 1371, 1377, 2009.

69 TROMBINI, V. PALLONE, E. M. J. A. ANSELMI-TAMBURINI, U. MUNIR, Z.A. TOMASI R. Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO₂ inclusions densified by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering**, A 501, p. 26–29, 2009.

70 RAGULYA, A.V.; SKOROKHOD, V.V. Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder. **Nano. Mat.** v. 5, p.835-43, 1995.

71 HARMER, M.P. ROBERTS, E.W. BROOK, R.J. Rapid sintering of pure and doped α -Al₂O₃. **J. Br. Ceram. Soc.** v. 78, p.22-25, 1979.

72 DIAS F. C. Uso do software Image J para analise quantitativa de microestruturas de materiais. **INPE. São José dos Campos.** 2008.

73 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 112(2004 e2): standard test methods for determining average grain. West Conshohocken, United States, 26p, 2004.

74 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 1382(2004): standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. West Conshohocken, United States, 22p, 2004.

75 ECHEBERRIA, J. TARAZONA, J. HE, J. Y. BUTLER, T. CASTRO, F. Sinter-HIP of α -Alumina powders with sub-micro grain sizes. **J. Euro. Ceram.Soc.** V. 22, p. 1801-1809, 2002.

76 SKANDAN, G. HAHN, M. RODDY, M. CANNON, W. R. Ultrafine-grain dense monoclinic and tetragonal zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 77, p. 1706-1710, 1994.

77 BROOK, R. J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior Mechanical Properties. **Proc. Br. Ceram. Soc.** v. 32. p. 7-24. 1982.

78 SIGMUND, W. M. BELL, N. S. BERGSTROM, L. Novel powder processing methods for advanced ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 83. n.7. p. 1557-1574. 2000.

79 LIM, L.C. WONG, P. M. MA, J. Colloidal processing of sub-micron alumina powder compacts. **J. Mat. Proc. Tec.** v. 67, p. 137-142, 1997.

80 MALOW, T. R. KOCH, C. C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. **Acta. Mater.** v. 45, n. 5, p. 2177-2186, 1997.