**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

ALEXANDRE ALVARENGA PALMEIRA

*Estudo comparativo da sinterização de pós
nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal
estabilizado com Y_2O_3*

Lorena – SP

2012

ALEXANDRE ALVARENGA PALMEIRA

*Estudo comparativo da sinterização de pós
nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal
estabilizado com Y_2O_3*

**Tese de doutorado apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Doutor em
Ciências na área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.**

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Junho / 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
**Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL**

Palmeira, Alexandre Alvarenga

Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3 ; orientador Claudinei dos Santos. - ed. reimpr., corr. - Lorena, 2012.

165 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. $ZrO_2(Y_2O_3)$ 2. Sinterização 3. Nanoestruturas
4. Caracterização microestrutural I. Título.

CDU 666.3

Dedico esta Tese a Deus, meu senhor e salvador. A minha Esposa e Filho, pelo carinho atenção e compreensão nos momentos mais difíceis, e que são as fontes de todo meu amor e razão do meu viver e lutar. A meus Pais, meus eternos amigos e companheiros desde o meu nascimento, a quem devo o que sou, e quem me ensinou a viver a amar. A minhas irmãs, cunhado e sobrinhos pelo amor que me tem dispensado. Ao meu orientador, que sempre foi mais que um orientador...

*Lembra-te destas coisas, ó Jaco, ó Israel,
porquanto és meu servo! Eu te formei, tu és
meu servo, ó Israel; não me esquecerei de ti.
Isaiás 44:21*

AGRADECIMENTOS

À Deus, o autor e consumidor de todas as coisas, a Ele toda honra e toda glória.

Ao meu orientador, Professor Doutor Claudinei dos Santos pela grande amizade, compreensão e dedicação na orientação do presente trabalho.

Ao Prof Doutor Marcelo José Bondioli pela realização das análises de dilatométrica, que tanto contribuem para este trabalho.

Ao LOM (EEL-USP), por viabilizar o desenvolvimento desse trabalho, juntamente com seus os Professores que contribuíram para minha formação e à todos funcionários, pela grande dedicação, sem o qual este trabalho não seria possível de se realizar.

À minha família, em especial minha esposa, meu filho e meus pais pela paciência nas horas de abandono frente a dedicação ao trabalho, mas principalmente constante incentivo.

RESUMO

PALMEIRA, A. P. **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3** . 2012. 165p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena. 2012

Neste trabalho, foi estudada a sinterização de Nanoestruturas de zircônia estabilizada com ítria, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Pós de $\text{ZrO}_2\text{-3\%mol de Y}_2\text{O}_3$ com tamanhos nanométricos e área superficial específica de $16,2 \text{ m}^2/\text{g}$, foram compactados uniaxialmente em pressões variando entre $12,3\text{MPa}$ e $73,5\text{MPa}$. Nestas pressões, as amostras compactadas atingiram densidade à verde entre 33% e 44,3%. Os compactos foram sinterizados por dilatometria de 1.250°C até 1.400°C e os resultados indicaram que a temperatura de início de densificação está próxima a 1.000°C , independente da pressão de compactação aplicada. Temperaturas da ordem de 1.400°C são necessárias para a densificação total do compacto. Comparativamente pós microestruturados de $\text{ZrO}_2\text{-3\%mol Y}_2\text{O}_3$ (área superficial de $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$), foram compactados a $73,5\text{MPa}$ e alcançou densidade a verde de 44,2%. Este material apresentou início da retração próximo a 1.200°C , sugerindo que o uso de pós nanoestruturados reduziu a temperatura de sinterização em 200°C . A sinterização convencional dos pós nanoestruturado foi realizada em temperaturas entre 1.250°C e 1.400°C , com patamares entre 2 e 16h. Os pós microestruturados foram submetidos à sinterização em temperaturas de até 1.600°C , com os mesmos patamares. Os resultados indicaram que em todas as condições de sinterização e indiferentemente do pó utilizado, apenas a fase ZrO_2 tetragonal foi encontrada. Além disso, a densidade relativa (DR) dos nanopós variou entre 92% (1.250°C-0h) e superior a 99% (acima de 1.350°C-4h). Análises microestruturais indicaram a presença de grãos refinados com tamanho médio de $0,18\mu\text{m}$ (DR=92%,) para nanopós sinterizados a 1.250°C-0h , e tamanho médio de $0,95\mu\text{m}$ (DR=100%, 1.400°C-16h). Os pós micrométricos apresentaram tamanho de grão médio de $0,39\mu\text{m}$ (DR=98,8%) para cerâmicas sinterizadas a 1.530°C-0h e tamanho de grão médio de $1,84\mu\text{m}$ (DR=100%) para cerâmicas sinterizadas a 1.600°C-0h . Os expoentes de crescimento de grão calculados foram da ordem de 2,8 e 2,3 para nanopartículas e micropartículas, respectivamente, indicando que mecanismo de difusão pelos contornos de grão foi preponderante nos materiais estudados. Os valores de energia de ativação para o crescimento de grão calculados foram de $141,3\text{kJ/mol}$ e $244,7\text{kJ/mol}$, respectivamente, indicando que os pós micrométricos necessitam de maior consumo energético para promover o crescimento de grão. Os resultados são discutidos em função de associar os fenômenos de densificação e crescimento de grão com o tamanho das partículas utilizadas.

Palavras-chave: $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Sinterização. Nanoestruturas, Caracterização microestrutural.

ABSTRACT

PALMEIRA, A. P. **Comparative study of the sintering of nanostructured and microstructured post tetragonal ZrO_2 stabilized with Y_2O_3** . 2012. 165p. Thesis (Doctoral in Sciences) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena. 2012

We studied the sintering of nanoparticles of yttria stabilized zirconia, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Powders of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 3 mol% with nanometric sizes and specific surface area of $16.2 \text{ m}^2/\text{g}$, were uniaxially compacted at pressures ranging between 12.3 MPa and 73.5 MPa. Such pressures, the compressed samples reached the green density between 33% and 44.3%. The compacts were sintered by dilatometry up to 1.400°C and the results indicated that the onset temperature of densification is next to 1.000°C , regardless of the compaction pressure applied. Temperatures of 1.400°C are required to complete the densification of the compact. Compared microparticulate powders of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 3 mol% (specific surface area of $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$) were compressed to 73.5 MPa and green density reached 44.2%. This material exhibited the beginning of the next retraction 1.200°C , suggesting that the use of powder nanoparticulados reduced sintering temperature of 200°C . The conventional sintering of nanoparticle powders was undertaken at temperatures between 1.400°C and 1.250°C , with levels between 2 and 16h. The microparticulate powders were subjected to sintering at temperatures up to 1.600°C with the same levels. The results indicated that under all conditions, and sintering the powder used interchangeably, only tetragonal ZrO_2 phase was found. Furthermore, the relative density (RD) of nanoparticles ranged from 92% (1.250°C -0h) and greater than 99% (above 1.350°C -4h). Microstructural analysis indicated the presence of refined grains with average size of $0.18 \mu\text{m}$ (DR = 92%) for nanoparticles sintered at 1.250°C -0h, and average size of $0.95 \mu\text{m}$ (DR = 100%, 1.400°C -16h). The powders were micron average grain size of $0.39 \mu\text{m}$ (DR = 98.8%) to the sintered ceramic 1.530°C -0h and the average grain size of $1.84 \mu\text{m}$ (DR = 100%) of sintered ceramics the 1.600°C -0h. The grain growth exponents calculated were the order of 2.8 and 2.3 for nanoparticles and microparticles, respectively, and indicating that the mechanism of grain boundary diffusion was predominant in the studied materials. The values of activation energy for the grain growth were calculated 141.3 kJ/mol and 244.7 kJ/mol , respectively indicating that the powder micrometric require more energy to promote grain growth. The results are discussed in terms of the associated phenomena of densification and grain growth in the particle size used.

Keywords: ZrO_2 (Y_2O_3). Sintering. Nanoparticles. Microstructural characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas poilicristalinas.	27
Figura 2.2: Prensagem Uniaxial com dupla ação de pistões, na esquerda e Prensagem Isostática, na direita.	29
Figura 2.3: Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida no estágio inicial – mecanismo de transporte de massa na evaporação condensação...	30
Figura 2.4: Estágios da sinterização por fase sólida [12].	31
Figura 2.5: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida.....	32
Figura 2.6: Comparação esquemática da concentração de vazios como função do tamanho de partícula entre a aproximação linear e não linear equação [18].	36
Figura 2.7: Ilustração de discrepância entre o calor diferencial medida de absorção de Pb em MgO (100) previsão baseada no Modelo Constante γ : energia de superfície aumenta substancialmente com a diminuição do raio abaixo $\sim 3\text{nm}$ [18].	37
Figura 2.8: Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de nano-partículas e de pós de tamanho micrométrico [18]. ...	38
Figura 2.9: Densificação de TiO_2 manoestruturado com três tamanhos de aglomerados diferentes [21].	42
Figura 2.10: Relação entre ângulo diedral e número de coordenação crítico de poro [49].	43
Figura 2.11: Cadeia de partículas sinterizadas sem reorientação: diferença entre as partículas (1) foi preenchido por difusão de superfície que tem também tornada rugosa a superfície da partícula do meio(2) [59].	47
Figura 2.12: Evolução do tamanho de grão em função do tempo de patamar em três temperaturas de recozimento para ferro manoestruturado [18].	49
Figura 2.13: Dependencia da cinética de crescimento do tamanho de grãos observada em estruturas nanocristalinas de Fe [18].	50
Figura 2.14: Mudança de tamanho médio do grão (intercepto linear) com temperatura de tratamento térmico, medido em nanocristais de Co puro [18].	51
Figura 2.15: Tamanho de grão <i>versus</i> temperatura durante o aquecimento até de pó manoestruturado WC-Co na taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [67].	52
Figura 2.16: Relação entre o crescimento de grãos e densificação durante sinterização de pós nanoestruturados. I: fase inicial de crescimento de grãos; II: fase final de crescimento de grãos [67].	53
Figura 2.17: Tamanho de grão crescente de Y_2O_3 <i>versus</i> densidade relativa [74].	54

Figura 2.18: Tamanho de grão crescente de Y_2O_3 versus densidade relativa [74].	54
Figura 2.19: Temperatura e tempo de evolução do volume ponderado diâmetros médios de cristalitos de nano-Fe [18].	58
Figura 2.20: Arranjo linear de duas esferas de raios inicial de r_1 e r_2 ($r_1 > r_2$) [60]	61
Figura 2.21: Mudança da configuração de partícula após a formação do ângulo diedral mostrado na Figura 2.20 [60].	63
Figura 2.22: Diagramas esquemáticos de um pó aglomerada a e b agregados [18].	66
Figura 2.23: Densificação e crescimento de grãos dentro de partículas individuais agregadas antes da maior densificação [18].	67
Figura 2.24: Microestrutura da mesma amostra da Figura 2.23 a $1.200^\circ C$, os aglomerados foram transformados em grãos individuais [18].	67
Figura 2.25: Representação esquemática da estrutura hierárquica de aglomerados (círculo grande), os domínios (círculo pequeno) e partículas primárias (pontos dentro dos círculos pequenos) [18].	68
Figura 2.26: Esquema de distribuição dos poros e número coordenação (R) de pó aglomerado indicando três classes de poros, ou seja, aqueles dentro de domínios, aqueles entre os domínios e aqueles entre aglomerados [48].	68
Figura 2.27: Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura [102].	71
Figura 2.28: Representação esquemática das células cristalográficas Tetragonal e Monoclinica da Zircônia pura.	72
Figura 2.29: Diagrama de fases “Zircônia-Ítria”, na região rica em zircônia. As regiões indicadas por “ t_{ss} ”, “ m_{ss} ” e “ c_{ss} ” representam soluções sólidas das fases tetragonal, monoclinica e cúbica, respectivamente [114].	76
Figura 2.30: Retenção de fase tetragonal, em função do tamanho crítico de grão [112].	77
Figura 2.31: Relação entre tenacidade à fratura, fase cristalina, e teor de Y_2O_3 [101].	78
Figura 2.32: Interação entre a partícula de zircônia monoclinica transformada martensiticamente e a ponta da trinca [4].	79
Figura 2.33: Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação que ocorre na zircônia, de partículas de tetragonais metaestáveis em partículas monoclinicas, “ $t \rightarrow m$ ” [4].	80
Figura 2.34: Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica [4].	82
Figura 2.35: Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma	

transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca [119].	82
Figura 2.36: Mecanismos de absorção de energia de propagação da trinca: Deflexão (acima) e “Bridging” (abaixo).	83
Figura 3.1: Representação esquemática da rota de desenvolvimento do presente projeto	84
Figura 3.2: (a) projeção planar do grão; (b) projeção das retas tangenciadas sobre a imagem planar de um grão.	92
Figura 4.1: Difratoograma de raios X das matérias-primas: a) pós manoestruturado; b) microestruturados. Onde, (M) é ZrO_2 monoclinico e (T) é ZrO_2 tetragonal.	95
Figura 4.2: Micrografia representativa da morfologia dos aglomerados de pó de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: (a) nanométrico; (b) micrométrico.	97
Figura 4.3: Curva da densidade relativa à verde em função da pressão de compactação dos pós manoestruturado.	99
Figura 4.4: Retração linear (dL/L_0) em função da temperatura e da pressão de compactação.	101
Figura 4.5: Velocidade de retração linear (dL/dT) [mm/min.] em função da Temperatura de sinterização.	102
Figura 4.6: Efeito da pressão de compactação na temperatura de sinterização onde a máxima velocidade de retração linear ocorre.	102
Figura 4.7: Curva da retração linear em função da temperatura, para as amostras Z01 (12,3MPa) e Z06 (73,5MPa), sinterizadas a 1.400 °C.	103
Figura 4.8: Gráfico da retração linear em função do tempo de sinterização para (a) amostras Z01 (12,3MPa) e (b) amostras Z06 (73,5MPa), sinterizadas entre 1.350°C a 1.400°C (continua).	104
Figura 4.9: Curvas da retração linear em função da temperatura, sem isoterma de sinterização para (a) $t=0h$; (b) $t=2h$; (c) $t=4h$; (d) $t=8h$ (continua).	106
Figura 4.10: Curva da retração linear em função do tempo de sinterização, para (a) amostras Z01 (12,3MPa), (b) amostras Z06 (73,5MPa) (continua).	108
Figura 4.11: Curvas de dilatométrica de amostras micro e Nanoestruturas, compactadas a 73,5MPa.	110
Figura 4.12: Curvas de dilatométrica de amostras micro e Nanoestruturas, compactadas a 73,5MPa.	110
Figura 4.13: Difratoogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z01.	112
Figura 4.14: Difratoogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z06.	112
Figura 4.15: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.350°C, com diferentes tempos de patamar.	114

Figura 4.16: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.300°C, com diferentes tempos de patamar.	114
Figura 4.17: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.350°C, com diferentes tempos de patamar.	115
Figura 4.18: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.400°C, com diferentes tempos de patamar.	115
Figura 4.19: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.530 °C e 1.600°C, por 2 horas.....	117
Figura 4.20: Densidade relativa das amostras Z30 sinterizadas em função do tempo e da temperatura de sinterização.	118
Figura 4.21: Porosidade das amostras Z30 sinterizadas em função do tempo e da temperatura de sinterização.	119
Figura 4.22: Densidade relativa da $ZrO_2(Y_2O_3)$ nano e Microestruturadas, em função da temperatura de sinterização e dos patamares de isoterma.	120
Figura 4.23: Variação de temperatura de densificação entre os pós nanoestruturados e microestruturados de $ZrO_2(Y_2O_3)$	121
Figura 4.24: Micrografias representativas das amostras Nanoestruturas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 4h.....	122
Figura 4.25: Micrografias representativas das amostras Microestruturadas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 2h e 4h.	123
Figura 4.26: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.250°C, para o material nanoestruturado.	124
Figura 4.27: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.300°C, para o material nanoestruturado.	124
Figura 4.28: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.350°C, para o material nanoestruturado.	125
Figura 4.29: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.400°C, para o material nanoestruturado.	125
Figura 4.30: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.530°C, para o material microestruturado.	126
Figura 4.31: Frequencia acumulativa <i>versus</i> tamanho de grão para temperatura de patama de 1.600°C, para o material microestruturado.	126
Figura 4.32: Variação do tamanho médio de grão em função do patamar de sinterização.	128
Figura 4.33: Variação do tamanho médio de grão em função do patamar de sinterização, para as amostras micro e nanoestruturada.	130

Figura 4.34: Variação do tamanho médio de grão em função da densidade relativa.	131
Figura 4.35: Variação da densidade de grãos em função do patamar de sinterização, para as amostras micro e nanoestruturada.	132
Figura 4.36: Linearização do tamanho médio de grão em função do tempo de patamar.	133
Figura 4.37: Linearização do tamanho médio de grão em função do tempo de patamar, para amostras nano e microestruturadas.	134
Figura 4.38: Expoente de crescimento de grão (n) <i>versus</i> temperatura de sinterização.	134
Figura 4.39: Constante de Crescimento de grão, k, como um função do inverso da temperatura absoluta.	135
Figura A. 1: Imagem com contorno de grão realçado através do editor de imagem Paint.	157
Figura A. 2: Acesso ao menu de comando de conversão para RGB Color, e posterior a aplicação do comando RGB Stack.	158
Figura A. 3: Mostra o acesso ao menu de comando Delete Slice.	159
Figura A. 4: Acesso ao comando de binarização.	160
Figura A. 5: Imagem original com barra de escala obtida por MEV.	161
Figura A. 6: Caixa de diálogo preenchida com os valores de medida.	162
Figura A. 7: Caixa de diálogo de resultados a serem mostrados.	163
Figura A. 8: (a) – Mostra o acesso ao comando a ferramenta que contém as opções de resultado. (b) – Caixa de diálogo de resultados a serem mostrados.	164
Figura A. 9: Gráfico de distribuição de Feret.	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Mecanismos de Transporte de Material Durante o Crescimento do Pescoço, na a Sinterização via Fase Sólida.	33
Tabela 2.2: Características dos polimorfos da zircônia.	72
Tabela 2.3: Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio, este último medindo 0,84Å [108].	74
Tabela 2.4: Principais Características das Cerâmicas “Y-TZP” [100].	75
Tabela 3.1: Principais características dos pós cerâmicos utilizados nesse trabalho:	85
Tabela 3.2: Designação dos corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial a frio, em função da pressão de compactação utilizada.	86
Tabela 4. 1: Massa específica a verde dos corpos de prova compactados.....	99
Tabela 4. 2: Tamanhos de grão (nm) das amostras nanoestruturas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.....	124
Tabela 4. 3: Tamanhos de grão (nm) das amostras microestruturadas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.....	127

LISTA DE SÍMBOLOS

γ – Energia de superfície do material

k – Curvatura de uma superfície

Ω – Volume atômico

K – Constante de Boltzmann

T – Temperatura

T_{is} – Temperatura inicial de sinterização

$T(\infty)$ – Temperatura inicial de sinterização de partículas grosseiras

C – Constante determinada pelas propriedades do material e do estado energético da camada de superfície

r' – Tamanho de partícula arbitrário

$T_m(\infty)$ – Temperatura de fusão do material a granulado

$S_{vib}(\infty)$ – Entropia de fusão do granulado

r – Raio da partícula

Δt_1 – Variação do tempo no intervalo 1

Δt_2 – Variação de tempo no intervalo 2

n – Expoente de crescimento de grão

R_1 e R_2 – Raios da partícula.

d_1 e d_2 – Tamanhos de partículas

t_{SS} – Soluções sólidas das fases tetragonal

m_{SS} – Soluções sólidas das fases monoclinica

c_{SS} – Soluções sólidas das fases cúbica

R – constante dos gases

Q – Energia de ativação

m – Constante característica para o mecanismo de sinterização

(de_1/dt) e (de_2/dt) – Taxas de retração

ρ – Densidade do sinterizado

η – Porosidade

γ – Tensão superficial

η – Viscosidade efetiva do corpo poroso

G – Tamanho de grão

χ – Constante do material

K – Taxa de crescimento dos grãos de referência

G_0 – Tamanho de partícula (grão) inicial

M – Constante

R_c – Proporção de tamanho de partícula crítico para a migração de contorno

ϕ_e – Ângulo diedral

$\Delta\mu_n$ – Potencial químico para a formação de pescoço

$\Delta\mu_C$ – Potencial químico de transporte de massa entre duas partículas

γ_s – Energia de superfície

X - Raio do pescoço

r - Raio de partículas

ρ_v – Massa específica aparente

ρ_{Sint} – Massa específica das amostras sinterizadas

W_1 – Massa da amostra seca

ρ_{H2O} – Massa específica da água a 20 °C

W_2 – Massa da amostra imersa

W_F – Massa do fio imerso

F_M – Quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica

DF – Diâmetro de Feret

A_r – Área, correspondente ao número de pixels no polígono

k – Constante de velocidade de crescimento de grãos

TIA – Tempo de Início de Análise

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVAS	24
1.2	OBJETIVOS	24
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	INTRODUÇÃO	25
2.2	CERÂMICAS	25
2.3	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	26
2.3.1	Características dos Pós Cerâmicos	26
2.3.2	Compactação dos Pós	27
2.3.2.1	Compactação por Prensagem Uniaxial	28
2.3.2.2	Compactação por Prensagem Isostática.....	28
2.3.3	Sinterização.....	29
2.3.3.1	Sinterização via Fase Sólida	30
2.3.4	Sinterização de pós manoestruturado	33
2.3.4.1	Densificação durante a sinterização das estruturas nanométricas	34
2.3.4.2	Crescimento de grãos durante a sinterização de pós nanoestruturados	49
2.3.5	Tecnologias de Sinterização de Nanoestruturas	69
2.4	CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	69
2.4.1	Zircônia – ZrO_2	69
2.4.2	Estrutura Cristalina da Zircônia.....	70
2.4.3	Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ).....	72
2.4.4	Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP).....	73
2.4.5	Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica.	78
2.4.5.1	Microtrincamento:	79
2.4.5.2	Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica:	80
2.4.5.3	Transformação de Fase Induzida por Tensão:	81
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	84
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	85
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS – COMPACTAÇÃO.....	85
3.3	SINTERIZAÇÃO - DILATOMETRIA.....	86
3.4	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL.....	86

3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMPACTADAS	87
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	88
3.7	Caracterização Microestrutural	89
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	94
4.1.1	Difratometria de Raios X	94
4.1.2	Morfologia dos Pós	96
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS	98
4.3	SINTERIZAÇÕES DOS COMPACTADOS	100
4.3.1	SINTERIZAÇÃO POR DILATOMETRIA	100
4.3.1.1	Efeito da pressão de compactação na retração linear.....	100
4.3.1.2	Efeito da temperatura e tempo de sinterização na retração linear.....	104
4.3.1.3	Retração instantânea (Efeito do patamar de sinterização na retração).....	108
4.3.1.4	Comparativo entre a sinterização das amostras Nanoestruturas e Microestruturadas.....	109
4.3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS POR DILATOMETRIA.....	111
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS (73,5 MPa) SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL	113
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	113
4.4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS - DENSIFICAÇÃO.....	118
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	121
4.6	ANÁLISE DO CRESCIMENTO DE GRÃO.....	127
4.6.1	Cinética de crescimento de grão	133
5.	CONCLUSÕES	137
	REFERENCIAS.....	139
	APÊNDICE A	157

1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais cerâmicos à base de zircônia tetragonal, estabilizada com ítria, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, teve início na década de 70. Este material, tem sido difundido entre outros, na área da implantodontia, devido às características estéticas e suas excelentes propriedades mecânicas [1,2, 3 e 4]. Quando essa cerâmica é usada para componente protético dentário, há aumento da sua vida útil além de considerável ganho na confiabilidade desses implantes [5].

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100 nm são chamadas de cerâmicas nanocristalinas. Visando reduções no tamanho de grão do corpo sinterizado, cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação às cerâmicas convencionais [6]. Em alguns casos as cerâmicas nanocristalinas são usadas como material-base para desenvolvimento de componentes, e algumas vezes são aplicados como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas objetivando melhorar a tenacidade a fratura e sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas nanocristalinas, devido à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados além da dificuldade de compactação e de controle do crescimento de grão durante o processo de sinterização. A partir do século XXI várias empresas desenvolveram rotas de fabricação de pós nanométricos de ZrO_2 estabilizados com 3% mol de Y_2O_3 , com custo relativamente baixo e com grande facilidade de compactação devido à técnica utilizada na síntese do pó na qual ligantes são adicionados.

Em função desse cenário, há um crescente interesse em pesquisas propostas a estudar o controle do crescimento de grão durante a sinterização, para se produzir componentes cerâmicos manoestruturados com boas propriedades, consistentes para aplicações como componentes de próteses dentárias, tais como coroas ou pilares. Logo o desenvolvimento experimental e teórico, focando a densificação e crescimento de grão desses compactos cerâmicos em alta temperatura, são importantes. Principalmente o entendimento dos mecanismos de sinterização que agem sobre o material, suas temperaturas e patamares mínimos de sinterização, de forma a se otimizar o processo de fabricação dos componentes de próteses dentárias.

Atualmente já é bastante conhecido o processo de sinterização e densificação, e os mecanismos que o envolvem, no que concerne aos materiais microparticulados, porém ainda não é claro como este processo, tanto de sinterização quanto densificação, e os

fenômenos que os regem, atuam durante o processamento de pós nanoparticulados. Outra questão que vem sendo amplamente discutida é se os pós nanométricos mantêm ou não suas características nanométricas após sinterização e completa densificação, pois tal fato dependerá o tamanho médio final de grão que influenciará população final de grão e por consequência na capacidade tenacificadora do material.

1.1 JUSTIFICATIVAS

Devido a grande importância tecnológica destes materiais, é estratégico a realização de estudos comparativos de sinterização de pós cerâmicos de diferentes tamanhos de partículas, variando-se os parâmetros de pressão de compactação, temperaturas de sinterização e tempos de patamar utilizados.

Desta forma após processamento de ambos, tanto do pó nanométrico quanto o micrométrico, possa se determinar os parâmetros de crescimento de grão, tais como expoente de crescimento de grão e energia de ativação e compará-los mutuamente. Comparando diferentes temperaturas e tempos de patamar de sinterização, foi possível encontrar condições ótimas de sinterização visando a obtenção de densificação completa com reduzidos tamanhos finais de grão, com redução das temperaturas finais de sinterização.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a sinterização de pós cerâmicos nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , submetidos a diferentes pressões de compactação, temperaturas e tempos de patamar de sinterização. Assim, foi possível avaliar os efeitos das condições de sinterização (temperatura final e tempo de isoterma) na densificação e no crescimento de grão destes materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas, tem se mostrado como importante alternativa no campo de materiais avançados para aplicações em diferentes os campos da engenharia. Suas características principais, como: elevada rigidez; alta resistência à abrasão e à lixiviação; excelentes propriedades em temperaturas elevadas, possibilita a estes materiais potencializarem-se em aplicações que exijam alto desempenho em condições adversas.

Porém, segundo Piorino [7] algumas características tornam-se obstáculos à pronta utilização destes materiais, tais como: sua fragilidade, a grande dispersão de valores obtida em diversas modalidades de ensaios para caracterização mecânica e a suscetibilidade à falha por fadiga.

2.2 CERÂMICAS

Conceitualmente, cerâmicos são materiais inorgânicos, não-metálicos, obtidos geralmente por processamento em temperaturas elevadas, partindo de matérias primas na forma de pós. Cerâmicas estruturais são materiais que podem ser utilizados na forma de produtos monolíticos (um único material) e compósitos, com adição de fibras, de whiskers (ou ambos) ou de outros materiais dispersos. Estas cerâmicas são empregadas como componentes sujeitos à abrasão, ataques químico e térmico e, correspondem plenamente a toda a sorte de solicitações mecânicas. Aparecem numa gama extensa de aplicações, tais como: ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários, biocerâmicas para implantes ósseos e dentários, dentre outras aplicações.

Devido às características das ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos (iônicas e/ou covalentes), é esperado que os mesmos respondam de forma mais adequada a certos requisitos, entre eles a estabilidade dimensional, quando comparados com os materiais metálicos e poliméricos. As ligações químicas proporcionam às cerâmicas, dureza e resistência mecânica elevadas. Por outro lado, esses tipos de ligações químicas tornam as cerâmicas muito frágeis, facilitando o aparecimento de pequenos defeitos, tais como microtrincas ou inclusões, e em vista disso esses materiais podem apresentar falhas

catastróficas, constituindo um fator limitante para o seu uso em aplicações estruturais que exijam alta confiabilidade.

Porém, com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços no domínio das técnicas de processamento de pós, tem sido possível desenvolver melhorias substanciais nas propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos. Com isso espera-se, como resultado principal, a diminuição da fragilidade com a redução da quantidade e do tamanho de defeitos, em consequência tem-se o aumento da tenacidade à fratura pela melhoria efetiva do controle microestrutural, e, pela presença de fases adequadas às características desejadas [8].

Devido à dificuldade em sinterizar, e, conseqüentemente, obter-se alta densidade relativa nesses materiais cerâmicos (minimizar porosidade interna), a busca de tais melhorias vem conduzindo, nos últimos 30 anos, a otimização das de taxas e patamares térmicos, rotas não convencionais de preparação de pós, processos especiais de compactação, aplicação de pressões externas de sinterizações e, principalmente, associação de todas estas técnicas, sempre com objetivos de minimizar a densidade de poros (densidade relativa próxima da teórica) [9].

2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

2.3.1 Características dos Pós Cerâmicos

A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de um sistema de partículas. Um sistema de partículas, de uma forma geral, apresenta-se com um aspecto de aglomerado, o qual é formado de partículas fracamente ligadas entre si. Partícula por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas entre si. Dentre as características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de corpos compactados é importante a alta pureza com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a energia associada ao sistema, e, menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir estreita distribuição de tamanho de partículas para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e devendo-se também evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor, gerando falhas internas após a sinterização. Para promover a fragmentação de possíveis aglomerados, utiliza-se a moagem dos pós. Este processo visa

ainda reduzir o tamanho médio das partículas, modificar a forma e a distribuição do tamanho das partículas [10 e 11].

Figura 2.1: Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas policristalinas.

2.3.2 Compactação dos Pós

Esta etapa do processamento de cerâmicas objetiva a aproximação máxima possível das partículas, a fim de aumentar o número de contatos entre as mesmas, ativando os mecanismos de sinterização reduzindo a porosidade inicial de compacto. Se a compactação for realizada sob baixa pressão, não será atingida boa densidade final após a sinterização, ao mesmo tempo em que pressões excessivas levam a ocasionar defeitos como delaminações superficiais ou trincas no compactado. Por isto a compactação é uma etapa importante no processo de obtenção de uma peça cerâmica.

Este material compactado é chamado de corpo à verde, e a sua resistência mecânica é originada pela interação mecânica entre as irregularidades das superfícies das partículas. A resistência mecânica à verde de um compacto pode aumentar pela elevação da rugosidade superficial das partículas, criando mais sítios de interação mecânica e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação [11 e 12].

Alguns parâmetros devem ser estudados para que resultados satisfatórios de compactação sejam alcançados, tais como: velocidade de prensagem não pode ser muito rápida, pois as bolhas de ar podem ficar aprisionadas. Sendo assim, pode-se ter uma redução na densidade do corpo à verde; velocidade de descarregamento também deve ser verificada, pois, influencia no tamanho e distribuição dos poros; pressão exercida na prensagem também deve ser estudada, pois a aplicação de baixas pressões de compactação resulta em corpos que não atingem a densidade final pretendida. Em contrapartida,

pressões em excesso promovem a formação de defeitos nos compactados devido a não homogeneidade na distribuição de tensões, tais como regiões mais densas e outras menos densas [13 e 14].

A forma de aplicação de carga sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem. As opções usuais são os métodos uniaxial e isostático.

2.3.2.1 Compactação por Prensagem Uniaxial

É a mais comum e econômica dentre as técnicas de prensagem utilizadas na fabricação de peças cerâmicas, onde se exige produtividade e pequenas tolerâncias dimensionais. A conformação de um pó em um molde, normalmente metálico de alta resistência a deformação plástica, é realizado pela aplicação de uma carga compressiva através de pistão, ou por dupla ação dos pistões. Alguns requisitos básicos são necessários para se evitar problemas durante a sinterização, entre os principais destacam-se:

- i. distribuição homogênea do pó ao preencher o molde;
- ii. aplicação adequada da pressão e
- iii. remoção do compactado sem danificar a peça.

A prensagem uniaxial possui as vantagens de um controle dimensional mais eficiente, já que as paredes da matriz são fixas. Para resultados mais satisfatórios de massa específica à verde, pode-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.

2.3.2.2 Compactação por Prensagem Isostática

Consiste na aplicação do princípio de Pascal, com o corpo a ser compactado imerso num fluido submetido à pressão. É necessário que o pó seja confinado em um molde flexível, com superfície externa já definida. A vantagem dessa técnica é a de permitir a compactação de peças com geometria complexa e maior razão de aspecto (relação “comprimento/largura”). Outra vantagem é a uniformidade de distribuição de pressão, que, evidentemente, minimiza a possibilidade de trincamento no compactado, além de evitar a formação de gradientes de densidade nos corpos cerâmicos. A Figura 2.2, a seguir, apresenta um esquema dos tipos de prensagem descritos.

Figura 2.2: Prensagem Uniaxial com dupla ação de pistões, na esquerda e Prensagem Isostática, na direita.

Um dos grandes problemas encontrados durante a prensagem é a variação de densificação no corpo conformado e ainda não sinterizado. Este gradiente de densidade gera sérios problemas durante a sinterização que culminam na formação de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras com maior presença de poros [10, 11 e 15]. A técnica de prensagem isostática produz melhores resultados de massa específica à verde que a prensagem uniaxial, obtendo assim corpos com maiores massas específicas à verde e com menores gradientes de densidade, o que vai refletir na qualidade do produto sinterizado [11].

2.3.3 Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo térmico cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas quando ativadas termicamente. A sinterização ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico, usualmente acima de 60% da temperatura de fusão (medida em escala absoluta), através do transporte difusional de massa e quando realizado em componentes no estado sólido, é chamada sinterização via fase sólida (SFS). Ocorre ainda através da formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base, neste caso o processo é conhecido como sinterização por fase líquida (SFL) [11, 12 e 13].

De acordo com as propriedades requeridas, é importante o controle do grau de porosidade dos materiais cerâmicos, pois para certas propriedades como, condutividade

térmica, translucidez e alta resistência mecânica, uma baixa porosidade é requerida; ao passo que, em propriedades como permeabilidade, materiais com alta porosidade são exigidos. Assim, a escolha do processo de sinterização e do nível de densificação final do produto, também se deve ao grau de porosidade pretendido nos corpos sinterizados.

2.3.3.1 Sinterização via Fase Sólida

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme ilustrado na Figura 2.3, o mesmo efeito pode ser extrapolado para o caso de contato entre mais de duas partículas.

Figura 2.3: Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida no estágio inicial – mecanismo de transporte de massa na evaporação condensação [16].

Tradicionalmente o processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios [12, 13, 16 e 17]:

- a) **estágio inicial**: é caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e crescimento de “pescoços”, até o ponto onde eles comecem a interferir entre si. Como consequência, há diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas. Ressalta-se que não há redução aparente.

- b) **estágio intermediário**: é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados. Há o alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. A porosidade aberta praticamente desaparece.
- c) **estágio final**: é caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.

A Figura 2.4 mostra os estágios de sinterização, por fase sólida, os quais estão resumidamente descritos.

ESTÁGIO		DESCRIÇÃO
0 : Contato		Contato interpartículas
	Aderência entre as partículas
	Formação dos Pescoços
1 - Crescimento do Pescoço		Pescoços crescem Porosidade aberta diminui
2 - Intermediário		Pescoços se tornam grandes
	Esferoidização dos poros
	Migração dos contornos de grão Isolamentos dos poros esféricos
3 - Final		Migração do contorno de grão Isolação do poro esférico

Figura 2.4: Estágios da sinterização por fase sólida [12].

MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO ESTADO SÓLIDO

Durante o processo de sinterização por fase sólida, prevalece o transporte de massa, que tem por consequência a diminuição da área superficial e a redução da energia do sistema.

Os caminhos de transportes de massa responsáveis pela sinterização devem incluir fenômenos como evaporação/condensação, difusão pela superfície, difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos, ou qualquer combinação das mesmas. Em todos os casos, a força termodinâmica é a responsável pela redução da energia superficial, pois ela é induzida, pelo excesso de energia superficial, a transportar material durante a sinterização. Na consideração dos mecanismos de transporte durante a sinterização devem-se incluir, além dos caminhos, a fonte e o sumidouro de massa.

Na Figura 2.5 são apresentados, basicamente, seis possíveis mecanismos para transporte de massa, durante a sinterização em fase sólida, detalhados na Tabela 2.1. Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço. No mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na interseção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Isto somente será possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão através do contorno de grão dá-se em dois estágios consecutivos: difusão de material através do contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

Figura 2.5: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida

Onde:

$r \rightarrow$ raio inicial da partícula

$\rho \rightarrow$ raio de curvatura do pescoço

$x \rightarrow$ altura do pescoço

$\Delta y \rightarrow$ parâmetro de aproximação dos centros

$T \rightarrow$ discordâncias

Tabela 2.1: Mecanismos de Transporte de Material durante o Crescimento do Pescoço, na a Sinterização via Fase Sólida.

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume (na rede	Superfície	Pescoço
3	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno do grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço

2.3.4 Sinterização de pós manoestruturado

Desde o surgimento da ciência e tecnologia de pós nanométricos, a sinterização de estruturas nanométricas tem sido objeto de muitos estudos. Apesar da sinterização de Nanoestruturas partir dos mesmos princípios básicos da sinterização partículas mais grosseiras, uma série de questões e desafios são exclusivas para sinterização de pós nanoestruturados. Por exemplo, a força motriz termodinâmica para sinterização de pós nanoestruturados é extremamente alta, colocando em questão o uso de teorias convencionais de sinterização baseados em teorias de difusão linear. O comportamento não-linear de difusão conduz a diferentes taxas de cinética de difusão, o que por sua vez resulta em diferentes taxas de cinética de sinterização.

De uma forma geral, processo de sinterização pode ser considerado como consistindo de dois processos que atuam paralelamente: densificação e crescimento de grãos. Outra questão particular da sinterização de pós nanoestruturados é que as Nanoestruturas quase sempre tem um crescimento extremamente rápido do grão durante a sinterização, levando a perda de características manoestruturados ao fim da sinterização [18]. No que diz respeito aos materiais de fabricação de pós nanométricos, obtidos de partículas nanocristalinas, o objetivo da sinterização de pós nanoestruturados é obtenção de

densificação máxima, mantendo tamanhos de grão nanométricos. Este objetivo, no entanto, é extremamente difícil de ser alcançado. De fato, é um evidente desafio tecnológico para muitos materiais. Fundamentalmente, existem duas razões principais para este impasse tecnológico. Uma delas é que os mesmos fatores que resultam em adensamento também causar crescimento de grão. Em outras palavras, tanto a densificação quanto os processos de crescimento de grãos partilham a mesma força motriz e dos mecanismos de transporte de massa. Além disso, em muitos casos, o crescimento de grãos é necessário a fim de quebrar o balanço de energia local interfacial necessário para sustentar a eliminação contínua de poros [19].

Desde o início dos anos 1990, dois trabalhos abrangentes foram publicadas que lidam com o tema da sinterização de pós nanoestruturados ou processamento de nanométricos de partículas [20 e 21]. As questões de sinterização de pós nanoestruturados e as dificuldades de produção de materiais em grão nanoestruturados partindo de pós nanométricos são discutidos em outros comentários que cobrem os mais amplos tópicos de nanomateriais [22 e 23].

2.3.4.1 Densificação durante a sinterização das estruturas nanométricas

Em respeito a densificação, em geral, a sinterização de pós nanoestruturados segue o mesmo caminho da sinterização de pós em maiores escalas. No entanto, em relação ao processo convencional, as partículas de tamanhos micrométricos ou submicrométricos, o comportamento de densificação das Nanoestruturas durante a sinterização é notavelmente diferente no que diz respeito à taxa de densificação e do intervalo de temperatura em que a densificação ocorre. A densificação das Nanoestruturas é fortemente afetada pela aglomeração de partículas, poros e variáveis de processamento. Embora muitos desses fatores também afetem a sinterização de partículas de tamanho micrométrico convencionais, os efeitos são mais drásticos e ampliados no caso de estruturas nanométricas. O comportamento da densificação da sinterização de pós nanoestruturados pode ser analisado a partir das perspectivas de ambos, o da termodinâmica e da cinética do processo.

a) Força motriz termodinâmica de sinterização de pós nanoestruturados

A força motriz termodinâmica para sinterização de partículas de qualquer tamanho, é a redução da energia de superfície. Com base na teoria convencional de sinterização, a força motriz de sinterização pode ser dada por [13]:

$$\sigma = \gamma k = \lambda \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

onde γ é a energia de superfície do material, k é a curvatura de uma superfície, a qual é definida por $k = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ (para uma superfície convexa, é considerada como sendo positiva; para uma côncava superfície, que é considerada como sendo negativa), e onde R_1 e R_2 são os raios principais da curva.

A força motriz para a sinterização das estruturas nanométricas é, portanto, inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Esta relação conduziria a uma força de condução muito mais elevada para a sinterização das estruturas nanométricas comparadas com partículas de tamanho micrométricos. Por exemplo, com base na Equação (2.1), a força motriz para uma partícula 10 nm é de magnitude duas vezes mais elevada do que para uma partícula de 1 μ m.

A elevada força motriz da sinterização de pós nanoestruturados pode ser ainda maior do que o resultado da Equação (2.1) se a dependência não-linear de concentrações de vazios no tamanho de partícula for considerada. Durante a sinterização, o transporte de massa, geralmente é mediada por vazios (vacâncias), e é acionado pela diferença na concentração de vazios (vacâncias) $\Delta C_v = C_v - C_{v0}$, onde C_v é a concentração de vazios para uma superfície com curvatura de k , e C_{v0} é a concentração de vazios para uma superfície plana. Com base na equação de Gibbs-Thomson [24]:

$$C_v = C_{v0} \exp\left(-\frac{\gamma k \Omega}{kT}\right) \quad (2.2)$$

onde Ω é o volume atômico, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Para partículas de tamanho micrométricos, o termo $\gamma k \Omega / kT \ll 1$, a Equação (2.2) torna-se linear, $C_v \approx C_{v0} \left(1 - \frac{\gamma k \Omega}{kT}\right)$, por conseguinte

$$\Delta C_v \approx -C_{v0} - \frac{\gamma k \Omega}{kT} \quad (2.3)$$

No entanto, quando nos aproximamos do tamanho de partículas em nanoescala, a aproximação linear não é mais válida. A expressão correta para a força motriz do transporte de massa deve ser dada como:

$$\Delta C_v \approx C_{v0} \exp\left(-\frac{\gamma k \Omega}{kT}\right) - C_{v0} = C_{v0} \left[\exp\left(-\frac{\gamma k \Omega}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

A Equação (2.4) mostra que a força motriz para o transporte de massa durante a sinterização é uma função não-linear da curvatura da superfície, e aumenta exponencialmente quando tamanho de partícula diminui para nanoescala. A Figura 2.6 ilustra esquematicamente a relação de $\frac{\Delta C_v}{C_{v0}}$ versus $-\frac{\gamma k \Omega}{kT} = \frac{1}{d^*}$, onde d^* está relacionado com o tamanho de partícula. Para esta relação não-linear da força motriz para sinterização de pós nanoestruturados, espera-se ter um efeito drástico sobre a cinética da sinterização.

Figura 2.6: Comparação esquemática da concentração de vazios como função do tamanho de partícula entre a aproximação linear e não linear equação [18].

A força motriz da sinterização de pós nanoestruturados também é afetada por γ energia superficial específica. O valor de γ pode mudar em função do tamanho da partícula. Campbell et al. [25] estudaram o efeito da dependência do tamanho da

nanopartícula como energia catalizadora da sinterização. Ao utilizar medição microcalorimétrica do calor absorvido de Pb em MgO (100), eles mostraram que a energia de superfície aumenta substancialmente quando o raio diminui abaixo ~ 3 nm (Figura 2.7).

Figura 2.7: Ilustração de discrepância entre o calor diferencial medida de absorção de Pb em MgO (100) previsão baseada no Modelo Constante γ : energia de superfície aumenta substancialmente com a diminuição do raio abaixo ~ 3 nm [18].

b) Comportamento cinético da sinterização de pós nanoestruturados

Temperatura de Sinterização

Notavelmente, a sinterização das estruturas nanométricas ocorre a temperaturas mais baixas do que a sinterização das de tamanho micrométrico convencional ou de pós de tamanho submicrométrico, como mostrado esquematicamente na Figura 2.8. A

temperatura de sinterização é, em geral, um conceito superficial, referindo-se a gama de temperaturas de densificação. A fim de ser específico e quantitativo, a temperatura inicial é frequentemente utilizada para comparação. No entanto, como a sinterização e a densificação são processos cinéticos contínuos, a rigor, um único ponto de demarcação para a temperatura de partida de sinterização não existe. Com base no comportamento experimental típico, a temperatura de partida pode ser definida como a temperatura à qual a fase de densificação rápida inicia, tal como indicada na Figura 2.8. Em geral, a densidade relativa *versus* temperatura (temperatura mais baixa) desloca a curva para a esquerda quando pós nanométricos são usados em vez de pós micrométricos. Como exemplo, estudos sobre a sinterização de nano zircônia estabilizada com ítria têm mostrado que a temperatura de sinterização de pós nanoestruturados ZrO_2 inicia a uma temperatura de 200 graus menor do que os pós microcristalinos [26, 27 e 28]. Diferenças de temperatura ainda maiores de sinterização, até 400°C , foram relatados por Mayo [29] em pós nanométricos de titânio em comparação a pós comerciais. Resultados semelhantes foram observados em pós quando sinterização de CeO_2 nanoestruturada [30] e pós de nitreto de titânio nanoestruturado [31].

Figura 2.8: Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados [18].

Teorias gerais de sinterização asseguram que a temperatura de sinterização de um material é frequentemente correlacionada com o ponto de fusão do material. Tem sido

desde há muito conhecido que a temperatura de fusão de partículas muito finas diminui com o tamanho das partículas [32 e 33]. No caso de sinterização de pós nanoestruturados, a temperatura de início de sinterização decrescente, podemos compreender tomando como base a redução da temperatura de fusão das Nanoestruturas. Troitskii et al. [34] estudaram a temperatura inicial de sinterização de diferentes pós TiN de tamanho nanométrico e encontrou a relação entre a temperatura inicial de sinterização (T_{is}) e o tamanho de partícula (r) como sendo:

$$T_{is}(r) = T(\infty) \exp \left[-c \frac{(r' - r)}{r} \right] \quad (2.5)$$

onde, $T(\infty)$ é a temperatura inicial de sinterização de partículas grosseiras; c é uma constante determinada pelas propriedades do material e do estado energético da camada de superfície; r' é tamanho arbitrário.

Jiang e Shi [35] atribuíram a dimensão com sendo dependente da temperatura de inicial sinterização de estruturas nanométricas para a temperatura de fusão reduzida de estruturas nanométricas com base na relação:

$$T_{is}(r) = 0.3 T_m(r)$$

$$T_{is}(r) = 0.3 T_m(\infty) \exp \left[-\frac{2S_m(\infty)}{3k} \frac{1}{\left(\frac{r}{r_0} \right) - 1} \right] \quad (2.6)$$

onde $T_m(\infty)$ é a temperatura de fusão do material a granulado, $S_{vib}(\infty)$ é a entropia de fusão do granulado, r é o raio da partícula, $r=3h$ (em que h é diâmetro atômico) para as Nanoestruturas, k é constante de Boltzman.

Lei de escala: a dependência de sinterização de pós nanoestruturados com o tamanho da partícula

Em teorias de sinterização convencionais, o comportamento da densificação depende do tamanho das partículas e é descrito pela lei de escala. Em 1950, Herring [36] introduziu pela primeira vez a lei de escala da seguinte forma:

$$\Delta t_2 = \lambda^n \Delta t_1 \quad (2.7)$$

onde Δt_1 é a variação do tempo no intervalo 1, Δt_2 é a variação de tempo no intervalo 2, E n depende dos mecanismos de difusão específicos da densificação e $\lambda=R_2/R_1$, sendo que R_1 e R_2 são os raios da partícula.

Especificamente, $n=1$ para fluxo viscoso, 2 para a evaporação-condensação, 3 para a difusão de volume e 4 para a difusão de superfície ou de difusão do contorno de grão. A Lei de Escala afirma que o tempo necessário para sinterização de pós com um raio de partícula R_1 e R_2 é proporcional à razão entre o raio da partícula. Embora o comportamento de densificação do nanopós pode ser qualitativamente compreendida com base na Lei de Escala, poucas análises diretas de dados experimentais existem na literatura. Os poucos estudos que se aplicam a lei de escala utilizam a seguinte expressão para analisar as energias de ativação da sinterização de nanopós [37 e 38]:

$$n \ln\left(\frac{d_1}{d_2}\right) = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.8)$$

onde d_1 , d_2 são tamanhos de partículas, T_1 e T_2 são as temperaturas de sinterização correspondentes, R é a constante dos gases e Q é a energia de ativação. Usando a equação anterior, alguns estudos obtiveram valores de ativação de energia que estão mais próximos da energia da difusão pelo contorno de grão, enquanto outros obtiveram valores mais próximos da difusão de volume, que se acredita ser improvável a baixas temperaturas. Estas discrepâncias nos valores de energias de ativação obtidas utilizando este método, portanto, levantar questões sobre a validade da lei de escala para a sinterização de partículas em nanoescala [18].

A dedução da Lei de Escala baseia-se no pressuposto de que o tamanho de partícula de dois sistemas de pó diferentes utilizados para comparação não se altere durante a sinterização e alterações microestruturais permanecem geometricamente semelhante para os dois sistemas. Este pressuposto aponta as limitações principais do uso da Lei de Escala: é difícil de manter as condições na suposição em sistemas de pó reais. Durante a sinterização de pós nanoestruturados [39], o tamanho de partícula muda rapidamente e algumas características das Nanoestruturas, tais como a aglomeração e a não uniformidade da densidade verde, aumentam a dificuldade de se manter as semelhanças microestruturais durante a evolução da sinterização. Segundo Fnag e Wang [18], a Lei de Escala clássica foi deduzida a partir de equações lineares; assim a validade da Lei de Escala durante sinterização de pós nanoestruturados é questionável. O comportamento de difusão não-linear de sinterização de pós nanoestruturados [40] e as energias de ativação da difusão

dependentes de tamanho [41] irão alterar a expressão para o cálculo do fluxo da difusão. Além disso, a Lei de Escala considera diferentes mecanismos separadamente. Na prática, vários mecanismos de sinterização podem ocorrer simultaneamente, especialmente em sinterização de pós nanoestruturados.

Efeito da densidade verde e aglomeração na sinterização de pós nanoestruturados

Na prática, na sinterização de pós nanoestruturados, o comportamento da densificação das Nanoestruturas é afetado não só pela natureza intrínseca do tamanho das partículas de nanoescala, mas também pelas condições de processamento e as dificuldades correlatas, tais como a densidade verde e a aglomeração.

Primeiro, semelhante à compactação de pós de tamanho micrométrico, a densificação de um pó compactado depende significativamente da densidade verde do compacto. A densidade verde deve ser suficientemente alta a fim de alcançar a densificação adequada sob as condições semelhantes de sinterização. Por outro lado, quanto mais fina dos tamanhos de partículas, menor é a densidade dos compactos a verde de pó assumindo que a pressão de compactação seja a mesmo. Portanto, geralmente é observado que a sinterização de pós nanométricos é afetada pela pressão de compactação [20, 42 e 43].

Tem sido amplamente reconhecido que a aglomeração das Nanoestruturas tem um impacto crítico sobre a sua sinterização. Devido ao tamanho extremamente fino e da forte força de interação entre as partículas, as Nanoestruturas tendem a formar aglomerados relativamente fortes. O tamanho e a força das partículas aglomeradas afetam a taxa de densificação. A investigação mais direta do efeito da aglomeração na densificação foi estudada por Mayo [21] cujos dados basearam-se em inúmeros resultados experimentais publicados como mostrado na Figura 2.9.:note-se que quanto maior tamanho do aglomerado, maior temperatura de sinterização (tamanho do aglomerado em negrito, tamanho do cristalito em figuras vazadas). Para o pó não-aglomerado (N/A), o tempo de sinterização é de 120 min [44]; para pós aglomerado entre 80 e 340 nm, o tempo de sinterização é de 30 min [21,45 e46].

Figura 2.9: Densificação de TiO_2 nanoestruturado com três tamanhos de aglomerados diferentes [21].

Em essência, um compactado de pó pode ser vista como consistindo de uma estrutura de dois níveis hierárquicos: o compacto é feito de aglomerados que são feitas de estruturas nanométricas. Existe, portanto, uma distribuição de tamanho de poro bimodal. Os poros existentes dentro dos aglomerados são mais finos do que os poros entre os aglomerados. A densificação de um aglomerado individual é relativamente fácil, enquanto que a eliminação dos poros inter-aglomerante é mais difícil. Para alcançar a densificação completa e eliminação total de poros, logicamente é desejável pós que desaglomerem ou ainda evitar a formação inicial de aglomerados. Fundamentalmente, a formação de aglomerados é atribuída para equilibrar as forças interpartículas, especificamente as forças de van der Waals, que atuam por ligar as partículas, e a repulsão eletrostática que se opõe a aglomeração.

Efeito de poros na sinterização de pós nanoestruturados

Uma discussão comum para o efeito da densidade de verde e de aglomeração em sinterização é o efeito de poros na densificação [47].

Um compacto consiste em partículas e poros, e cada poro tem um volume, forma e um número de coordenação. O número de coordenação de poro é definido como o número de partículas vizinhas próximas e define cada espaço vazio. A morfologia da superfície do poro é determinada pelo ângulo de diedral e número de coordenação do poro. Em geral,

para um dado ângulo diedral, o número de coordenação crítico n_c , define a transição da morfologia da superfície dos poros de convexa ($n > n_c$) para côncava ($n < n_c$). Kingery e François [48] reconheceram pela primeira vez que apenas os poros com $n < n_c$ são capazes de encolher durante a sinterização, porque a morfologia da superfície côncava com potencial químico negativo é termodinamicamente instável. Como resultado, os átomos irão difundir para a superfície dos poros e preencher os espaços vazios. A Figura 2.10 ilustra a estabilidade de poros e a sua dependência de ambos, o ângulo diedral e do número de coordenação. Para qualquer ângulo diedral dado, que é função do material, existe um número de coordenação crítico abaixo do qual o poro vai encolher e acima da qual o poro irá crescer.

Figura 2.10: Relação entre ângulo diedral e número de coordenação crítico de poro [48].

Os efeitos da densidade verde e aglomeração na densificação podem ser explicados pela teoria do número de coordenação dos poros. A maior densidade verde é resultado da menor aglomeração de poros finos e uniformes que desviam a distribuição do número de coordenação dos poros a partir de valores elevados para valores baixos, ou seja, mais poros caem na categoria abaixo do ponto crítico do poro de coordenação. Estes poros são facilmente removidos durante a sinterização e, assim, conduzem a produtos mais densos. Como para os poros de grandes dimensões que são termodinamicamente estáveis e têm números de coordenação mais elevado do que o valor crítico, é essencial um processo

pelo qual o número de coordenação pode ser reduzido durante a sinterização, uma vez que os poros novamente tornar-se instáveis e a densificação irá então continuar. O rearranjo das partículas e crescimento de grão são os dois processos que podem desempenhar esse papel, criando um dilema, é claro, e uma dificuldade para qualquer tentativa de alcançar a máxima densificação sem crescimento de grãos.

c) Mecanismos densificação durante a sinterização de pós nanoestruturados

Cálculos de energia de ativação

Na maioria dos casos, a energia de ativação pode ser calculada a partir de dados experimentais das isotermas. A dedução por Johnson et al. [49] resultou em uma equação de adensamento com base em dois modelos de esfera e ambos mecanismos de difusão pelo o volume e contorno de grãos. A sinterização fase inicial de um compacto de pó é descrito por Theunissen et al. [50]:

$$\left[\frac{(\Delta l/l_0)}{T} \right] = \text{const} \exp\left(\frac{-mE_a}{RT} \right) \quad (2.9)$$

onde m é uma constante característica para o mecanismo de sinterização, ou seja, $1/2$ para a difusão pelo volume e $1/3$ para a difusão pelo contorno de grão, E_a é a energia de ativação aparente para a densificação, $\Delta l/l_0$ é o redução relativa durante o aquecimento contínuo e R e T é a constante dos gases e da temperatura absoluta, respectivamente. A linearização da equação resulta em [50]:

$$\ln \left[\frac{(\Delta l/l_0)}{T} \right] = \frac{-mE_a}{RT} + \text{const} \quad (2.10)$$

Plotando $(-\ln [(\Delta l/l_0)/T])$ versus $1/T$, é obtido uma linha reta com inclinação mE_a/R quando apenas um único mecanismo é operatório. Obviamente, as relações isotérmicas de densificação como uma função do tempo a várias temperaturas são necessários para obter os dados relativamente confiáveis de energia de ativação. Uma suposição inerente desta abordagem é que os mecanismos de densificação, ou em qualquer outro processo de interesse, não deve mudar dentro da gama de temperaturas dos experimentos. Caso contrário, o valor calculado não representa um mecanismo único, em vez disso, é uma energia de ativação eficaz que resulta de vários mecanismos [18].

Como afirmado anteriormente a densificação e crescimento dos grãos durante a sinterização de nanopós ocorrer rapidamente durante o processo de aquecimento. A fim de obter as alterações durante o aquecimento contínuo, o método Dorn [51] pode ser usado para calcular a energia de ativação. Em suas pesquisas ele propôs determinadas energias de ativação para o fenômeno de fluência, alterando assim a equação inicial. De acordo com este método, a energia de ativação do fenômeno responsável pelo transporte de massa pode ser determinada utilizando a relação:

$$Q = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left[\frac{T_1(de_1/dt)}{T_2(de_2/dt)} \right] \quad (2.11)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas da amostra antes e depois de aquecimento rápido, (de_1/dt) e (de_2/dt) são as respectivas taxas de retração imediatamente antes e após o aumento da temperatura, R é a constante de gás universal, e Q é a energia de ativação. A diferença de temperatura entre T_1 e T_2 não deve exceder 50°C.

Para avaliar as energias de ativação de processos cinéticos durante o aquecimento contínuo, um número de outros métodos podem ser encontrados na literatura [52, 53 e 54].

Análise de mecanismos de densificação

Usando os métodos anteriormente descritos, várias energias de ativação para sinterização de pós nanométricos, foram relatados. Por exemplo, uma energia de ativação muito baixa para no início da sinterização de ~234 kJ/mol para nanocristais de Al_2O_3 e 96,2 kJ/mol para nanocristais de TiO_2 [55], ou 268 kJ/mol para nanocristais de ZnO [56].

Utilizando estes valores de energia de ativação para deduzir os mecanismos de sinterização temos desvantagens inerentes no que diz respeito à precisão, porque, em quase todos os casos, os mecanismos múltiplos podem estar ocorrendo simultaneamente. Especialmente durante as fases iniciais de sinterização, quando nenhum um mecanismo claramente dominante pode ser identificado, os valores calculados da energia de ativação usando os dados cinéticos dão um valor de energia eficaz de ativação que é o efeito combinado de vários mecanismos [18].

Pode ser visto a partir dos dados, contudo, que a maioria dos estudos apontam para as energias de ativação mais baixos para os estágios iniciais de sinterização. Isso é razoável, devido as grandes áreas de superfícies e a alta atividade esperada de Nanoestruturas. Difusão de superfície é um dos mecanismos mais citados que contribuem

para a sinterização das estruturas nanométricas. No entanto, em teorias de sinterização convencionais, a difusão de superfície é, acredita-se, induzida na formação inicial de pescoço entre as partículas, mas não leva a densificação. Em princípio, é certo que a difusão pela superfície fará a ligação de partículas entre si, mas não a retração dimensional (isto é, a densificação) de um compacto de partículas esféricas. Esta aparentemente conflito com a teoria sobre os efeitos da difusão superficial em sinterização das Nanoestruturas pode ser entendida a partir de uma perspectiva do papel indireto de difusão superficial para densificação [18].

Em primeiro lugar, é ativado a difusão rápida pela superfície que pode originar o deslizamento de contorno de grãos e a rotação das partículas, que podem resultar no rearranjo das partículas, portanto, a densidade é aumentada do compacto. A possibilidade de deslizamento de contorno de grãos e de rotação foi mencionado em numerosos estudos de sinterização [20, 21 e 50]. Evidências de nanopartículas coalescendo via difusão superficial foi apresentado em Shi, um estudo de Nanoestruturas de titanato de bário [57] e no estudo de Bonevich e Marks em Nanoestruturas Al_2O_3 [58], usando microscópio de transmissão [18].

A Figura 2.11 mostra a formação do pescoço entre duas partículas de Al_2O_3 , após sinterização a 1000°C por apenas uma fração de segundos. Este estudo mostra que a difusão de superfície é o mecanismo predominante para a sinterização, como evidenciado pelo fato de que as interfaces facetadas são semelhantes ao crescimento do contorno, e as partículas sinterizadas retêm a sua estrutura de aderência inicial sem reorientação ocorrida durante a sinterização. A força motriz para a sinterização pode ser considerada como uma diferença de potencial química entre as superfícies facetadas e da região pescoço.

Figura 2.11: Cadeia de partículas sinterizadas sem reorientação: diferença entre as partículas (1) foi preenchido por difusão de superfície que tem também tornada rugosa a superfície da partícula do meio(2) [58].

O papel indireto de difusão pela superfície na densificação também pode ser entendida com base em teorias sobre a relação entre engrossamento (coalescimento) e sinterização de partículas [20, 57, 59 e 60]. Como discutido anteriormente, os efeitos dos poros na sinterização de pós nanoestruturados, de acordo com as teorias propostas primeiro por Kingery e François e mais elaborada por Lange et al. [47 e 48], um poro irá retrair durante a sinterização apenas se o número de coordenação do poro é menor do que um valor crítico $n < n_c$ devido apenas a superfície do côncavo do poro. A Força motriz termodinâmica diz que a massa irá se difundir a partir de superfícies convexas para superfícies côncavas. A sinterização inicial de um compacto irá desenvolver uma configuração de equilíbrio em que a força motriz para a sinterização adicional é zero. O crescimento de grão, ou “engrossamento”, irá alterar a configuração de equilíbrio para reiniciar o crescimento do pescoço (sinterização) e a densificação. Em outras palavras, quando o número de coordenação atinge um valor crítico, o poro está em equilíbrio. A diminuição de tamanho do poro (isto é sinterização) não pode progredir até que a condição de equilíbrio possa apontar em favor da sinterização por crescimento de grãos. No que diz respeito aos mecanismos de densificação das Nanoestruturas, a difusão pela superfície pode causar “engrossamento” de Nanoestruturas, que, por sua vez, contribui para o

processo de densificação. Portanto, pode-se afirmar que pelo “engrossamento” induzido, a difusão de superfície irá contribuir indiretamente para a densificação.

Uma teoria geralmente mais aplicável que explica a densificação rápida de Nanoestruturas baseia-se na hipótese de elevado não-equilíbrio na concentração de vazios (vacâncias) nos contornos de grão interpartículas. Na década de 70, Vergnon et al. estudou a “fase inicial para a sinterização de partículas ultrafinas de TiO_2 e Al_2O_3 ” [55]. Usando técnicas experimentais de sinterização rápida, observou que durante o primeiros 20 s, uma fração de retração total, até 95%, foi registrada [55]. Houve uma perda inicial de área de superfície, antes da retração que começou durante o aquecimento do compacto para a temperatura desejada, um processo que requer apenas alguns segundos. Foi fundamentado que esta perda quase instantânea da área de superfície corresponde à formação de zonas de junção entre as partículas do compacto. A formação rápida das junções entre as partículas, antes do início da retração, envolve a criação de uma elevada concentração de vazios no interior dessas junções. A retração dos compactos resultam, em seguida, de uma diminuição da distância entre os centros das partículas devido à aniquilação dos vazios presos na zona de junção. Como a concentração de vazios presos no interior da zona de junção excede consideravelmente a concentração de equilíbrio termodinâmico, a difusão pode ser considerada como independente do tempo e controlada apenas pela probabilidade do salto dos íons em posições de reticulado, enquanto a concentração de vazios excede o teor de equilíbrio. Qualquer sinterização adicional, após a concentração não-equilibrada inicial de vazios está esgotada, corresponde com a difusão de vazios (vacâncias) equilibrados.

Em outro estudo sobre a cinética de tamanho de grão dependendo do crescimento do grão observadas em nanocristalinas Fe, Krill et al. [61] também estabeleceram o seu modelo com base na existência de volume em excesso com os contorno de grão. O “excesso” de volume está na forma de vazios, o que leva a uma concentração vazios de não-equilíbrio.

Finalmente, os mecanismos de densificação rápidos de Nanoestruturas também estão relacionado com as orientações preferenciais cristalinas. Tem sido observado que, em pós manoestruturados não aglomerados, a formação do pescoço primeiro ocorre, não aleatoriamente entre as partículas, mas pelo acasalamento ordenado de paralelos, as facetas cristalograficamente alinhados nas superfícies das partículas [18].

2.3.4.2 Crescimento de grãos durante a sinterização de pós nanoestruturados

A principal motivação para o estudo da sinterização de partículas de tamanho nanométrico é associada a entender o fenômeno do rápido crescimento de grão durante o início da sinterização. Em muitos casos, particularmente quando o objetivo é produzir materiais de grãos nanoestruturados, o objetivo da sinterização de pós nanoestruturados é conseguir densificação total, bem como a retenção da estrutura de grão nanométricos no material sinterizado[18].

Estudos tem mostrado que geralmente após a sinterização, as estruturas nanométricas perdem as características de nanoescala porque o tamanho de grão cresce acima de 100 nm. Portanto, compreender e controlar o crescimento de grãos é uma questão técnico-científica crítica da sinterização de pós nanoestruturados.

Em um estudo da estabilidade de pós metálicos nanométricos de Ferro, Malow e Koch [62, 63 e 64] relataram que a taxa de crescimento dos grãos do pó nanoestruturado de Fe, é inicialmente muito rápida (<5min) quando aquecida a várias temperaturas. O Crescimento de grãos, em seguida, estabiliza durante a realização da isotérmica estendida (até 142h). Durante a exploração da isotérmica, o crescimento de grãos segue uma lei genérica parabólica e é semelhante à encontrada em materiais granulados. Note-se, com base na Figura 2.12, que no primeiro ponto de dados das curvas isotérmicas a altas temperaturas de recozimento (825K), os tamanhos de grão são já várias vezes (3 a 6x) maiores do que o tamanho de grão original (~8nm). Todos tamanhos de grão foram calculados pela Equação de Scherrer.

Figura 2.12: Evolução do tamanho de grão em função do tempo de patamar em três temperaturas de recozimento para ferro nanoestruturado [18].

Em outras palavras, os grãos crescem rapidamente durante aumento da temperatura, antes de atingir a temperatura de isoterma de sinterização pré-seleccionada. Em outro estudo do crescimento de grão de pós manoestruturados, utilizando técnica de difração de raios X em luz sincrotron *in situ*, Krill et al. [61] demonstraram que o crescimento de grãos de Nanoestruturas de Fe, é composto por três etapas: o “surto de crescimento inicial”, uma fase de crescimento linear e a fase normal parabólico, como mostrado na Figura 2.13. Mais uma vez, o estágio normal parabólico pode ser modelado utilizando a lei de crescimento clássico parabólico de grãos, porém o “surto de crescimento inicial” manoestruturado de Fe durante o tratamento térmico não foi capturado pelos estudos isotérmicos.

Figura 2.13: Dependência da cinética de crescimento do tamanho de grãos observada em estruturas nanocristalinas de Fe [18].

O Crescimento de grãos durante sinterização de pós nanoestruturados também depende fortemente da temperatura. A Figura 2.14 mostra a relação entre o tamanho do grão e da temperatura durante o tratamento térmico de pó de cobalto manoestruturado [65]. É óbvio que o crescimento dos grãos é inicialmente lento a temperaturas muito baixas e que ele acelera dramaticamente quando a temperatura for superior a uma aparente faixa de temperatura crítica. A Figura 2.15 fornece um outro exemplo da relação entre o tamanho do grão e de temperatura durante o aquecimento do pó manoestruturado WC-Co, a uma taxa de aquecimento de 1°C/min [66]. Isto mostra que o tamanho de grão original (20nm) aumentou quase 45 vezes atingindo 900nm. Este crescimento de grão “explosivo”

ocorre quase instantaneamente durante o aumento do calor, sem significativo tempo de espera. Comportamento semelhante também tem sido relatado para a sinterização de outras cerâmicas nanocristalinas, bem como para pós metálicos [67 e 68]. Parece existir uma temperatura crítica, acima do qual o crescimento dos grãos acelera dramaticamente como uma função da temperatura.

Figura 2.14: Mudança de tamanho médio do grão (intercepto linear) com temperatura de tratamento térmico, medido em nanocristais de Co puro [18].

As questões específicas de crescimento de grãos durante a sinterização podem ser estudadas através da análise da relação do tamanho de grão *versus* densidade relativa. Em um dos primeiros estudos do crescimento de grãos na sinterização de pós cerâmicos nanométricos em 1990, Owen e Chokshi [69] e Averbach et al. [70] mostraram que a densificação dos óxidos sem significativo crescimento de grãos ocorre até a densidade atingir ~90% de densificação. Em seguida, o crescimento dos grãos torna-se muito rápido. Este fenômeno foi observado em muitos materiais diferentes [20, 21, 71 e 72].

Figura 2.15: Tamanho de grão *versus* temperatura durante o aquecimento até de pó nanoestruturado WC-Co na taxa de aquecimento de 10°C/min [66].

Uma correlação típica entre o tamanho de grão e densidade relativa, durante a sinterização de pós nanoestruturados está esquematicamente mostrada na Figura 2.16. Esta correlação implica que o crescimento dos grãos durante a sinterização é constituída por duas fases: as fases iniciais de sinterização, antes do compacto de pó atingir 90% da densidade relativa, e as fases tardias da sinterização, quando a densidade relativa é superior a 90%. Acredita-se que a fase tardia de crescimento dos grãos pode ser vista como o crescimento "normal" dos grãos, semelhante à encontrada em materiais granulados com migração pelo contorno, mas incorporando o efeito de fixação por poros fechados. Em contraste, a fase inicial do crescimento de grãos durante a sinterização é muitas vezes referido como "coalescimento de grãos".

A Figura 2.16 mostra outro exemplo de crescimento de grãos *versus* densificação durante a sinterização de materiais nanoestruturados de Y_2O_3 [73]. Este trabalho demonstrou que a fase de crescimento normal dos grãos durante a sinterização, o mecanismo que será discutido mais tarde nesta secção, pode ser controlada. O resultado mostra também que, no ponto de início crescimento normal de grãos, é controlado no contorno de grão, o tamanho de grão cresceu entre 4 e 6 vezes em relação ao tamanho de grão inicial do pó. Esta parte do crescimento de grãos é atribuída a coalescimento de grãos (Estágio II).

Figura 2.16: Relação entre o crescimento de grãos e densificação durante sinterização de pós nanoestruturados. I: fase inicial de crescimento de grãos; II: fase final de crescimento de grãos [66].

Nas Figura 2.17 e Figura 2.18 para um tamanho de grão crescente de Y_2O_3 , com densidade de sinterização normal. (Tempo de Aquecimento mostrado em detalhe). Mesmo com finos pós de iniciais (30 nm), o tamanho de grão final de cerâmica densa é bem maior que 200 nm, independentemente de dopante que foi utilizado. A área sombreada indica o regime de tamanho de grão vulgarmente definida como materiais nanoestruturado. A densidades mais baixas, a média de tamanho de grão (partículas) foi estimada pela superfície de fratura. A densidades mais elevadas, o tamanho de grão foi obtida multiplicando por 1,56 o comprimento médio de intercepção linear de pelo menos 500 grãos. b tamanho de grão de Y_2O_3 em duas etapas de sinterização (Tempo Aquecimento mostrado na inserção). Note-se que o tamanho do grão permanece constante na segunda etapa de sinterização, apesar da melhora da densidade a 100% [73].

Figura 2.17: Tamanho de grão crescente de Y_2O_3 versus densidade relativa [73].

Figura 2.18: Tamanho de grão crescente de Y_2O_3 versus densidade relativa [73].

Outra abordagem para estudar a relação entre a densificação *versus* crescimento de grão de sinterização de pós nanométricos de tungstênio foi desenvolvido por German *et al.* [74]. A dinâmica da densificação e crescimento de grão é descrita pela teoria de sinterização contínua [75], como segue:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{9\gamma\theta}{4\eta G} \quad (2.12)$$

onde ρ é densidade do sinterizado, η é a porosidade, γ é a tensão superficial, η é a viscosidade efetiva do corpo poroso e G é o tamanho de grão. A fim de aplicar a equação acima, na relação entre o tamanho de grão e a densificação, obtemos outra relação:

$$\frac{dG}{dt} = \chi K \left(\frac{G_0}{G} \right)^{n-1} \theta^{-(n-1)/2} \quad (2.13)$$

onde χ é uma constante do material, K é a taxa de crescimento dos grãos de referência, G_0 é o tamanho de partícula (grão) inicial e n é uma constante do material. Para resolver as Equações (2.12 e (2.13 tanto a densidade e o tamanho dos grãos podem ser avaliados.

Ainda outra abordagem é a parametrização para estudar a relação entre a densificação e o crescimento de grão, baseado no método da curva mestre de sinterização [76, 77 e 78].

Vale ressaltar que, as relações citadas anteriormente, foram desenvolvidas para situações gerais utilizando o modelo de duas esferas de igual tamanho, sem explicitamente considerar os efeitos de tamanhos de partículas em nanoescala.

Em resumo, a partir de uma perspectiva cinética de crescimento de grão como função do tempo, as observações experimentais, como descritas anteriormente sugerem que o crescimento dos grãos de estruturas nanométricas durante a sinterização pode ser tratada como consistindo de dois passos: um processo de crescimento dinâmico de grãos que ocorre durante o aquecimento e no início da isoterma de sinterização; e o crescimento de grãos estático durante exploração isotérmica. Da perspectiva das interrelações entre o crescimento do grão a densificação, o crescimento de grão durante a sinterização consiste em duas etapas: primeiro, quando a densidade relativa é inferior, e em segundo lugar, quando a densidade relativa é superior a 90% [18].

Deve ser enfatizado que, embora na fase tardia de crescimento dos grãos, quando a densidade relativa é maior do que 90%, representa a maioria do crescimento total de grãos, o crescimento de grãos em fase inicial que ocorre durante o aquecimento (quando a densidade relativa é ainda inferior a 90%) é significativo e suficiente para ultrapassar a nanoescala. Assim, para que o tamanho de grão seja mantido em nanoescala, esta parte do crescimento de grãos deve ser controlada. No entanto, é apresentado em pesquisas que, embora a fase inicial do processo de crescimento de grãos seja fundamental para

sinterização de pós nanoestruturados, poucos estudos publicados até o momento focam sobre esse aspecto do crescimento de grão [18].

a) Crescimento de grão normal durante sinterização de pós nanoestruturados para densidade relativa >90%

Em geral, quando a densidade relativa é superior a 90% durante a sinterização das partículas de tamanho micrométricos, a ligação entre as partículas de pó por crescimento do pescoço está bem desenvolvida e a maioria dos poros dentro de um corpo sinterizado estão fechados. O crescimento de grão durante o processo de sinterização contínua de densificação é semelhante ao de materiais a granulados durante o tratamento térmico, embora os poros restantes possam ainda dificultar a cinética de crescimento de grãos durante este estágio. Por conseguinte, nesta fase do crescimento de grãos é referido como o crescimento “normal” de grãos. Devido ao fato de a maioria das propriedades dos materiais sinterizados depender fortemente de seus tamanhos de grão finais, a fase final de crescimento dos grãos durante a sinterização recebe uma atenção especial em estudos científicos.

Lei de crescimento de grão: cinética de crescimento normal de grãos

O tratamento clássico de crescimento de grão em materiais sólidos foi analisado em vários estudos [24, 39, 79 e 80]. Acredita-se geralmente que o mecanismo de crescimento de grãos em grandes quantidades de materiais é direcionada através da migração pela curvatura de contornos de grãos, e a taxa de crescimento dos grãos é inversamente proporcional ao tamanho de grão [81]:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{M}{G} \quad (2.14)$$

onde M é uma constante. Com a integração ao longo do tempo, a lei de crescimento parabólica clássico grão é

$$G(t)^2 - G_0^2 = kt \quad (2.15)$$

onde $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ é a constante de velocidade de crescimento de grãos que é uma função da mobilidade do limite de grão, k_0 é uma constante, Q é a energia de ativação para a migração do contorno de grão, R é constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Na prática, os dados experimentais de crescimento de grãos nem sempre se encaixam na Equação (2.15) com o expoente é igual a dois, sendo assim, a lei crescimento parabólico grão é geralmente generalizado como:

$$G(t)^n - G_0^n = kt \quad (2.16)$$

A Equação (2.16) é denominada como *modelo geral de crescimento parabólico de grãos* [82]. Quando n é variável, a cinética de crescimento de grãos pode ser melhor descrito pela Equação (2.16). Considerando o efeito de fatores como a segregação de impurezas em contornos de grão que atenuam o crescimento do grão, a dependência do tamanho de grão do tempo é modificado como [83 e 84]:

$$\frac{G_0 - G(t)}{G_\infty} + \ln \left[\frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G(t)} \right] = kt \quad (2.17)$$

onde G_∞ denota o tamanho de grão quando os grãos de cessam de crescer a $t \rightarrow \infty$. Este é também denominado como *modelo de crescimento de grão com impedimento* [82].

No processo de crescimento dos grãos, a fração de volume de contornos de grão diminui, portanto, é esperado um aumento na concentração de soluto e átomos de impureza segregadas para o contorno de grão, resultando numa força de tamanho de grãos dependente do retardamento sobre a migração do contorno de grão. Nesta base, Michels et al. [85] propôs um *modelo com de crescimento de grãos com tamanho de impedimento dependente* [82].

$$G(t) = \left[G_\infty^2 - (G_\infty^2 - G_0^2) \exp(-kt) \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

Em um estudo detalhado do crescimento de grãos de Fé manoestruturados, Natter [82] aplicou todos os três modelos de crescimento de grãos para os dados de tamanho de grão em função do tempo, como mostrado na Figura 2.19. Notou-se que o modelo de crescimento generalizado parabólico ajusta apropriadamente os dados a baixa temperatura, com expoentes de crescimento de grãos irrealisticamente grandes de $n=10$. O modelo de crescimento com impedimento produz o melhor ajuste entre os três modelos considerados. Na Figura 2.19, as linhas representam o ajuste com diferentes modelos de crescimento de grãos cinéticos; linhas tracejadas representam encaixar com o modelo de crescimento parabólico de grão generalizado; linhas sólidas representam encaixar com o modelo de crescimento de grãos com impedimento; quebrados linhas pontilhadas representam encaixar com impedimento tamanho dependente.

Figura 2.19: Temperatura e tempo de evolução do volume ponderado diâmetros médios de cristalitos de nano-Fe [18].

Usando os parâmetros ajustáveis contidos nestes modelos, os autores calcularam as constantes de velocidade (Constante de Crescimento de Grão - K) e, portanto, as energias de ativação para o crescimento de grãos de manoestruturado Fe. Concluiu-se que, embora o modelo generalizado parabólico possibilitasse um bom ajuste com n valores de variáveis, a energia de ativação calculado com base no que se encaixam era excessivamente elevados (220 kJ/mol) para o que é assumido como sendo de difusão de contorno de grãos em Fé manoestruturado.

O cálculo da energia de ativação, com base na Constante de Crescimento de Grão - K deduzida a partir do modelo de impedimento [86 e 87]. Assim, com base nas energias de ativação calculadas, os autores concluíram que o modelo de crescimento dos grãos com impedimento era um bom candidato para descrever a cinética isotérmica de crescimento dos grãos de metais manoestruturados.

Ainda assim, é importante salientar que, uma abordagem que utiliza os valores da energia de ativação para obter uma visão sobre o crescimento de grão ou de mecanismos de densificação é inerentemente limitado devido às limitações dos modelos existentes, pois

o crescimento dos grãos de Nanoestruturas durante a sinterização pode ser atribuído a múltiplos mecanismos faz com que o assunto seja ainda mais complicado [18].

Efeito de poros no crescimento de grãos nos últimos estágios de sinterização

Tal como na sinterização de partículas micrométricas, na fase final da sinterização de Nanoestruturas, o crescimento de grãos não será afetado pelos poros restantes. O efeito dos poros sobre o crescimento de grão durante a fase final da sinterização convencional foi revisto por Rahaman e Kang [39 e 80].

Na fase final do processo de sinterização, os poros esféricos isolados estão situados nas fronteiras de grão e, em particular, nas junções triplas. Portanto, espera-se que um grande número de poros exista em um sistema com grãos nanométricos. Poros são considerados como uma segunda fase, com força de inibição contra o movimento de fronteira. Devido à presença de grande número de poros no sistema, no início da fase final de sinterização de pós nanoestruturados, a taxa de crescimento dos grãos é lenta. Mas, como produto da sinterização, há diminuição tanto o número e o tamanho dos poros como um resultado de compressão. Quando a densidade atinge o valor específico em que o limite é capaz de romper com a inibição do poro (ie ocorre à separação do poro/contorno), o crescimento de grão irá acelerar dramaticamente.

Sinterização em duas etapas: dissociação entre a densificação eo crescimento de grãos

Como um exemplo de compreensão e controle do crescimento normal de grão durante a sinterização de pós nanoestruturados, Chen e Wang desenvolveram uma abordagem inteligente para dissociar o crescimento de grãos de partículas de tamanho nanométrico a partir da densificação [73], utilizando um processo de sinterização sem pressão para densificar totalmente Y_2O_3 nanoestruturado. Em um processo simples de duas etapas, o compacto é brevemente aquecido a $1.310^{\circ}C$; a temperatura é então baixada para $1.150^{\circ}C$ e mantida a essa temperatura durante um período de tempo prolongado. Como resultado, o material pode ser sinterizado à densidade total com crescimento de grãos mínimo. Se a temperatura mais baixa é aplicada no início, a densificação completa não seria possível. É fundamentado, então, que a supressão do crescimento de grãos de fase final é obtida através da exploração da diferença na cinética de difusão entre o contorno de grão e a migração do contorno de grão. O crescimento de

grãos requer a migração de contornos grãos, que exige maior energia de ativação de difusão do contorno de grão. A uma temperatura que seja suficientemente elevada para ultrapassar as dificuldades de energia para a difusão do contorno de grão, mas suficientemente baixa para desativar a migração do contorno de grão, a densificação irá prosseguir através de difusão do contorno de grão, sem desencadear o crescimento significativo dos grãos. Este fenómeno foi ainda estudada em várias publicações de Kim et al. [88 e 89].

Note-se, mais uma vez, que neste trabalho bem sucedido para dissociar crescimento de grão da densificação através da exploração diferenças nos mecanismos de contornos de grãos, os autores explicitamente mostraram que, no início do segundo passo de sinterização, o tamanho do grão aumenta 4 a 6 vezes mais do que o tamanho original do pó, o que é atribuído para “engrossamento” durante o passo de sinterização inicial Figura 2.19.

b) Crescimento inicial de grãos - engrossamento - das Nanoestruturas durante as fases iniciais de sinterização (densidade relativa <90%)

A discussão anterior fornece evidências de uma fase inicial do crescimento de grãos. Esta parte do crescimento dos grãos ocorre no início da sinterização, muitas vezes durante o aquecimento quando a densidade relativa é inferior a 90%. Na sinterização convencional de pós micrométricos, a contribuição do crescimento inicial de grãos para o tamanho final de grãos é relativamente menor, em comparação com a do crescimento normal de grãos durante as fases finais da sinterização. Para sinterização de pós nanoestruturados, no entanto, a quantidade do crescimento de grãos inicial é significativa e, em muitos casos suficiente para levar o material a perder as suas características nanocristalinas. Além disso, o crescimento de grãos inicial pode ser descrito pela lei clássica de crescimento grão generalizada parabólica somente se os valores de expoente de crescimento muito grandes são utilizados, o que não representam os processos físicos. Isto implica que o mecanismo de crescimento dos grãos na fase inicial pode ser diferente do que a do estágio normal de crescimento de grão.

Formação de pescoço e engrossamento das Nanoestruturas

Para entender o crescimento inicial de grãos, a questão fundamental é a interação entre partículas ultrafinas no início da sinterização. Segundo as teorias clássicas de sinterização por Kingery [90] e Coble [91] os pescoços irão se formar e crescer entre as partículas adjacentes, que são assumidos como tendo um diâmetro igual. A densificação é modelada com a abordagem dos centros das duas partículas. Nesta situação, não houve crescimento de grãos que ocorre no início do processo de sinterização. Em sistemas práticos de pó finos ou ultrafinos, no entanto, há sempre as distribuições de tamanho de partículas. A densificação e o comportamento de crescimento de grãos vão ser bem diferente. A Figura 2.20 ilustra que, quando partículas muito finas estão em contato, onde as dimensões das partículas não são uniformes, a difusão de interpartículas conduzirá a “engrossamento” das partículas, para além de formação do pescoço. Partículas de grandes dimensões vão crescer à custa de pequenas partículas.

Figura 2.20: Arranjo linear de duas esferas de raios inicial de r_1 e r_2 ($r_1 > r_2$) [59]
 (a) um só toque, sem formação de interface; (b) quando $r_1/r_2 < R_c$;
 (c) $r_1/r_2 = R_c$; (d) $r_1/r_2 > R_c$

O “engrossamento” das partículas pode ser entendido utilizando os critérios indicados pela Equação (2.19), que foi expressa pela primeira vez por Lange [19] com base no conceito inicial Kingery de estabilidade de poro [48].

$$R_c = -\frac{1}{\cos \phi_e} \quad (2.19)$$

onde R_c é chamado proporção de tamanho de partícula crítica para a migração de contorno e ϕ_e é o ângulo diedral que relaciona a energia de superfície e a energia de contorno de grão. Lange explicou que, quando a proporção de tamanho entre duas partículas (razão) é maior que o tamanho crítico R_c , a migração do contorno de grão irá ocorrer, resultando num crescimento de grãos. Quando a relação é menor do que R_c , a migração de contorno irá produzir um aumento na área contorno de grão e é energeticamente desfavorável. Nesta situação, o transporte de massa de interpartículas irá acontecer

primeiro, a fim de aumentar a proporção de tamanho entre as partículas adjacentes. Este processo de “engrossamento” não vai parar até que a proporção de tamanho $R=r_1/r_2$ atinja R_c . Em seguida, a migração do contorno de grão vai assumir porque a condição para a migração do contorno de grão é agora energeticamente satisfeita.

Os estudos realizados por Lange [19] e Kingery [48] destinado a explicar a estabilidade de poros na fase intermédia do processo de sinterização. E ainda Shi, aplicados os critérios de relação de tamanho crítico para a sinterização inicial de partículas ultrafinas [59 e 60]. Mostrou que a força motriz para o crescimento do pescoço e difusão de interpartículas são dadas respectivamente é como se segue:

$$\Delta\mu_n = \gamma_s \Omega \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.20)$$

$$\Delta\mu_c = 2\gamma_s \Omega \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.21)$$

onde $\Delta\mu_n$ e $\Delta\mu_c$ são potencial químico para a formação de pescoço e de transporte de massa entre duas partículas, γ_s é a energia de superfície, Ω é o volume atômico, X é o raio do pescoço e r é o raio de partículas (r_1 e r_2 são raios de duas partículas com diferentes tamanhos).

A Equação (2.21) indica que, se uma diferença de o raio de curvatura existe, o transporte de massa teria lugar a partir da área de maior curvatura para a área de menor curvatura. Este processo está relacionado com o “engrossamento” das partículas.

Considerando os mecanismos de “engrossamento” descrito anteriormente, o crescimento de grãos inicial pode, portanto, ser descrita por um modelo de crescimento duas etapas qualitativa [92]. Quando as partículas de tamanhos diferentes estão em contato, a primeira etapa no crescimento de grãos é de engrossamento devido ao transporte de massa de interpartículas através do crescimento de partículas maiores em partículas menores, que resultam no aumento do tamanho de grão médio independentemente do fato do tamanho razão r_1/r_2 ser maior ou menor do que R_c . Durante o “engrossamento” e progresso de sinterização, a proporção do tamanho entre as partículas podem aumentar. Quando a condição de proporção de tamanho de $r_1/r_2 > R_c$ é atingida, a migração do contorno de grão irá ocorrer, levando a segunda etapa do crescimento de grãos pela migração do contorno de grão. As Figura 2.20 e Figura 2.21 ilustram esquematicamente o processo de dois passos.

Figura 2.21: Mudança da configuração de partícula após a formação do ângulo diedral mostrado na Figura 2.20 [59].

- (a) quando a configuração $r_1/r_2 > R_c$ (contorno não pode se mover);
- (b) configuração resultou de transporte de massa entre as partículas antes de o movimento de fronteira;
- (c) configuração transitória, após o movimento de contorno, quando r_1/r_2 *trona-se* $> R_c$;
- (d) configuração final, quer diretamente por transporte de massa ou por transporte de massa combinada ao movimento de contorno.

As diferenças na cinética de crescimento de grãos em diferentes fases de sinterização sugerem diferenças nos mecanismos de crescimento de grão, o que também ser uma função dos sistemas específicos dos materiais. O mecanismo para o crescimento de grãos normal é que se acredita ser a migração do contorno de grão. No entanto, como indicado na discussão acima, o mecanismo de “engrossamento”, ou crescimento de grãos inicial, pode ser diferente, dependendo da situação específica no que diz respeito a relativas razões de tamanho de partículas e ângulos diedrais.

Mecanismos de crescimento de grãos iniciais

Com base nas teorias de crescimento de grãos convencionais, vários possíveis mecanismos de crescimento de grãos durante a sinterização de pós nanoestruturados podem existir, incluindo: migração pelo contorno de grão, a difusão/reprecipitação pela superfície, e coalescência. Compreensivelmente, espera-se que a difusão superficial seja mecanismo altamente provável, devido à tamanhos de partículas extremamente finos.

Tem sido demonstrado que a difusão pela superfície conduz ao crescimento de grão das estruturas nanométricas. Em um estudo da sinterização BaTiO_3 , Shi et al. observou-se que através do contato de partículas, as mesmas tornam-se uma partícula por meio de difusão superficial [57]. Os átomos da partículas são transportados por difusão superficial dissolvendo o pequeno para ser redepositado sobre a superfície da partícula maior. Esta é uma evidência direta do papel de difusão superficial no “engrossamento” das

Nanoestruturas no início de sinterização. Embora a difusão pela superfície no crescimento dos grãos não seja induzida a um mecanismo de crescimento amplamente reconhecido do grão, e que pode desempenhar um papel importante no crescimento inicial de grãos. É observado que a difusão pela superfície faz com que “engrossamento” das partículas maiores através do consumo de pequenas partículas, ou seja, crescimento de grãos não exige tanto a migração pelo contorno de grão, a rotação ou difusão do contorno de grão.

Considerando-se que o crescimento inicial de grãos durante a sinterização é o resultado de o “engrossamento” das Nanoestruturas devido à difusões interpartículas, existem outros mecanismos de difusão interpartículas, com exceção da difusão pela superfície, que podem também contribuir para a “engrossamento” das partículas. Em particular, existe um período de relaxamento para a redistribuição, a migração e aniquilação dos defeitos devido ao fato de que as Nanoestruturas não estão geralmente em estados de equilíbrio e são suscetíveis a conter quantidades excessivas de vários defeitos que são criados durante a produção de nanoparticles [93 e 94]. Devido a estrutura de não equilíbrio das Nanoestruturas, a difusividade é drasticamente aumentada durante o processo de relaxamento[95 e 96], que pode contribuir para o crescimento dinâmico de grãos no início da sinterização. O crescimento dinâmico de grão domina, geralmente, durante a fase de aquecimento e para os primeiros minutos depois de atingir a temperatura de pré-exploração da isotérma. Portanto, a rápida dinâmica de crescimento de grãos observada experimentalmente, mostra que o no primeiro momento da isotérma o tamanho de grãos é várias vezes maior que o tamanho de grãos inicial. O tempo de relaxamento depende do material, dos métodos de produção de Nanoestruturas e da temperatura.

O papel da migração pelo contorno de grão também deve ser considerado na discussão do crescimento de grão inicial durante sinterização de pós nanoestruturados. Como discutido anteriormente, para materiais de fase única em fases tardias da sinterização quando a densidade relativa é maior que 90%, a migração pelo contorno de grão é o mecanismo mais lógico de crescimento dos grãos como encontrado em materiais a grãos de fase única. A migração pelo contorno de grão também foi observada durante as fases iniciais da sinterização de nanopós de Al_2O_3 [58]. Quando as partículas de Al_2O_3 nanométricas foram submetidas a temperaturas elevadas em uma rápida sinterização, foi observado um instantâneo crescimento de grãos e acredita-se que a migração pelo contorno de grão é parte deste processo. Isto confirma a análise do “engrossamento” das Nanoestruturas que quando r_1/r_2 é maior do que R_c , a migração do contorno de grão irá ter lugar.

A coalescência é outro mecanismo de crescimento de grão que é frequentemente citado para explicar qualitativamente o crescimento do grão rápido. A Coalescência é um termo que é muitas vezes usado banalmente para descrever vários fenômenos. Por exemplo, a coalescência é por vezes utilizado alternadamente com a “sinterização” como termo para descrever o crescimento de partículas durante a síntese das partículas e o processo de crescimento [97, 98]. Para maior clareza, a coalescência é utilizado exclusivamente para descrever o aumento do tamanho do grão devido à fusão de dois grãos, eliminando os contornos de grão comum entre eles. Diferindo de outros processos de crescimento de grãos, que podem também ser descritos como a fusão de dois grãos, os dois grãos originais não devem demonstrar alteração significativa de sua morfologia antes da coalescência [18].

O termo coalescência, tal como definido acima, descreve uma forma única de crescimento dos grãos, que só pode ser realizado através de vários mecanismos de difusão. Possíveis mecanismos de coalescência incluem a difusão de contornos de grãos, escalada de discordâncias ao longo de contornos de grãos, ou até mesmo rotações dos grãos [18].

Efeitos dos aglomerados sobre o crescimento de grãos inicial

Outro fator importante nos mecanismos de crescimento de grãos durante sinterização de pós nanoestruturados é o papel dos aglomerados no crescimento dos grãos. Aglomerados são definidos como partículas ligeiramente comprimidas formando frações, enquanto os agregados são partículas embaladas conjuntamente em mais de uma forma definida equiaxial. A Figura 2.22 ilustra esquematicamente as diferenças entre os aglomerados e agregados. Mayo [21] aponta que o tamanho de grão é frequentemente relacionado com o tamanho dos aglomerados no início de sinterização. Como Mayo resumiu, quanto maior o tamanho do aglomerado, maior a temperatura de sinterização necessária para eliminar os poros intraglomerados grandes. Em contraste, o tamanho de cristalito tem pouco efeito sobre a temperatura necessária para alcançar densidade total. As mesmas temperaturas, no entanto, promovem o crescimento de grão para um ponto tal que o tamanho do grão pode facilmente inflar para o tamanho do aglomerado.

Figura 2.22: Diagramas esquemáticos de um pó aglomerado *a* e *b* agregados [18].

A Figura 2.23 mostra um aglomerado de WC-10Co quando aquecido a 800°C, enquanto a Figura 2.24 mostra a mesma estrutura compacta quando é aquecida até 1.200°C. Pode ser visto que os aglomerados originais, dentro do qual os grãos de WC são visíveis em 800°C, e já não existem há 1.200°C. Em vez disso, os grãos individuais com tamanhos semelhantes aos dos aglomerados, a temperaturas mais baixas constituem a microestrutura. Portanto, deduz-se que a densificação e o processo de crescimento de grãos durante sinterização de pós nanoestruturados, progrediu através da consolidação e crescimento de grãos dentro dos aglomerados individuais, e, em seguida, procedeu-se à consolidação e eliminação de porosidades entre aglomerados. Este processo de sinterização foi também observado e discutido por Petersson e Agren [99]. O processo que primeiro tem lugar dentro de aglomerados individuais foi caracterizado como de “nucleação” dos sítios. Um ponto chave destas observações, no que diz respeito à emissão de crescimento dos grãos durante sinterização de pós nanoestruturados, é o fato de que os grãos crescem dentro de aglomerados, provavelmente com uma barreira de energia relativamente baixa e, assim, rapidamente, durante as fases iniciais da sinterização.

Figura 2.23: Densificação e crescimento de grãos dentro de partículas individuais agregadas antes da maior densificação [18].

Figura 2.24: Microestrutura da mesma amostra da Figura 2.23 a 1.200°C, os aglomerados foram transformados em grãos individuais [18].

Para explicar o efeito dos aglomerados, Lange [47] classificou a estrutura de um pó compacto como uma estrutura hierárquica de aglomerados, domínios e partículas primárias, como mostrado na Figura 2.25. A definição do número de coordenação que é o número de partículas em torno do poro, Lange explicou que os poros dentro de domínios têm o menor número de coordenação, poros entre domínios têm maior, e poros entre aglomerados têm o maior número de coordenação. A Figura 2.26 mostra

esquematicamente a distribuição do volume das três classes de poros como uma função do número de coordenação. Quando $N < N_c$, um poro é instável. Caso contrário, o crescimento de grãos, ou de “engrossamento” das partículas dentro de aglomerados, será necessário para a eliminação do poro e da continuação da sinterização. Isto explica a correlação entre o crescimento de grão e do tamanho de aglomerados.

Figura 2.25: Representação esquemática da estrutura hierárquica de aglomerados (círculo grande), os domínios (círculo pequeno) e partículas primárias (pontos dentro dos círculos pequenos) [18].

Figura 2.26: Esquema de distribuição dos poros e número coordenação (R) de pó aglomerado indicando três classes de poros, ou seja, aqueles dentro de domínios, aqueles entre os domínios e aqueles entre aglomerados [47].

2.3.5 Tecnologias de Sinterização de Nanoestruturas

Tecnologias de sinterização inovadoras incluem a técnica de Sinterização em Duas Etapas e várias técnicas de Sinterização com Pressão Assistida. A sinterização em duas etapas é projetada para dissociar a densificação e processos de crescimento de grão que ocorrem durante a sinterização sem pressão convencional. Técnicas de sinterização com pressões assistidas são concebidas para alcançar plena densificação mantendo tamanhos de grãos nanométricos. Processos convencionais de pressão assistidas, incluindo prensagem a quente (HP) e prensagem isostática a quente (HIP), têm sido utilizados para a sinterização e consolidação de pós nanométricos. Outros processos de sinterização únicos, tais como microondas e Sinterização por Plasma (SPS) em sido amplamente aplicados em pesquisas de sinterização das Nanoestruturas.

2.4 CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

2.4.1 Zircônia – ZrO_2

O óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico muito utilizado, em função de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Este material é utilizado em várias áreas tais como: indústria química, nuclear, aeroespacial e médica. O emprego diversificado da zircônia deve-se principalmente a sua alta tenacidade e resistência mecânica, uma boa relação ‘peso/resistência mecânica’ e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos, dependendo da estrutura cristalina em que o material se encontrar.

Na década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar em temperatura ambiente, tanto resistência mecânica quanto tenacidade à fraturas similares aos aços [4]. Estas características são obtidas por meio de transformação martensítica induzida por tensão. No entanto, para se obter uma cerâmica com essas propriedades é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma de grãos e poros) adequadas, além de adição de óxidos estabilizantes, tais como MgO , La_2O_3 , CaO , CeO_2 e Y_2O_3 . A adição desses óxidos cristalinos estabilizantes permite a retenção das fases cúbicas e/ou tetragonal, à temperatura ambiente.

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua consequente transformação para a fase monoclinica, são consideradas pré-requisitos para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica à base de zircônia, tornando-a assim, um grande potencial para aplicações estruturais [100]. Para se compreender melhor este conceito de transformação e de fases é importante conhecer a estrutura cristalina da Zircônia.

2.4.2 Estrutura Cristalina da Zircônia

A zircônia pura é polimórfica e apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1.173°C), tetragonal (até 2.370°C) e cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2.680°C. A zircônia cúbica é tipicamente baseada na estrutura cristalina da fluorita cúbica de face centrada CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição (0,0,0) na rede CFC, e o oxigênio a posição ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). A estrutura tetragonal (t) e a monoclinica (m) são consideradas distorções da estrutura anterior [4].

Em trabalhos anteriores [101] os autores afirmam que as fases na pressão ambiente são: a monoclinica estável até 1.205°C, uma fase tetragonal de 1.205°C até 2.377°C, e a cúbica estável de 2.377°C até o ponto de fusão 2.710°C. A transformação de fases, de monoclinica para tetragonal, dita transformação martensítica, usualmente representada por “m→t”, é acompanhada por uma redução em volume molar, entre 3 e 3,5%. Na mudança de tetragonal para cúbica a variação de volume é inexistente ou desprezível. De fato, sob consideração termodinâmica, observa-se na Figura 2.27 que a declividade inicial no limite da transformação — derivada parcial do volume em relação à temperatura — é proporcional à mudança de volume para cada transformação. Isto significa que declividade inicial na mudança “m→t” é negativa e, no caso da mudança “t→c”, tende a zero (c = estrutura cúbica).

É bem estabelecido por pesquisas utilizadas de Espectroscopia Raman “in situ” [102,103 e 104] e difração de raios X [105], que a zircônia pura, à temperatura ambiente, sofre duas transformações de fases: quando submetida à pressão 3,5 GPa, e à cerca de 15GPa. Até 3,5GPa a zircônia retém a forma monoclinica. A fase observada quando submetida entre as tensões 3,5 e 15 GPa tem sido descrita por diferentes vezes como tetragonal ou centrossimétrica ortorrômbica, mas tudo leva a crer que, é certamente a centrossimétrica ortorrômbica [106]. Deve ser considerado que a cinética de transformação de fase induzida por pressão é, evidentemente, lenta à temperatura

ambiente, e, muitas vezes foram observadas misturas de fases oriundas de transformações incompletas.

Figura 2.27: Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura [101].

A transformação tetragonal-monoclinica durante o resfriamento da zircônia pura apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada em algumas evidências [107]:

- a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através de abaixamento súbito de temperatura;
- a transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas a 1170°C, conforme expressão a seguir:

Observa-se que há um pequeno desacordo de valores de temperaturas (diferenças na ordem de 0,3%) entre os trabalhos divulgados no mesmo ano [101 e 107], sendo o último resumido na expressão a seguir. Tais diferenças podem ser atribuídas a fatores diversos, como contaminação de material, condições de equipamentos, etc.

Na Tabela 2.2, a seguir, estão evidenciadas as dimensões cristalográficas da zircônia.

Tabela 2.2: Características dos polimorfos da zircônia [108].

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
Parâmetro de Rede*, em Å.	a = 5,124	a = 5,094 c = 5,177	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304

*O parâmetro de rede varia com o tipo de ânion e sua concentração.

Uma representação esquemática das células cristalográficas da zircônia pura é apresentada na Figura 2.28, conforme publicação em 1998, de autoria dos pesquisadores [101].

Figura 2.28: Representação esquemática das células cristalográficas Tetragonal e Monoclínica da Zircônia pura.

2.4.3 Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)

É uma mistura de polimorfos da zircônia fase cúbica (c_{ss}) e fase tetragonal metaestável (t_{ss}) ou monoclínica (m_{ss}). Usualmente, a PSZ consiste de quantidades maiores que 8% mol (2,77% peso) de MgO; 8% mol (3,81% peso) de CaO ou ainda 3 a 4% mol (5,4 a 7,1% peso) de Y_2O_3 .

A PSZ típica apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho está na faixa de 40 a 60 μm , com precipitados submicrométricos, tetragonais e monoclínicos, finamente dispersos [109].

2.4.4 Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)

A TZP consiste de uma quantidade de estabilizante menor do que a PSZ, por exemplo, 4 a 5% peso de Y_2O_3 . Apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 a $5\mu m$ [109].

Uma pequena quantidade de estabilizante, adicionada à zircônia pura, levará sua estrutura a uma fase tetragonal em temperaturas superiores a $1.000^\circ C$, e uma mistura de fases cúbica com monoclinica ou tetragonal em temperaturas menores. Portanto, a zircônia parcialmente estabilizada é também conhecida como zircônia tetragonal policristalina (TZP).

A classe de cerâmicas de zircônia estabilizadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), também chamadas de “Y-TZP”, é muito utilizada como biomateriais, pois apresenta boa biocompatibilidade. Devido aos avanços significativos dessas cerâmicas de nova geração, a partir de 1990 tornou-se possível a execução de próteses dentárias totalmente cerâmicas. Há uma tendência natural de substituição da subestrutura metálica por cerâmica de maior resistência mecânica [110 e 111].

Materiais como a alumina, e mais recentemente a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), vêm sendo utilizados na confecção de pilares totalmente cerâmico para implantes osseointegrados. O material foi avaliado quanto à sua biocompatibilidade e estabilidade química, utilizando testes de solubilidade química (Norma ISO 6872-95, Dental Ceramics), e os resultados foram plenamente satisfatórios, concluíram os autores acima citados Anusavice [110] e Rosenblum [111].

Entretanto, no caso da TZP, é necessário que seja adicionada uma quantidade maior que 16% mol (7,9% peso) de CaO, ou 16% mol (5,86% peso) de MgO, ou ainda 8% mol (13,75% peso) de Y_2O_3 , conforme informações captadas em publicação de Kumar [112]. Nesse trabalho os autores afirmam, também, que sua estrutura se torna uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até $2.500^\circ C$. Esta forma de zircônia pura tem um alto ponto de fusão ($2.700^\circ C$) e uma baixa condutividade térmica [113].

O polimorfismo da zircônia restringe seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações pode provocar tensões internas e, até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações. No mesmo trabalho é afirmado que adições de certas quantidades de óxidos estabilizantes,

sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes como CaO , CeO_2 , MgO e Y_2O_3 , estabilizam a forma cúbica evitando transformação de fase durante o aquecimento ou o resfriamento. Os estabilizantes mais adequados são óxidos cujos cátions possuem estrutura cristalina cúbica, e a razão da diferença entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior a 40%.

Em consonância com este trabalho, são apresentados alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais [108]. A Tabela 2.3 apresenta alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais. Os tamanhos dos átomos comparados com o tamanho do átomo de zircônio é um fator importante para justificar os estabilizadores das fases da zircônia.

Tabela 2.3: Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio, este último medindo $0,84\text{\AA}$ [108].

Íon	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Ce^{4+}	Hf^{2+}	Mg^{2+}	Sc^{3+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Yb^{3+}
Raio Atômico ($\text{\AA}$)	1,42	1,12	0,97	0,83	0,89	0,87	1,26	1,10	1,12
R (%)	69	33	15	≈ 1	6	3,6	50	31	34

Ainda com referência ao trabalho citado acima, os sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como (i) precipitados ou (ii) de soluções sólidas na matriz zircônia.

- (i) Os sistemas precipitados são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia, em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 1.400\text{K}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes (ex: Ca e Mg) em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal e monoclinica.
- (ii) Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante (ex: Y_2O_3 e CeO_2) é tal que, cessa a mobilidade do cátion, e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Estes sistemas podem formar policristais de zircônia tetragonal, dependendo do teor de estabilizante.

Em síntese, na Tabela 2.4, está apresentada a composição química, as principais características térmicas e mecânicas da cerâmica Y-TZP (ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3), mais comumente utilizada.

Tabela 2.4: Principais Características das Cerâmicas “Y-TZP” [100].

CARACTERÍSTICAS*	QUANTITATIVOS
Composição química	ZrO ₂ + 3% mol Y ₂ O ₃
Massa específica	6,05 g/cm ³
Porosidade	< 0,1%
Resistência a fratura por flexão	900 – 1.200MPa
Resistência a compressão	2000MPa
Módulo de Elasticidade	210GPa
Tenacidade à fratura	7 - 10MPa.m ^{1/2}
Coefficiente de expansão térmica	11x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	2W.m.K ⁻¹
Coefficiente de Poisson – ν	0,23
Dureza	1.200HV

*Cerâmicas de alta densificação

Quando a ZrO₂ pura é aquecida a uma temperatura entre 1.470 K e 2.010 K e resfriada lentamente, sua estrutura cristalina começa a mudar de uma fase tetragonal para monoclinica a uma temperatura do intervalo (1.180 ± 20)°C. Durante o resfriamento para a temperatura ambiente, ocorre um aumento de volume, em torno de 3%, quando a estrutura cristalina tetragonal se transforma em monoclinica, conforme Figura 2.27 [101]. Essa transformação polimórfica pode ser evitada com certos aditivos, como 3% molar de óxido de ítrio (Y₂O₃). O aumento de volume neste caso é restringido se os cristais de zircônia forem suficientemente pequenos e a microestrutura forte o bastante para resistir às tensões resultantes. Este material é extremamente resistente (resistência à fratura por flexão de aproximadamente 900MPa) e tenaz com $K_{IC} \approx 9\text{MPa.m}^{1/2}$.

O mecanismo de proteção contra crescimento de trincas, pelo aumento da tenacidade por transformação de fases, ocorre em função da transformação controlada da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável. Vários tipos de mecanismos de “bloqueio de crescimento de trincas” são possíveis, incluindo microfraturas ortogonais ao plano da trinca, que ocasionam formação de zona dúctil, e formação de zona de transformação. Pelo controle da composição, do tamanho de partícula e da taxa de variação da temperatura com o tempo, a zircônia pode vir a ser densificada por meio da sinterização a uma temperatura elevada. Deste modo a estrutura tetragonal pode ser mantida, com os grãos individuais ou precipitada, à medida que ela é resfriada até a

temperatura ambiente. A fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente, e pode transformar-se em fase monoclinica com um aumento de volume, segundo a transformação martensítica “t→m”.

Quando tensões suficientes se desenvolvem na estrutura tetragonal e uma trinca começa a se propagar nas imediações, os cristais tetragonais (grãos) ou precipitados com metaestabilidade, próximos à extremidade da trinca, podem transformar-se na forma monoclinica estável. Neste processo, há uma expansão de 3% em volume dos cristais ou precipitados de ZrO_2 (Figura 2.27), e isso coloca a trinca sob tensões compressivas, dificultando sua progressão. Para que a trinca avançasse mais, seria necessária uma tensão adicional, atuando numa direção normal à superfície da trinca [114]. A Figura 2.29 apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$.

Figura 2.29: Diagrama de fases “Zircônia-Ítria”, na região rica em zircônia. As regiões indicadas por “t_{ss}”, “m_{ss}” e “c_{ss}” representam soluções sólidas das fases tetragonal, monoclinica e cúbica, respectivamente [113].

Neste diagrama é possível observar que a região de estabilidade da solução sólida tetragonal é bastante alta e que a temperatura da transformação “t→m” é bastante baixa. O óxido de ítrio (ou ítria) é usada também para a estabilização da zircônia e para melhorar a tenacidade à fratura [113].

Na Figura 2.30 tem-se um gráfico relacionando o teor de fase tetragonal com o percentual de ítria e o tamanho crítico de grão, em uma cerâmica “Y-TZP”. Pode-se observar experimentalmente que teores de Y_2O_3 abaixo de 3% exigem granulação mais refinada para reter a fase tetragonal [113].

Figura 2.30: Retenção de fase tetragonal, em função do tamanho crítico de grão [111].

Na Figura 2.31, a seguir, verifica-se que a zircônia com teor de Y_2O_3 próximo de 3% apresenta maior tenacidade, tendo constituição cristalográfica tetragonal e cúbica (Y-TZP).

Figura 2.31: Relação entre tenacidade à fratura, fase cristalina, e teor de Y_2O_3 [100].

2.4.5 Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica.

A transformação cristalográfica é acompanhada por uma expansão volumétrica que varia entre 3 e 5% [101, 114, 115 e 116]. Isso provoca tensões internas no material, gerando microtrincas ao redor dos grãos transformados, induzindo o corpo cerâmico à fragilidade e prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam a partir da transformação de fase “t→m”, ocorrem pela imposição de energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura.

Stevens [4], destaca três casos evidentes de mecanismos de tenacificação: microtrincamento, compressão superficial e indução por tensão. A mesma conclusão é comungada por outros pesquisadores [117, 118 e 119], que afirmam: “*mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca*”.

Estes mecanismos podem ser exemplificados em ‘Microtrincamento’, ‘Tensão compressiva superficial’ e ‘Transformação de Fases Induzida por Tensão’.

2.4.5.1 Microtrincamento:

O aumento de volume que ocorre na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induz ao aparecimento de microtrincas, conforme observado na Figura 2.32. A trinca propaga-se até encontrar a partícula da fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada. O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando consequentemente a tenacidade do cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado.

Objetivando obter tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo, de acordo com Clausen [120]. Segundo o mesmo autor, a tenacidade atinge um valor máximo, e a partir daí, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando um decréscimo da resistência. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens [4], publicado em 1986, apresentado na Figura 2.32, a seguir.

Figura 2.32: Interação entre a partícula de zircônia monoclinica transformada martensiticamente e a ponta da trinca [4].

2.4.5.2 Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica:

Através de tratamentos mecânicos superficiais, como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula tetragonal para monoclínica, onde são desenvolvidas tensões de compressão na superfície do material (Figura 2.33). Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que os defeitos internos no corpo do material.

O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia a partir de transformação é um fenômeno bem conhecido [121 e 122]. Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia de tetragonal para monoclínica, na superfície ou em sua vizinhança, devido à ausência de restrição próxima a superfície livre. Um considerável aumento na resistência à fratura do cerâmico pode ser obtido. A usinagem foi reconhecida como o mais eficiente método de indução da transformação de partículas tetragonais, já que tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade de 10 a 100 μm .

O efeito do aumento de resistência é reconhecido ser dependente da severidade da usinagem [123]. A quantidade de fase monoclínica presente na superfície decresce rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida em camadas. O benefício máximo é alcançado se a espessura da camada de tensão compressiva for maior que o tamanho crítico da falha, porém pequena quando comparada com a seção transversal do cerâmico. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens [4], apresentado na Figura 2.33.

Figura 2.33: Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação que ocorre na zircônia, de partículas de tetragonais metaestáveis em partículas monoclinicas, “t→m” [4].

2.4.5.3 Transformação de Fase Induzida por Tensão:

Uma trinca se propaga sob tensão (Figura 2.34), e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (tetragonal para monoclinica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como consequência um aumento na tenacidade da zircônia, conforme afirmação de Mammott [124].

A presença de falhas tais como trincas, poros ou inclusões num material cerâmico, resultam em concentradores de tensão, diminuindo a resistência mecânica do material, podendo resultar em falhas catastróficas [125].

A Equação (2.22), a seguir, exhibe a relação entre os concentradores de tensão na ponta de uma trinca elíptica e a resistência mecânica num material não dúctil [125].

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (2.22)$$

Nesta equação, os componentes significam:

σ_m → tensão máxima na ponta da trinca;

σ_a → tensão aplicada;

a → comprimento do semi-eixo maior da trinca;

ρ → raio da ponta da trinca.

Observa-se que a multiplicação da tensão na ponta da trinca é favorecida pelo comprimento e pela redução do raio de curvatura na ponta da trinca. Esta tensão, localizada na frente da ponta da trinca, é a responsável pela transformação martensítica (t→m), atuando no sentido de bloquear o avanço da trinca. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens [4], apresentado na (Figura 2.34).

Figura 2.34: Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica [4].

O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas se expandam contra uma matriz, formando um campo de tensões compressivas, próximo à ponta da trinca (Figura 2.35), que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca. Cannon [118] propõe o mesmo esquema, para explicar este comportamento.

Figura 2.35: Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca [118].

De maneira geral, a redução da resistência de um material cerâmico é afetada por uma combinação de fatores, como: formato do poro; a presença de trincas ou contornos de

grãos adjacentes aos poros; distância entre poros ou entre um poro, e a superfície; tamanho e formato de uma inclusão, e diferenças entre os módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica das inclusões e matriz [126].

No intuito de melhorar o desempenho das cerâmicas, principalmente a altas temperaturas, vários mecanismos são utilizados, como: tratamento térmico pós-sinterização para cristalização (devitrificação) da fase intergranular, e melhora da microestrutura; adição de “*whiskers*”, os quais atuam como verdadeiros escudos das pontas das trincas, impedindo de certa forma a propagação das mesmas, por meio da absorção de energia da ponta da trinca [4, 125 e 127].

Vários autores [126, 127 e 125], afirmam que, geralmente os mecanismos mais comuns de absorção de energia e, conseqüentemente, a paralisação da propagação da trinca presenciada nas cerâmicas de Si_3N_4 e SiC ocorre pela presença de grãos alongados (alta razão de aspecto) ou em forma de plaquetas, provocando uma transformação da energia da ponta da trinca em energia de superfície, e o mecanismo de ponteamento da trinca “*crack bridging*”, ocasionado por ligações pontuais entre as paredes da trinca; nestes casos a ponta da trinca desvia dos grãos. Uma esquematização destes dois casos é oferecida por Moon [128], indicado na Figura 2.36, a seguir.

Figura 2.36: Mecanismos de absorção de energia de propagação da trinca: Deflexão (acima) e “*Bridging*” (abaixo).

Para que isso seja realmente efetivo, as características das fases das cerâmicas constituem fatores importantes, tais como: composição, quantidade e estrutura cristalina da fase secundária aliada à morfologia, à razão de aspecto, ao tamanho e à distribuição dos grãos [129].

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho, cujas especificações são apresentadas na Tabela 3.1, são pós manoestruturado e microestruturados de zircônia (ZrO_2) tetragonal estabilizada com ítria da empresa TOSOH Corporation-Japan.

Tabela 3.1: Principais características dos pós cerâmicos utilizados nesse trabalho:

Características	Especificações técnicas (Dados do Fornecedor)	
	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulado	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ microparticulado
Fabricante / identificação	TOSOH Corp. Japão / TZ 3Y-E	TOSOH Corp. Japão /TZ 3YSB
Y_2O_3	5,21 (3% mol)	5,26 (3% mol)
Al_2O_3	0,247	$\leq 0,005$
SiO_2	0,005	$\leq 0,002$
Fe_2O_3	0,003	$\leq 0,002$
Na_2O	0,023	0,013
Ligante orgânico (não identificado)	3,61	3,39
ZrO_2	Balanço	Balanço
Área superficial específica (m^2/g)	$16,2 \pm 2,0$	$7,0 \pm 1,2$
Tamanho médio de partículas (μm)	0,15	0,68
Densidade (g/cm^3)	6,05	6,05
Tamanho de cristalito (nm)	40	120
Aspectos morfológicos
	N.A.	

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS – COMPACTAÇÃO

A técnica utilizada para a compactação foi a prensagem uniaxial a frio com ação única de pistão. Foram obtidos corpos à verde utilizando matrizes cilíndricas de aço

temperado (dureza superficial próxima a 60 HRC). O pistão e as paredes internas da matriz foram lubrificados com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Após lubrificação da matriz e acondicionamento do pó de zircônia, foi utilizada a prensagem uniaxial utilizando pressões de compactação que variaram entre 12,3 e 73,5 MPa, em tempos de compactação fixos, de 60 s, por amostra. A Tabela 3.2, apresenta as cargas aplicadas na compactação e suas respectivas pressões de compactação.

Tabela 3.2: Designação dos corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial a frio, em função da pressão de compactação utilizada.

Designação	Carga (ton)	Pressão Equivalente (MPa)
Z01	0,5	12,3
Z02	1,0	24,5
Z03	1,5	37,0
Z04	2,0	49,0
Z05	2,5	61,0
Z06	3,0	73,5
Z07*	3,0	73,5

*ZrO₂ (3% Y₂O₃) microparticulado

3.3 SINTERIZAÇÃO - DILATOMETRIA

Para as análises dilatométrica, corpos de prova de 4 x 4 x 10 mm³ foram compactados nas pressões indicadas na Tabela 3.3, e, em seguida, submetidos a análise por dilatometria visando avaliar a densificação/retração dos materiais.

Foi utilizado dilatômetro Netzsch DIL-402 (UFSJ), com taxa de aquecimento de 10⁰C/min e com padrão de Al₂O₃. Baseados nessas amostras, os compactos foram sinterizados em temperaturas distintas de 1.250, 1.300, 1.350 ou 1.400⁰C, com patamares máximos de 8h. Os resultados são apresentados em função de efeito de pressão de compactação e patamar de sinterização na retração total dos compactados.

3.4 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

Parte das amostras compactadas sob pressão de 73,5MPa (designadas Z06) foram sinterizadas entre 1.250°C e 1.400°C, utilizando o seguinte ciclo de sinterização:

- ✓ Entre a temperatura ambiente e 500⁰C, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 1⁰C/minuto e patamar de 60 minutos, com objetivo de liberação total do ligante presente no pó-de-partida;
- ✓ Ao final deste primeiro patamar de isoterma, a sinterização ocorreu com uma taxa de aquecimento de 10⁰C/minuto, até a temperatura final de sinterização;
- ✓ Em cada temperatura, lotes de 05 amostras foram sinterizados em tempos distintos de 0, 2, 4, 8 e 16h, visando identificar os efeitos do tempo de sinterização na densificação e no crescimento de grão;
- ✓ O resfriamento ocorreu com taxa de resfriamento de 10⁰C/minuto.

A temperatura mínima de 1.250⁰C foi estabelecida por estar próxima a temperatura de transformação martensítica ($ZrO_2^{(m-t-m)}$), responsável pela estabilização da fase tetragonal à temperatura ambiente.

Para efeitos comparativos, lotes de amostras baseadas na zircônia microestruturada, foram compactados a 73,5 MPa (designação Z07) e sinterizadas a 1.250, 1.350, 1.450, 1.530 e 1.600⁰C, em tempos variando entre 0 e 16h. Foi utilizado o mesmo ciclo de sinterização utilizado nas amostras nanoestruturas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMPACTADAS

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas em paquímetro com precisão de 0,01 mm, e posteriormente pesadas em balança analítica de precisão (10⁻⁵ g). Para um maior grau de precisão, foram realizadas 10 medições de cada amostra para obter um valor médio. A partir destes dados foi utilizada a Equação (3.1) para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho_v = \frac{massa_{amostra}}{volume} \text{ [g/cm}^3 \text{]} \quad (3.1)$$

Assim, de posse da massa específica aparente, este valor foi correlacionado com a massa específica teórica do ZrO₂(Y₂O₃) indicada pelo fabricante, e igual a 6,05 g/cm³.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

a) Densificação

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes [130], ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20⁰C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10⁻⁵ g), e cujos valores foram aplicados na Equação (3.2). Cada amostra ficou submersa por 30 s sendo então medida a massa da amostra imersa.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (3.2)$$

onde:

ρ_{Sint}	→	Massa específica das amostras sinterizadas [g/cm ³],
W_1	→	massa da amostra seca [g],
ρ_{H_2O}	→	massa específica da água a 20 ⁰ C [g/cm ³],
W_2	→	massa da amostra imersa [g],
W_F	→	massa do fio imerso [g].

O valor da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi obtido utilizando a Equação (3.3), a seguir:

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (3.3)$$

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), como demonstrado na Equação (3.4).

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{sint}}{\rho_T} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad (3.4)$$

b) Análise de fases

As fases presentes nas matérias-primas e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X utilizando difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6000. Este equipamento utiliza radiação Cu-K α e a varredura para análise foi estabelecida ser entre 20⁰ e 80⁰, com passo angular de 0,05⁰ e velocidade de 3s/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F_M) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ($\bar{1}11$)_M e (111)_M e do pico tetragonal (101)_T [131].

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1 + 0,311X_M} \quad (3.5)$$

onde,

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(111)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (3.6)$$

e $(111)_M$, $2\theta = 28^\circ$, $(111)_M$, $2\theta = 31.2^\circ$, $(101)_T$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos $(\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$ e no plano tetragonal $(101)_T$.

3.7 Caracterização Microestrutural

As matérias-primas e amostras sinterizadas, foram caracterizadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), visando avaliar os aspectos morfológicos do material. Nas matérias-primas (pós-de-partida), as mesmas foram observadas em MEV como recebidas, sem nenhum tipo de preparação especial além da metalização.

Já as amostras sinterizadas, tiveram um preparo especial para as observações microestruturais. Os detalhes dos equipamentos e procedimentos realizados são apresentados a seguir.

a) Preparação ceramográfica das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas foram cortadas em cortadeira automática, utilizando disco diamantado, e a seção transversal foi submetida à preparação ceramográfica com lixamento e polimento utilizando pasta de diamante de diversas granulometrias.

Preparação das Amostras:

Após embutimento das amostras, foi realizado o desbaste automático em lixas diamantadas de até $15\mu\text{m}$, e obtenção de uma superfície plana para análise. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pastas de diamante em diferentes faixas granulométricas, na seguinte sequência de 9, 6, 3 e $1\mu\text{m}$. Os tempos de lixamento e polimento variaram em função da evolução do processo.

As amostras polidas, devidamente identificadas, foram então retiradas do embutimento e lavadas em ultrassom e imersas em acetona por 5 minutos, visando retirada de sujeiras e impurezas provenientes do processo de preparação ceramográfica.

Após limpeza superficial, as amostras foram novamente para forno de sinterização onde sofreram ataque térmico para revelação dos contornos de grãos e, consequentemente, das suas microestruturas. As amostras foram aquecidas com taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até temperatura de 1.250°C , por 10 minutos, e em seguida resfriadas rapidamente ($50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até a temperatura ambiente.

b) Análise microestrutural

As amostras sinterizadas foram observadas quanto à microestrutura utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 1450VP com EDS acoplado, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LOM-EEL-USP. Foram analisadas as amostras sinterizadas nas seguintes condições:

- ✓ Amostras nanoestruturas: Temperaturas de 1.250°C , 1.300°C , 1.350°C ou 1.400°C , tempos de isoterma de 0, 2, 4, 8 ou 16h.
- ✓ Amostras microestruturadas: Temperaturas de 1.530°C ou 1.600°C , em tempos de isoterma de 0, 2, 4, 8 ou 16h.
- ✓ Estas amostras foram submetidas a recobrimento de ouro para que se tornassem condutoras. Assim, utilizando emissão de elétrons retroespalhados, várias imagens foram registradas e os resultados foram submetidos a análise de imagens.

c) Análise Automática de Imagens – NIH Image J

A distribuição de tamanhos de grão foi realizada utilizando-se o software livre de análise de imagens *IMAGE J*. Recentemente foi realizado um trabalho visando adaptar o programa às necessidades de caracterizações em materiais cerâmicos, tais como $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [132]. Com isso, rotinas de ajuste de imagens foram incorporadas ao software original, visando facilitar as análises de diferentes materiais cerâmicos.

A análise automática de imagens é feita por *softwares* próprios para análise de imagens. Um fator importante está na representatividade da amostra, ou seja, o número de amostras e campos de observação deve ser suficiente para que a análise seja representativa. Todas as micrografias utilizadas neste trabalho foram pré-processadas com filtros, visando à minimização das imperfeições existentes, tais como pixels ruidosos, contraste e/ou brilho inadequado, entre outras.

O NIH *ImageJ* é um programa de processamento de imagem de domínio público e distribuição gratuita, inspirado pelo NIH Image para Macintosh, desenvolvido pelo *National Institute of Health*, em Bethesda, liberado por Wayne Rasband. Ele trabalha como um *applet* ou como um aplicativo em qualquer computador que possua Java 1.1. Pode ler imagens TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS e "RAW". Suporta pilhas ou séries de imagens a serem processadas. Além disso é *multithreaded*, isto é, pode efetuar diferentes funções ao mesmo tempo, a leitura de uma pode ser executada em paralelo com outras operações [133].

Como parâmetro de medição utilizado para obtenção dos tamanhos médios de grão, foi utilizado o Diâmetro de *Feret*. O Diâmetro de *Feret* é uma forma de caracterizar o tamanho, que não depende da posição do objeto na imagem, ele é conhecido como o comprimento paquímetro. Define-se diâmetro de Feret (DF) como o diâmetro de um círculo com a mesma área do objeto analisado [134], sendo calculado a partir da equação:

$$DF = \sqrt{\frac{4Ar}{\pi}} \quad (3.7)$$

no qual Ar = Área, correspondente ao número de pixels no polígono. Sendo que, para o *ImageJ*, o macro Diâmetro do Feret é a distância mais longa entre dois pontos quaisquer ao longo da função “fronteira ROI” (interface retangular ou oval) do *software* livre *ImageJ* sendo uma opção inserida em *measurment ImageJ*.

Apesar da definição aparentemente simples, a evolução do conceito cria um conjunto de medidas. *Feret* Máximo e *Feret* Mínimo que passam a ser usados amplamente como medidas que descrevem comprimento e largura de partículas [133]. Ressalta-se que as variáveis *FeretX* e *FeretY* são as coordenadas do primeiro ponto da linha que representa o *Feret* Máximo (que no *ImageJ* é chamado simplesmente de *Feret*), conforme Figura 3.2. [134].

Figura 3.2: (a) projeção planar do grão; (b) projeção das retas tangenciadas sobre a imagem planar de um grão.

Para maior confiabilidade das medidas, uma população mínima de 500 grãos foi utilizada para a análise. A sequência de rotinas utilizadas neste trabalho está apresentada no **Apêndice A**.

d) Estudo do crescimento dos grãos de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Para determinar o crescimento de grãos, foi utilizada a equação clássica de crescimento de grão, Equação (2.16). Reescrevendo a mesma para as condições iniciais e finais de análise temos [135]:

$$G^n - G_0^n = k(t - t_0) \quad (3.8)$$

Onde, k é obtido pela equação de Arrhenius [136]:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (3.9)$$

Sendo que k é a constante de velocidade de crescimento de grãos que é uma função da mobilidade do limite de grão, k_0 é uma constante, Q é a energia de ativação para crescimento de grão, R é constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Traçando o gráfico $\ln(G - G_0)$ x $\ln T$, encontram-se os expoentes de crescimento de grão (n) pelo inverso da inclinação. Considerando $t_0=0$, e reescrevendo Equação (3.8), temos:

$$k = \frac{G^n - G_0^n}{t} \quad (3.10)$$

Conhecendo os valores de G , n e t , e aplicando os mesmos na Equação (3.10), obteve-se o valor de k (constante de velocidade de crescimento de grãos). Em seguida traçou-se o gráfico de $\ln k$ em função de $(1/T) \times 1.000$, obteve-se retas cuja inclinação reflete o valor de $-Q/R$, conforme Equação (3.9). Multiplicando o mesmo por $-R$, obtemos o valor da Q (energia de ativação para crescimento de grão).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos e analisados os resultados obtidos através da caracterização das matérias-primas, tanto por difração de raios X, quanto à morfologia dos pós, em seguida trabalhamos os resultados referentes aos compactos (nano e microparticulado), no que se refere a caracterização dos compactados, os efeitos da sinterização sobre os mesmos, tanto para as amostras que foram sinterizadas por dilatométrica quanto em forno convencional. Serão assim analisadas a densificação a das amostras, tanto a verde quanto após a sinterização, as fases presentes, os tamanhos médios de grão, a evolução do crescimento dos mesmos, considerando os expoentes de crescimento de grão encontrados, assim como suas energias de ativação, comparativamente entre os pós nano e microestruturados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A seguir são discutidos e analisados os resultados obtidos através da caracterização das matérias-primas.

4.1.1 Difratometria de Raios X

As fases presentes nas matérias-primas foram identificadas por difração de raios X. Os picos representativos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS. A Figura 4.1 apresenta a caracterização das fases presentes nos pós-cerâmicos utilizados no presente estudo.

(a)

(b)

Figura 4.1: Difratoograma de raios X das matérias-primas: a) pós manoeustruturado; b) microestruturados. Onde, (M) é ZrO_2 monoclinico e (T) é ZrO_2 tetragonal.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 4.1, pode ser observado que nos pós cerâmicos utilizados neste trabalho, estão presentes as fases zircônia (ZrO_2) tetragonal, majoritária, e monoclinica (badeleita) em menor quantidade. Os cálculos do percentual de fase monoclinica presente nestes pós indicaram que cerca de 11,3% e 10,5%, ambos em volume, de fase monoclinica foram encontrados nos pós nano e microestruturados, respectivamente. Esta quantidade de fase monoclinica pode ser considerada como proveniente do processo de atomização utilizado pelo fabricante na síntese destes materiais [137].

Conforme descrito anteriormente, segundo Stevens [4], existem três casos de mecanismos de tenacificação que são eles: Microtrincamento', 'Tensão compressiva superficial' e 'Transformação de Fases Induzida por Tensão'. Ressalta-se ainda que, alguns autores [117-119], afirmam que: *“mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca”*.

Logo, segundo eles [117-119], toda esta capacidade tenacificadora é baseada na presença da fase tetragonal. Sendo assim a fase monoclinica deve ser evitada durante a fabricação de cerâmicas de ZrO_2 , por não possuir capacidade tenacificadora [114]. A presença de cerca de 10% volume deste material poderia denegrir as propriedades do produto final. Porém, em trabalhos recentes que utilizam pós de zircônia com características similares a estes utilizados neste presente trabalho [138 e 139] mostram que a fase monoclinica (presente em até 23% em peso) se converte integralmente em fase tetragonal após a sinterização entre 1.300 e 1500⁰C. Nota-se ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, cerca de 3%, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos.

4.1.2 Morfologia dos Pós

Os aspectos morfológicos das matérias-primas, obtido a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura, são apresentados nas Figura 4.2 (a) e (b).

Figura 4.2: Micrografia representativa da morfologia dos aglomerados de pó de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: **(a)** nanométrico; **(b)** micrométrico.

Ressalta-se que a presença de cerca de 3,5% em peso de ligantes orgânicos utilizados na síntese das matérias-primas, conforme indicado na Tabela 3.1 justifica os resultados apresentados na Figura 4.2, pois é observado que em ambos os materiais, as partículas, na verdade são aglomerados de formato esférico, com tamanhos variados. Aglomerados, como já apresentados no capítulo 2.3.4.1 da revisão bibliográfica, possuem influência significativa nos resultados da densificação, seja nos valores absolutos de densificação quanto nas temperaturas finais nas quais a densificação ocorre.

Vários autores [18, 21 e 140], afirmam que a aglomeração das Nanoestruturas tem ação negativa sobre a sua sinterização das mesmas. Segundo eles, o tamanho extremamente fino e forte força de interação entre as partículas, levam as Nanoestruturas a formar aglomerados relativamente fortes. Por consequência o tamanho e a força das partículas aglomeradas afetam a taxa de densificação. Ainda segundo Mayo [21], quanto maior o tamanho do aglomerado e sua variação, maior a temperatura de sinterização. Porém, neste trabalho como o a matéria-prima (Tabela 3.1) foi oriunda de um único lote cujo tamanho tanto para o pó nanométrico quanto o micrométrico, com tamanho

médio de partículas (μm) de 0,15 μm e 0,68 μm , respectivamente, e tal efeito sobre a temperatura de sinterização não pode ser mensurado por este aspecto.

Ressalta-se ainda que uma distribuição de poros variada pode dificultar consideravelmente a densificação completa de um compactado [147]. No presente estudo, a presença do ligante nos pós-de-partida são justificáveis, pois facilitam a compactação, imprimindo ao material maior densidade relativa à verde em comparação a materiais similares compactados sem ajuda de ligantes [138]. Além disso, os dados fornecidos pelo fabricante [137] e os aspectos nanoestruturais deste material indicam que o ligante preenche homogeneamente as superfícies das partículas e permitem preenchimento uniforme dos espaços interpartículas. Com isso, os poros presentes nos compactos, possuem variações inferiores aos materiais compactados sem presença de ligantes, o que possibilita uma facilidade maior para que a densificação ocorra. Este efeito deve ser considerado tanto para pós manoestruturado quanto para pós microestruturados, assim, o efeito benéfico de sua presença é sensível para ambos materiais.

Porém, mais uma vez, o maior problema gerado pela presença do ligante ocorre sem dúvida, durante a sinterização dos compactos, pois este ligante orgânico evapora rapidamente, em temperaturas entre 150⁰C e 400⁰C, que pode levar ao aparecimento de canais de vazios que são gerados pela falta de controle desta evaporação [141]. O fabricante propõe a eliminação suave deste ligante, conduzindo uma taxa de aquecimento extremamente lenta e um considerável patamar, para sua eliminação durante a sinterização [137]. Com isso, evita-se que ocorram canais de vazios gerados pela falta de controle na evaporação do ligante, que acarretariam em poros de tamanhos extremamente altos, e de difícil eliminação pela simples ativação de mecanismos de sinterização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS

Os resultados de massa específica dos corpos à verde e a respectiva densidade relativa são apresentados na Tabela 4.1, tanto da $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanoestruturada, quanto à microestruturada, e por conseguinte representados na Figura 4.3. Para o cálculo da densidade relativa foi utilizada a massa específica teórica do $\text{ZrO}_2(3\%\text{mol Y}_2\text{O}_3)$, fornecida pelo fabricante e igual a 6,05 g/cm³ [137].

Tabela 4. 1: Massa específica a verde dos corpos de prova compactados

Matéria-prima	Identificação	Pressão de compactação (MPa)	Massa Específica a Verde [g/cm ³]	Densidade Relativa a Verde [%]
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Nanoestruturada	Z01	12,3	1,99 ± 0,06	33,02 ± 1,16
	Z02	24,5	2,24 ± 0,01	37,09 ± 0,63
	Z03	37,0	2,47 ± 0,01	40,79 ± 0,64
	Z04	49,0	2,56 ± 0,05	42,25 ± 1,02
	Z05	61,0	2,61 ± 0,01	43,09 ± 0,67
	Z06	73,5	2,68 ± 0,02	44,36 ± 0,56
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Microestruturada	Z07	73,5	2,67 ± 0,03	44,25 ± 0,55

Figura 4.3: Curva da densidade relativa à verde em função da pressão de compactação dos pós nanoestruturado.

Os dados mostram um aumento gradativo da densidade relativa à verde, proporcional à pressão de compactação aplicada nos nanopós. Porém, não é possível indicar qual o limite de compactabilidade do nanopós estudados, em face dos resultados apresentados. Mas, percebe-se uma redução no ganho relativo de compactação, ou seja na inclinação da curva *Densidade Relativa à Verde versus Pressão de Compactação*, com o aumento das pressões estudadas, mudança esta que ocorre entre 35 MPa e 40MPa (Figura 4.3). A pressão máxima estudada (73,5MPa), apresentou densidade a verde média de 44,36%. Granger e Guizard [138], desenvolveram estudo sobre sinterização de nanopós de

$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, aplicando pressão uniaxial de compactação de 100MPa, em pó similar ao utilizado neste trabalho, TOSOH - TZ-3YE. Seus resultados indicaram densidade relativa entre 42 e 43%, indicando boa correlação com os resultados encontrados no presente estudo.

O pó microestruturado, submetido a pressões de 73,5MPa apresentaram densidade relativa à verde média de 44,25%, e não apresentou variações significativas quando comparado ao resultado dos pós manoestruturado. A similaridade pode estar associada à presença de quantidade similar de ligante, o qual pode estar acomodando possíveis alterações no grau de compactação das amostras. Esses resultados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De uma forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas, e assim, a sinterização por fase sólida é facilitada [13].

4.3 SINTERIZAÇÕES DOS COMPACTADOS

Neste item são apresentados os estudos referentes à sinterização do $\text{ZrO}_2(3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoestruturado. O mesmo está dividido duas partes, em função da técnica utilizada para a realização da sinterização, sendo inicialmente apresentados os resultados da sinterização por dilatometria e posteriormente informações relativas à sinterização utilizando forno de sinterização convencional.

4.3.1 SINTERIZAÇÃO POR DILATOMETRIA

A seguir são apresentados os resultados do estudo de dilatometria. As amostras compactadas foram submetidos à sinterização em temperaturas de 1.250, 1.300, 1.350 e 1.400°C, com taxa de aquecimento e resfriamento fixas em 10°C/min. e com padrão de Al_2O_3 , levando às seguintes análises:

4.3.1.1 Efeito da pressão de compactação na retração linear.

A Figura 4.4 apresenta a curva dilatométrica dos pós de zircônia nanoestruturada, com diferentes pressões de compactação.

Figura 4.4: Retração linear (dL/L_0) em função da temperatura e da pressão de compactação.

Os resultados indicam que o início da retração e consequentemente a densificação, efetivamente ocorre em temperaturas próximas a 1.000°C . Nesta temperatura, os mecanismos de sinterização responsáveis pela densificação começam a atuar, reduzindo as dimensões do compacto, volumetricamente. Resultados similares foram encontrados por Granger e Guizard [138].

A pressão de compactação tem efeito associado aos valores de densidade relativa à verde apresentados na Figura 4.3. Assim amostra menos compactas, prensadas com menores pressões, apresentam maiores índices de retração, justamente, por apresentarem menores valores de massa específica a verde. Deve ser observado ainda que haja uma região, próxima a 400°C , onde uma sensível variação nos valores de retração está ocorrendo em todas as condições estudadas. Este comportamento está relacionado à liberação dos ligantes presentes nas matérias-primas. Como as taxas de aquecimento utilizadas na dilatometria foram de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, é possível perceber que existe uma variação na retração do compacto, um pouco acima de 400°C . Pela observação da Figura 4.4 não é possível identificar variações significativas na densificação, que possam ser relatadas ao aumento da densidade a verde (aumento da pressão de compactação). Porém, ao compararmos os resultados da taxa de retração linear (dL/dt) em função da temperatura, Figura 4.5, pode ser observado que a taxa máxima de retração linear ocorre em

temperaturas da ordem de 1.260 a 1.290°C, dependendo da pressão de compactação utilizada. Essa discrepância entre as temperaturas de máxima retração pode ser interpretada como um efeito da sensibilidade do material em função do aumento da pressão de compactação utilizada em sua consolidação, e pode ser representado graficamente conforme apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.5: Velocidade de retração linear (dL/dT) [mm/min.] em função da Temperatura de sinterização.

Figura 4.6: Efeito da pressão de compactação na temperatura de sinterização onde a máxima velocidade de retração linear ocorre.

Mazaheri et. al. [142] também identificaram que a taxa de retração obtém uma máxima em temperaturas da ordem de 1.350°C , em material similar, porém compactado uniaxialmente a 150MPa, reforçando que o aumento da densidade a verde pode levar a uma discreta, mas considerável redução da taxa de retração do material.

Ressalta-se ainda que segundo Groza [20] e Gutmanas [42 e 43] geralmente é observado que na sinterização de pós nanométricos a mesma é afetada pela pressão de compactação, fato este que pode ser observado nas Figura 4.5 e Figura 4.6.

A Figura 4.7 apresenta as curvas dilatométricas das amostras Z01 (12,3MPa de compactação) e Z06 (73,5MPa de compactação), sinterizadas a 1.400°C .

Figura 4.7: Curva da retração linear em função da temperatura, para as amostras Z01 (12,3MPa) e Z06 (73,5MPa), sinterizadas a 1.400°C .

De acordo com a Figura 4.7, observa-se que houve uma primeira região de retração linear, indicado pela região (I), entre 150 e 400°C . Esta pequena retração ocorre devido à liberação do ligante presente nas matérias-primas utilizadas neste estudos, conforme descrito anteriormente. Após esta região, nota-se que não há retração considerável, até aproximadamente a temperatura de 900°C , quando há um aumento significativo da retração linear, indicado pela região (II). Nesta região ocorre à retração linear efetiva, causada pela sinterização no estado sólido (*solid-state sintering*) das amostras estudadas.

A sinterização em estado sólido é um processo em que ocorre o transporte de material através de difusão, que pode ser realizada através do movimento de átomos ou de vacâncias ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. Diferentes mecanismos para o transporte de matéria durante a sinterização no estado sólido são sugeridos na literatura [143, 144 e 145], sendo os principais: evaporação-condensação, difusão na superfície, difusão através do volume do contorno de grãos, difusão através do contorno de grão, difusão através do volume. Para que estes mecanismos ocorram, é necessária a diminuição da energia livre superficial do sistema, por meio da combinação de dois processos: o coalescimento de partículas (*coarsening*) e a densificação. No coalescimento, as partículas pequenas são convertidas em partículas maiores, e na densificação ocorre a substituição da interface sólido-gás por uma interface sólido-sólido de menor energia.

4.3.1.2 Efeito da temperatura e tempo de sinterização na retração linear.

As Figura 4.8 (a) e (b) apresentam as curvas dilatométricas das amostras Z01 e Z06, sinterizadas entre 0 a 8 horas a 1.250, 1.300, 1.350 e 1.400°C. Onde TIA é o Tempo de Início da Análise

Figura 4.8: Gráfico da retração linear em função do tempo de sinterização para **(a)** amostras Z01 (12,3MPa) e **(b)** amostras Z06 (73,5MPa), sinterizadas entre 1.350°C a 1.400°C (**continua**).

(b)

Figura 4.8: Gráfico da retração linear em função do tempo de sinterização para (a) amostras Z01 (12,3MPa) e (b) amostras Z06 (73,5MPa), sinterizadas entre 1.350°C a 1.400°C (**final**).

De acordo com os gráficos apresentados nas Figura 4.8 (a) e (b) observa-se que independente da pressão de compactação utilizada, a retração linear tende a aumentar, em função do aumento da temperatura de sinterização, devido ao fato de que os mecanismos de densificação são ativados por processos difusionais, os quais são diretamente afetados pela temperatura utilizada na sinterização. O suave aumento da densificação em função do tempo de exposição das amostras em altas temperaturas ocorre até os limites estabelecidos pela completa densificação do material. Em outras palavras, a retração em função do tempo, ocorre enquanto a densidade relativa das amostras sinterizadas não atinge 100%, como mostrado na Figura 4.8.

As Figura 4.9 (a), (b), (c) e (d) apresentam os resultados do estudo da dilatometria, em função da temperatura e do tempo de sinterização.

(b)

Figura 4.9: Curvas da retração linear em função da temperatura, sem isoterma de sinterização para (a) $t=0h$; (b) $t=2h$; (c) $t=4h$; (d) $t=8h$ (continua).

(d)

Figura 4.9: Curvas da retração linear em função da temperatura, sem isoterma de sinterização para (a) $t=0h$; (b) $t=2h$; (c) $t=4h$; (d) $t=8h$ (final).

Os resultados apresentados nas Figura 4.9(a), (b), (c) e (d), mostram que, independentemente da temperatura e do tempo em que as amostras foram sinterizadas,

quanto menor a pressão de compactação maior é a retração linear, evidenciando a maior porosidade do material a verde para estas amostras (Z01).

Nas Figura 4.9 (a), (b), observa-se que aumentando o tempo de sinterização (até 2 horas), a retração também aumenta, principalmente naquelas sinterizadas em temperaturas menores que conforme visto nas Figura 4.8 (a) e (b), pois tendem a apresentar um grande aumento na densificação, com o aumento do tempo de sinterização (até 1.300°C). Porém com o aumento do tempo (acima de 4 horas) e da temperatura (acima de 1.350°C), conforme Figura 4.8 (a) e (b), o aumento da retração é menor.

4.3.1.3 Retração instantânea (Efeito do patamar de sinterização na retração)

A Figura 4.10 apresenta os resultados de ganho de retração em função do tempo de sinterização, para pós compactados em diferentes pressões.

(a)

Figura 4.10: Curva da retração linear em função do tempo de sinterização, para (a) amostras Z01 (12,3MPa), (b) amostras Z06 (73,5MPa) (**continua**).

(b)

Figura 4.10: Curva da retração linear em função do tempo de sinterização, para (a) amostras Z01 (12,3MPa), (b) amostras Z06 (73,5MPa) (final).

Analizando os gráficos apresentados na Figura 4.10, pode ser observado que o uso de tempos de patamar elevado é essencial para que uma alta densificação seja atingida. A baixa pressão de compactação não permite que alta densidade a verde seja obtida, conforme Tabela 4.1. Como resultado, o menor número de contato entre as partículas dificulta a atuação dos mecanismos responsáveis pelos estágios iniciais de sinterização, e assim, os mesmos necessitarão de tempos maiores para obterem maiores retrações.

4.3.1.4 Comparativo entre a sinterização das amostras Nanoestruturas e Microestruturadas.

As Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam as curvas dilatométricas das amostras de $\text{ZrO}_2(3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoestruturas e microestruturadas, ambas compactadas uniaxialmente a 73,5MPa.

Figura 4.11: Curvas de dilatométrica de amostras micro e nanoestruturas, compactadas a 73,5MPa.

Figura 4.12: Curvas de dilatométrica de amostras micro e nanoestruturas, compactadas a 73,5MPa

Como já apresentado na revisão bibliográfica (item 2.3.4.1), a sinterização das estruturas nanométricas ocorre a geralmente em temperaturas mais baixas do que a sinterização de pós micrométricos ou submicrométricos. Baseando-se no conceito que a

temperatura inicial de retração pode ser considerada nas análises comparativas, utilizaremos este como valor fundamental para definir a temperatura na qual a fase de densificação rápida inicia. Os resultados apresentados indicam que os pós microestruturados iniciam o processo de densificação em temperaturas superiores a 1.200°C , ao passo que os pós manoestruturados por sua vez, iniciam a densificação próximos a 1.000°C , o que reflete uma redução nos níveis de sinterização da ordem de 200°C . Este comportamento foi identificado em trabalhos anteriores [27-29].

Nota-se na Figura 4.12 que, para pós manoestruturados, 1.400°C seria uma temperatura suficiente alta para a densificação do compacto, e portanto não seriam necessários tempos de patamar elevados para sua completa resposta, ao passo que os pós microestruturados densificam próximos a 1.600°C . Estes resultados estão de acordo com pesquisas anteriores de Jiang et. al. [146] que verificaram que a densificação de pós similares ocorre em temperaturas de 1.350°C -2h no caso das amostras nanoestruturadas e de 1.500°C -2h para as amostras microestruturadas. É importante lembrar que os resultados aqui apresentados se baseiam em materiais compactados uniaxialmente a $73,5\text{MPa}$, e com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O aumento da pressão de compactação e a redução das taxas de aquecimento já se mostraram eficientes para facilitar a densificação de ZrO_2 - $3\%\text{Y}_2\text{O}_3$ em diversos trabalhos anteriores [18, 139, 142 e 147].

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS POR DILATOMETRIA.

As Figura 4.13 e Figura 4.14 apresentam a caracterização das fases presentes nas amostras Z01 e Z06, respectivamente, sinterizadas em temperaturas extremas de 1.350 e 1.400°C , durante 0 e 4 horas. A difratometria de raios X foi realizada, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com varredura entre 20° e 60° , aplicando-se passo de $0,05^{\circ}$ e $3\text{s}/\text{contagem}$. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

Figura 4.13: Difratogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z01.

Figura 4.14: Difratogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z06.

Conforme observado nos difratogramas apresentados nas Figura 4.13 e Figura 4.14, independentemente da pressão de compactação e do tempo e temperatura de sinterização, apenas a fase Tetragonal (T-YSZ) foi identificada. De acordo com o difratograma de raios X das matérias primas, Figura 4.1, onde há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada, é verificado que toda fase monoclinica se converteu em fase tetragonal após sinterização. Posteriormente este assunto será novamente discutido, porém é importante lembrar que esses resultados são importantes, pois, a zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais [114].

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS (73,5 MPa) SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras sinterizadas em forno convencional, no que tange às fases presentes e sua densificação.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As, Figura 4.15, Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18, respectivamente, apresentam os difratogramas de todas as condições de sinterização estudadas neste trabalho (1.250°C, 1.300°C, 1.350°C e 1.400°C), reforçando a indicação da presença apenas da fase tetragonal na superfície dos materiais sinterizados.

Figura 4.15: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.250°C , com diferentes tempos de patamar.

Figura 4.16: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.300°C , com diferentes tempos de patamar.

Figura 4.17: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.350°C , com diferentes tempos de patamar.

Figura 4.18: Difratoograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.400°C , com diferentes tempos de patamar.

A fase tetragonal é integralmente estabilizada após a sinterização, independente das condições de sinterização estudadas, conforme resultados apresentados para as amostras sinterizadas por dilatometria. Granger e Guizard [138] estudaram a sinterização de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ e verificaram que o percentual de fase monoclinica presente nas matéria-prima seria de cerca de 23%, após sinterização entre 1.300 e 1.350⁰C, desconsiderando os patamares de sinterização. Isso demonstra que os pós utilizados como matéria-prima possuem fácil recomposição da fase tetragonal a partir da fase monoclinica encontrada inicialmente, desde que o produto seja sinterizado em temperaturas acima da temperatura de transformação martensítica (1170⁰C) [114]. Por outro lado, Kim et al, [148] densificaram $\text{ZrO}_2(3\%\text{mol.}\text{Y}_2\text{O}_3)$ ultrafino por prensagem a quente (100MPa), por 1000⁰C atingindo densificação em temperaturas extremamente baixas. Porém a fase monoclinica presente no pó de partida não se converteu em tetragonal, após sinterização, o que reduziu consideravelmente as propriedades mecânicas do corpo sinterizado.

Uma questão a ser considerada na escolha dos ciclos de sinterização, é a possibilidade de conversão da fase tetragonal em fase cúbica em materiais expostos a altos patamares de sinterização. Matsui et. al. [149] estudaram material semelhante ao pó utilizado neste trabalho, e verificaram que a utilização de patamares extensos pode promover a segregação de parte da Y^{+3} para os contornos, modificando o equilíbrio das fases e possibilitando a transformação de parte da fase tetragonal em cúbica ou ainda em monoclinica. Este problema é citado também por Kelly e Denry [150], que propõem a utilização de tempos de patamar baixos para evitar este fenômeno.

A Figura 4.19 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1.530⁰C-2h e 1.600⁰C-2h. Comportamento semelhante foi observado, com total reintegração da fase tetragonal na estrutura, eliminando integralmente a fase monoclinica presente nos pós-de-partida.

(a)

(b)

Figura 4.19: Difratograma de raios X em amostras sinterizadas a 1.530°C e 1.600°C , por 2 horas.

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS - DENSIFICAÇÃO

A Figura 4.20 apresenta os resultados da densidade relativa após sinterização das amostras Z06 (nanoestruturado prensado a 73,5MPa de pressão de compactação) e Z07 (microparticulado prensado a 73,5MPa de pressão de compactação), sinterizados em diferentes temperaturas e tempos de isoterma.

Figura 4.20: Densidade relativa das amostras Z06 sinterizadas em função do tempo e da temperatura de sinterização.

De acordo com o gráfico mostrado na Figura 4.20, observa-se que com temperaturas menores (até 1.300°C não é possível obter uma sinterização satisfatória-densidade relativa acima de 99%) até 8 horas de sinterização. Observa-se também que no caso das amostras sinterizadas nesta faixa de temperatura há um ganho de densidade em função do aumento do tempo de sinterização. Em amostras sinterizadas com temperaturas mais elevadas (acima de 1.350°C), obtém-se densidade relativa superior a 99% já nas primeiras horas de sinterização, mantendo-se um valor estável, ao final de 8 horas de

sinterização. É possível analisar os resultados ainda, em função do nível de porosidade do material, conforme ilustrado na Figura 4.21.

Figura 4.21: Porosidade das amostras Z06 sinterizadas em função do tempo e da temperatura de sinterização.

De forma semelhante, porém inversa, o gráfico mostrado na Figura 4.21 mostra que com temperaturas menores, até 1.300°C, não é possível obter uma porosidade abaixo de 1% até 8 horas de sinterização, nas amostras sinterizadas, nesta faixa de temperatura, há uma diminuição da porosidade em função do aumento do tempo de sinterização. Ressalta-se ainda que as amostras sinterizadas com temperaturas mais elevadas (acima de 1.350°C), obtém-se uma porosidade inferior a 1% já nas primeiras horas de sinterização, mantendo-se um valor estável, ao final de 8 horas de sinterização.

A Figura 4.22 apresenta os resultados de densidade relativa em função da temperatura e do tempo de isoterma, comparando ainda os tipos de matérias-primas estudadas neste trabalho.

Figura 4.22: Densidade relativa da ZrO₂(Y₂O₃) nano e microestruturadas, em função da temperatura de sinterização e dos patamares de isoterma.

Observa-se que os pós nanoestruturados alcançam densificação completa em temperaturas entre 1350 e 1400°C, mesmo com pequenos patamares de sinterização, ao passo de que as amostras microestruturadas necessitam de temperaturas superiores a 1530°C para alcançarem densificação plena. Esta diferença de temperaturas de densificação fica mais evidente isolando a densidade relativa dos dois materiais para pequenos patamares, conforme representado na Figura 4.23.

Figura 4.23: Variação de temperatura de densificação entre os pós nanoestruturados e microestruturados de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Ao analisarmos a variação de temperatura de densificação entre os pós nanoestruturados e microestruturados de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, conforme apresentado na Figura 4.23 é identificada uma diferença de temperatura de densificação entre os dois materiais na ordem de 160°C , indicando o favorecimento do uso de pós nanoestruturado, para a densificação em baixas temperaturas. Se compararmos estes resultados com as curvas de dilatométrica, Figura 4.12, verifica-se que há uma diferença, porém o comportamento apresenta a mesma tendência à redução das temperaturas de início da retração com a redução dos tamanhos de partículas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A Figura 4.24 mostra micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras nanoestruturas após a sinterização, em patamar de isoterma de 4 horas.

Figura 4.24: Micrografias representativas das amostras Nanoestruturas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 4h.

Das micrografias apresentadas na Figura 4.24, observa-se uma microestrutura refinada composta por grãos com tamanho médio após sinterização que variam entre 0,15 µm e 0,30 µm em função do aumento da temperatura utilizada na sinterização.

A Figura 4.25 apresenta micrografias representativas de amostras microestruturadas sinterizadas a 1.530°C e 1.600°C, para diferentes tempos de sinterização.

Figura 4.25: Micrografias representativas das amostras microestruturadas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 2h e 4h.

Observa-se nas micrografias apresentadas na Figura 4.25 que à medida que o tempo de patamar de sinterização aumenta, há um aumento significativo no tamanho médio de grão, conforme era esperado. Comparando-se as micrografias do material nanoestruturado sinterizado por 4h a 1.400°C com o microestruturado sinterizado por 4h a 1.530°C nota-se que um aumento de 130°C na temperatura do patama de sinterização levou a um aumento qualitativamente grande no tamanho médio dos grãos.

As micrografias das amostras nanoestruturadas e microestruturadas foram tratadas por um software de análise e processamento de imagens (ImageJ), cujo procedimento de

análise está apresentado no **Apêndice A**. Após tratamento das imagens das micrografias, foram obtidos valores dos tamanhos médios de grãos diâmetros dos grãos tamanho médio dos grãos nas diferentes condições de temperatura. Nas figuras 4.26 a 4.31, é apresentada a distribuição de tamanhos de grão, para cada lote de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos de patama de sinterização.

Figura 4.26: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.250°C, em diferentes tempos de patamar, para o material nanoestruturado.

Figura 4.27: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.3000°C, em diferentes tempos de patamar, para o material nanoestruturado.

Figura 4.28: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.350°C, em diferentes tempos de patamar, para o material nanoestruturado.

Figura 4.29: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.400°C, em diferentes tempos de patamar, para o material nanoestruturado.

Figura 4.30: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.530°C, em diferentes tempos de patamar, para o material microestruturado.

Figura 4.31: Curva de distribuição de tamanho de grãos para amostras sinterizadas a 1.600°C, em diferentes tempos de patamar, para o material microestruturado.

Nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3 são apresentados os tamanhos médios de grão (μm) das amostras sinterizadas a partir de pós nanoestruturados e microestruturados, sinterizados em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar.

Tabela 4. 2: Tamanhos de grão (μm) das amostras nanoestruturas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.

Condição de sinterização Patamar de isoterma (horas)	Temperatura de Sinterização			
	1.250°C	1.300°C	1.350°C	1.400°C
0	0,18 $\pm$ 0,04	0,19 $\pm$ 0,05	0,20 $\pm$ 0,03	0,22 $\pm$ 0,06
2	0,24 $\pm$ 0,05	0,26 $\pm$ 0,05	0,28 $\pm$ 0,05	0,32 $\pm$ 0,08
4	0,30 $\pm$ 0,07	0,32 $\pm$ 0,07	0,35 $\pm$ 0,04	0,39 $\pm$ 0,09
8	0,39 $\pm$ 0,08	0,43 $\pm$ 0,06	0,45 $\pm$ 0,06	0,51 $\pm$ 0,09
16	0,45 $\pm$ 0,07	0,55 $\pm$ 0,08	0,58 $\pm$ 0,07	0,64 $\pm$ 0,08

Tabela 4. 3: Tamanhos de grão (μm) das amostras microestruturadas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.

Condição de sinterização Patamar de isoterma (horas)	Temperatura de Sinterização	
	1.530°C	1.600°C
0	0,40 $\pm$ 0,09	0,48 $\pm$ 0,08
2	0,65 $\pm$ 0,10	0,72 $\pm$ 0,09
4	0,76 $\pm$ 0,08	0,95 $\pm$ 0,11
8	1,15 $\pm$ 0,10	1,45 $\pm$ 0,12
16	1,54 $\pm$ 0,09	1,84 $\pm$ 0,10

A análise dos resultados do tamanho de grão e suas implicações são discutidos em detalhes nos próximos itens deste capítulo.

4.6 ANÁLISE DO CRESCIMENTO DE GRÃO

A sinterização de estruturas nanométricas é um tópico científico e tecnológico de grande interesse, pois associa o desenvolvimento de estruturas de grãos nanoestruturados com a compreensão da estabilidade de Nanoestruturas. Em face da presença de partículas de tamanho médio extremamente pequeno e área superficial muito elevada, as

Nanoestruturas durante a sinterização, exibem um número de fenômenos distintamente únicos em comparação com a sinterização de pós microestruturados.

Tomando por base que o principal objetivo da sinterização de Nanoestruturas é a busca da manutenção das características nanoestruturas dos grãos, após densificação completa do corpo a verde [18]. E conforme mencionado anteriormente, a manutenção da característica de nanopartícula dos grãos, aumenta a capacidade tenacifadora do material pelo mecanismo de de microtrincamento [4, 117-119]. E também, como já foi apresentado, o fenômeno de crescimento de grão ocorre simultaneamente ao processo de densificação devido à alta reatividade dos pós, as quais interferem nos mecanismos iniciais de sinterização, fazendo com que rapidamente, ainda nos primeiros estágios de sinterização, a nanocaracterística do material seja eliminada.

Diversas tentativas de manutenção da nanoestrutura de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ durante a sinterização tem sido realizadas [1-7, 9, 10, 17 e 23], mas o que se observa nestas pesquisas, é uma redução do tamanho de grão final, em escalas consideradas micrométricas. No presente trabalho, os resultados da sinterização também direcionam para a ocorrência deste fenômeno de perda da estrutura nanocristalina, mesmo para tempos iniciais de isoterma, conforme será demonstrado a seguir.

A Figura 4.32 apresenta um indicativo de tendência de crescimento dos grãos do $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulado em função dos parâmetros de sinterização.

Figura 4.32: Variação do tamanho médio de grão em função do patamar de sinterização.

Uma das técnicas mais empregadas para a retenção de característica nanométrica em materiais sinterizados, é a aplicação de sinterização em dois estágios [18], onde num primeiro estágio, a densificação é privilegiada e pode ser alcançada com pressões externas durante a sinterização e/ou aumento considerável da taxa de aquecimento até temperatura onde a densificação é obtida. Neste instante, com patamar de isoterma desprezível, o material sofre redução da temperatura em cerca de 50 a 100⁰C, e permanece nesta nova temperatura por tempos prolongados. Mesmo com esta técnica, os resultados microestruturais indicaram a perda da característica nanoestrutural.

Kim et al. [148], densificaram ZrO₂(3%mol.Y₂O₃) ultrafino (58 a 76nm) por prensagem a quente (100MPa), por 1000⁰C, obtendo 0,25μm de tamanho médio de grão. Tekeli et. al. [151], sinterizaram ZrO₂ (8%mol.Y₂O₃) prensado a 45% de densidade a verde, em temperatura de 1.350⁰C-1h, para densificação completa e rápida. Zhou et. at. [146] sinterizaram (1.350⁰C-2h) e trataram por 2h, 6, 12, 18, 24 ou 30h, e obtiveram tamanhos de grão de 0,5 a 1,3μm em função do aumento do patamar de tratamento térmico. E como se pode ver, os grãos não tem características nanoestruturais.

No presente trabalho, o processo de sinterização utilizado baseou-se na necessidade de eliminação do ligante presente no pó de partida, a qual exige que taxas muito lentas de aquecimento, sejam utilizadas inicialmente. Como fenômeno de crescimento de grão dinâmico, ou seja, aquele que ocorre paralelamente ao fenômeno de densificação, dificulta o entendimento os resultados e impossibilita estudar a densificação como fenômeno único. Os resultados apresentados na Figura 4.32, indicam que nas temperaturas estudadas, 1.250⁰C a 1.400⁰C, os tamanhos médios de grão variaram entre 0,18μm e 0,22 μm, respectivamente. Neste contexto, tamanhos de grão muito próximos são obtidos para diferentes temperaturas. Pelo exposto observa-se que já durante o aquecimento, antes de se alcançar o patamar de sinterização, as amostras de pós nanoestruturados, já perderam suas características nanométricas. Pois já nesta etapa ocorreu um crescimento de grão extremamente grande, pois inicialmente partimos de um pó de 40nm, para um tamanho de grão que varia entre 180nm e 220nm.

Se for considerado que a densificação máxima somente é alcançada em temperaturas de 1.400⁰C-0h, esta seria a condição mais favorável para a obtenção de cerâmicas nanoestruturas densas e com menor tamanho médio de grãos possível. Como já foi relatado, aumento das pressões de compactação, ou sinterização sob pressão assistida,

ou ainda a redução das taxas de aquecimento poderiam levar a alterações nos valores apresentados.

Amostras sinterizadas a 1.250°C alcançam tamanhos médios de grão de até $0,45\mu\text{m}$ em patamares de isoterma de 16h, um aumento expressivo de mais de 100% em seu tamanho médio inicial que era $0,18\mu\text{m}$. Fica evidenciado que para a completa densificação deste material, há crescimento de grão ocorrendo paralelamente a densificação, pois a densidade relativa inicial do material é de 92%, para amostras sinterizadas sem patamar. Em temperaturas superiores, os patamares de isoterma de 16h levam a um crescimento dos grãos para tamanhos médios de $0,55\mu\text{m}$ (1.300°C), $0,58\mu\text{m}$ (1.350°C) e $0,64\mu\text{m}$ (1.400°C).

A Figura 4.33 apresenta os resultados comparativamente entre os pós manoestruturado sinterizados entre 1.250°C e 1.400°C , e os pós microestruturados sinterizados em temperaturas usuais de sinterização que possibilitam a densificação dos corpos em menores tempos.

Figura 4.33: Variação do tamanho médio de grão em função do patamar de sinterização, para as amostras micro e nanoestruturadas.

As amostras de ZrO_2 microestruturadas sinterizadas a 1.530°C e 1.600°C sem patamar de isoterma apresentam tamanho médio de grão de $0,40\mu\text{m}$ e $0,48\mu\text{m}$, respectivamente. O aumento dos patamares levam ao crescimento considerável dos grãos,

atingindo um valor máximo de $1,54\mu\text{m}$ e $1,84\mu\text{m}$ para amostras sinterizadas a 1.530°C e 1.600°C por 16h.

A Figura 4.29 apresenta a correlação entre o tamanho médio de grão e a densidade relativa das amostras nanoestruturas sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 4.34: Variação do tamanho médio de grão em função da densidade relativa.

Nota-se que as maiores taxas de crescimento de grão ocorrem em densidades relativas superiores a 97%. De uma forma geral, considerando a existência de uma correlação que implica que o crescimento dos grãos durante a sinterização é constituída por duas fases: a chamada fase inicial onde a densidade relativa é inferior a 90% e a fase tardia, quando a densidade relativa é superior a 90%, os resultados mostram que nas cerâmicas de $\text{ZrO}_2(3\%\text{molY}_2\text{O}_3)$ nanoestruturas estudadas nesta trabalho, o fenômeno de crescimento de grão que ocorre no material é considerado crescimento "normal" dos grãos, semelhante à encontrada em materiais microestruturados com migração pelo contorno, mas incorporando o efeito de fixação por poros fechados [67, 68 e 74].

Um dos principais objetivos de se estudar o fenômeno de crescimento de grãos de cerâmicas de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ se baseia nas características dessas cerâmicas em relação a capacidade tenacificadora de sua microestrutura, propriedade esta criada pela possibilidade de transformação de fases do tipo martensítica, conforme descrito em detalhes no item 2.4.5. A presença da fase tetragonal implica em aumento da tenacidade devido a

transformação de fases *tetragonal-monoclinica* que ocorre quando os grãos sofrem tensão externa, e cuja expansão volumétrica varia entre 3 e 5% [101, 114, 152 e 153]. Isso promove à imposição de energias extras de tensões externas aplicadas, que fazem com que os materiais possuam melhores propriedades mecânicas, especialmente a resistência e tenacidade à fratura.

Neste sentido, de uma forma geral, o aumento da população de grãos tetragonais com capacidade tenacificadora pode levar a um considerável aumento da tenacidade do material. Neste contexto, conhecer e controlar o crescimento dos grãos é fundamental para a otimização da microestrutura. A Figura 4.35 apresenta um indicativo da população de grãos (número de grãos) por unidade de área, em função do tipo de pó utilizado na sinterização, do patamar e da temperatura aplicada na sinterização.

Figura 4.35: Variação da densidade de grãos em função do patamar de sinterização, para as amostras micro e nanoestruturadas.

Fica evidenciado que os pós manoestruturado permitem a presença de uma densidade de grãos muito superior aos pós microestruturados. Nas sinterizações sem patamar de isoterma a densidade de grãos dos materiais oriundos de pós manoestruturado é de 20 a 30 grãos/µm² ao passo que nos materiais microestruturados esta densidade de grãos é da ordem de 5 grãos/µm². Nesta análise deve ser avaliada a densidade relativa como um parâmetro que influencia significativamente as propriedades dos materiais

cerâmicos. Portanto, analisar conjuntamente estes resultados com os apresentados na Figura 4.21, é fundamental para que design de microestruturas possam efetivamente resultar em otimização de propriedades mecânicas.

Observa-se ainda que à medida que o tempo de patamar sinterização aumenta a densidade de grão do material nanoestruturado cai exponencialmente, logo tal aumento do tempo de patamar de sinterização pode em muito ser responsável pela redução da capacidade tenacificadora do material ao se reduzir sua população de grãos, ao aumentar o tamanho médio dos mesmos.

4.6.1 Cinética de crescimento de grão

As Figura 4.36, Figura 4.37 e Figura 4.38 apresentam os resultados da linearização dos tamanhos de grão, de ambas as cerâmicas (micro e nanoestruturas) e os resultados dos expoentes de crescimento de grão em função das temperaturas de sinterização estudadas.

Figura 4.36: Linearização do tamanho médio de grão em função do tempo de patamar.

Figura 4.37: Linearização do tamanho médio de grão em função do tempo de patamar, para amostras nano e microestruturadas.

Figura 4.38: Expoente de crescimento de grão (n) *versus* temperatura de sinterização.

Os resultados indicam que os expoentes de crescimento de grão encontrados foram de 2,8 para $\text{ZrO}_2(3\%\text{mol.}\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoestruturado e 2,2 a 2,3 para $\text{ZrO}_2(3\%\text{mol.}\text{Y}_2\text{O}_3)$

microparticulado, isto se encontra em acordo com os valores obtidos por outros autores [138, 154 e 155].

Tomando por referência a Figura 4.32, pode-se afirmar que os materiais, tanto o nanoestruturado quanto o microparticulado, apresentaram uma curva de crescimento de grãos que se encaixam com o modelo de crescimento parabólico de grão generalizada sendo assim pode-se aplicar a equação clássica de crescimento de grão e a metodologia para o cálculo da energia de ativação Q [kJ/mol], exposta no item 3.7d). Calculando-se a energia de ativação os valores encontrados foram de 141 kJ/mol e 245 kJ/mol para $ZrO_2(3\%mol.Y_2O_3)$ nanoestruturado e 2,2 a 2,3 para $ZrO_2(3\%mol.Y_2O_3)$ microparticulado respectivamente, conforme mostrados na Figura 4.39.

Figura 4.39: Constante de Crescimento de grão, k , como uma função do inverso da temperatura absoluta.

Rachman Chaim [156] estudou o crescimento de grão de ZrO_2 (3%mol. Y_2O_3) em amostras densificadas rapidamente pela técnica de sinterização em dois estágios: pré-sinterização a 1100°C-4h seguido de prensagem isostática a quente a 1.350°C-2h. Obteve densificação completa sem crescimento de grãos. O autor então re-sinterizou as amostras em temperaturas entre 1.350°C-2h e 1650°C-2h, obtendo tamanhos de grão de 0,165 μm (1.350°C-2h), 0,22 μm (1.350°C-2h), 0,33 μm (1450°C-2h), 0,655 μm (1550°C-2h) e 1,23 μm

(1650⁰C-2h). Seus expoentes de crescimento de grão foram entre $n=2$ e $n=3$. Sua energia de ativação calculada foi de 280kJ/mol para materiais sinterizados abaixo de 1.400⁰C.

Tekeli et al [8], sinterizaram $\text{ZrO}_2(8\%\text{mol.Y}_2\text{O}_3)$ com 45% densidade a verde, a 1.350⁰C-1h, para densificação completa e rápida, seguida de tratamentos térmicos para crescer grãos, a 1.400⁰C, 1500⁰C e 1.600⁰C, com patamares de 10, 33 ou 66h. Os expoentes de crescimento de grão foram de $n=2$ e/ou $n=3$, com energia de ativação média de 290kJ/mol.

Já Granger e Guizard [138] fizeram uso de pó nanométrico idêntico (TZ 3Y-E), a este, e mostraram que densificação (retração) inicia próximo a 1.000⁰C, e densificação completa ocorre próximo a 1.500⁰C através de análises por dilatometria, e sem patamar, para amostras compactadas a 100MPa (densidade a verde de 42%). Obtendo um tamanho médio de grão entre 0,12 e 0,20 μm , com crescimento observado a partir de 85% DR. Energia de ativação medida foi próxima a 300kJ/mol para densidades relativas superiores a 90%.

A avaliação das energias de ativação e coeficientes de difusão podem dar mais conhecimento para a determinação dos mecanismos ativação e de controle de taxa envolvidos, os expoentes de crescimento de grão de $n = 2$ (difusão de grãos pelo contorno controlada) ou $n = 3$ (difusão de rede controlada), levam a obtenção dos valores de k (Constante de Crescimento de grão) e por consequência Q (energia de ativação) [18, 138, 151 e 152].

A diferença encontrada entre os expoentes de crescimento de grão de $\text{ZrO}_2(3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ oriundos de pós manioestruturado e microestruturados pode ser imputada a possíveis fenômenos que ocorrem nas Nanoestruturas os quais influenciam no crescimento dos grãos tais como possíveis migrações de Y^{+3} pelos contornos de grão, ou mesmo a dificuldade em eliminar poros de tamanhos sensivelmente diferentes aos poros gerados entre as partículas micrométricas. Além disso, possíveis diferenças na forma de processamento entre os diferentes estudos podem interferir nos resultados.

5. CONCLUSÕES

O presente capítulo apresentará as principais conclusões encontradas neste trabalho, além de algumas sugestões para trabalhos futuros. Sendo assim através do presente estudo, pode-se concluir que:

- ✓ O aumento da pressão de compactação nos pós manoestruturados, de 12,3MPa para 73,5MPa, permitiu que a taxa de retração máxima dos materiais fossem reduzidas de 1.290⁰C para 1.260⁰C. Verificou-se que nos pós manoestruturados, a densificação teve início em temperaturas da ordem de 1.000⁰C e nos pós microestruturados, superiores a 1.200⁰C, o que reflete uma redução nos níveis de sinterização da ordem de 200⁰C.
- ✓ Os pós nanoestruturados alcançam densificação completa em temperaturas entre 1.350⁰C e 1.400⁰C, mesmo com pequenos patamares de sinterização, ao passo de que as amostras microestruturadas necessitam de temperaturas superiores a 1.530⁰C para alcançarem densificação plena. Sendo que a evolução da variação de temperatura de densificação entre os pós nanoestruturados e microestruturados apresenta uma diferença de temperatura da ordem de 160⁰C. Para pós manoestruturados 1.400⁰C seria uma temperatura suficiente alta, não necessitando tempos de patamar elevados, para sua completa densificação.
- ✓ Durante a sinterização dos pós nanoestruturados, ocorrem fenômenos distintamente únicos em comparação com a sinterização de pós microestruturados, devido ao tamanho médio de partícula inicial ser extremamente pequeno e de área superficial muito elevada. Já no início do patamar de sinterização, entre 1.250⁰C e 1.400⁰C, há tamanhos médios de grão inicial entre 0,18 μ m e 0,22 μ m, respectivamente. Sendo assim, já na etapa de aquecimento ocorreu um crescimento de grão extremamente grande, considerando que partimos de um pó de 0,040 μ m (40 nm), evidenciando que as amostras nanoestruturas já haviam perdido sua característica nanométrica.
- ✓ As amostras nanoestruturadas sinterizadas a 1.250⁰C alcançam tamanhos médios de grão de até 0,45 μ m em patamares de isoterma de 16h, obtendo um aumento de mais de 100% em seu tamanho médio inicial (0,18 μ m), evidenciando que coorre crescimento de grão paralelamente a densificação. Para as demais temperaturas, os patamares de isoterma de 16h levam a um crescimento dos grãos para tamanhos médios de 0,55 μ m (1.300⁰C), 0,58 μ m (1.350⁰C) e 0,64 μ m (1.400⁰C). As maiores taxas de crescimento de grão ocorrem em densidades relativas superiores a 97%,

evidenciando que o fenômeno de crescimento de grão que ocorre no material é considerado crescimento "normal" dos grãos com migração pelo contorno, mas incorporando o efeito de fixação por poros fechados.

- ✓ Os expoentes de crescimento de grão encontrados foram de 2,8 para o pó nanoestruturado e 2,2 a 2,3 no pó microestruturado. A diferença encontrada entre os expoentes de crescimento de grão pode ser imputada a possíveis fenômenos que ocorrem nas nanoestruturas os quais influenciam no crescimento do grão tais como possíveis migrações de Y^{+3} pelos contornos de grão, ou mesmo a dificuldade em eliminar poros de tamanhos sensivelmente diferentes aos poros gerados entre as partículas micrométricas. A energia de ativação os valores encontrados foram de 141kJ/mol e 245kJ/mol para o pó nanoestruturado e microestruturado, respectivamente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por tudo que foi exposto, e tomando por referencia a Figura 4.23, as temperaturas de sinterização de estruturas nanométricas é muito mais baixa do que a de partículas de dimensões micrométricas, ou homólogas submicrométricas. Estudos mostram que o crescimento dos grãos durante a sinterização de pós nanoestruturados consiste numa fase inicial de crescimento dinâmico de grãos, que ocorre já durante o aquecimento e a fase de crescimento normal de grãos que ocorre principalmente durante os patamares de isoterma. Para Nanoestruturas, o efeito inicial do crescimento de grãos não pode ser ignorado, pois, é suficiente para causar no material a perda das características nanoestruturados. Sendo assim faz-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Avaliação do efeito do crescimento inicial do grão, durante a fase de aquecimento.
- ✓ Desenvolvimento de estudos com pós de $ZrO_2(3\%mol.Y_2O_3)$, sem a presença de ligantes, com foco no estudo do controle do crescimento de grão na fase inicial da sinterização.
- ✓ Avaliação do comportamento mecânico relacionado à microestrutura e densificação das cerâmicas a base de zircônia.
- ✓ Determinar a energia de ativação para densificação, isolando o efeito do crescimento dinâmico dos grãos na etapa inicial.
- ✓ Utilizar consideráveis variações nas taxas de aquecimento e estudar os efeitos na densificação de $ZrO_2(3\%mol.Y_2O_3)$ nanoestruturado.

REFERENCIAS

- [1] HENCH, L. L; WILSON, J. Introduction. In: _____ **An Introduction to Bioceramic**. Singapura: World Scientific, 1993. p. 1-25. (Advanced Series in Ceramics).
- [2] WILLIAMS, D. F. **Medical and Dental Materials**. Weinheim: VCH, 1991. p.469 (Materials Science and Technology, v. 14).
- [3] HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 81, n. 7, p. 1705-1728, 1998.
- [4] STEVENS, R. **An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics**. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum, 1986.
- [5] HENCH, L. L.; PEREIRA, M.M.; ORÉFICE, R.L.; JONES, J.R. Biocompatibilidade, Bioatividade e Engenharia de Tecidos. In: RODRIGO L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, HERMAN S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006, p.482-506.
- [6] ZHU, P.; LIN, Z.; CHEN, G; KIYOHICO, I. The predictions and applications of fatigue lifetime in alumina and zirconia ceramics. **International Journal Fatigue**, New York, v.26, n. 10, p. 1109-1114, 2004.
- [7] PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Engenharia de Materiais - DEMa, UFSCar, São Carlos, 1990.
- [8] SANTOS, C. **Cerâmicas de Si₃N₄ obtidas por prensagem à quente utilizando E₂O₃-AlN ou E₂O₃-Al₂O₃ como aditivos: Caracterização Microestrutural e Resistência à Fluência**. 2004. 212 f. Tese (Doutorado). Faenquil / PPGEM, Lorena, 2004.

- [9] ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 11a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora, p.800, 2005.
- [10] GERMAN, M. R. **Powder Metalurgy Science**. 2nd. Ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994, p. 472.
- [11] THÜMMLER, F., OBERACKER, R., **An Introduction to Powder Metallurgy**. Michigan: The Institute of Materials, 1993, p. 332.
- [12] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, p. 1032, 1976.
- [13] GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley and Sons, 1996, p. 550.
- [14] MESING, G. L.; MARKHOFF, C. J.; MCCOY, L.G. **Characterization of Ceramics Powder Compaction**. Pennsylvania State University, v. 61, n. 8, 1982.
- [15] GERMAN, R. M.; MESSING, G. L.; CORNWALL, R. G. **Sintering Technology**. New York: Marcel Dekker, 1996, p. 524.
- [16] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley, 1995, p. 658.
- [17] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995, p. 770.
- [18] FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, New York, v. 53, n. 6, p. 326-352, 2008.
- [19] LANGE, F. F.; KELLETT, B. J. Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 72, n. 5, p. 735-741, 1989.

- [20] GROZA, J. R. Nanocrystalline powder consolidation methods. In KOCH, C. C. **Nanostructured materials: processing, properties and potential applications**. New York: William Andrew Publishing/Noyes, 2002, p. 115–178.
- [21] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **International Materials Reviews**, New York, v. 41, n. 3, p. 85-115 , 1996.
- [22] VISWANATHAN, V.; LAHA, T.; BALANI, K.; AGARWAL, A.; SEAL, S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. **Materials Science and Engineering: R**, v.54, n. 5-6, p. 121–285, 2006.
- [23] KOCH, C. C. Structural nanocrystalline materials: an overview. **Journal of Materials Science**, London, v. 42, n. 5, p. 1403-1414, 2007.
- [24] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**, 2nd ed., London: Chapman & Hall, 1992, p. 515.
- [25] CAMPBELL, C. T.; PARKER, S. C.; STARR, D. E. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. **Science**, v. 298, n. 5594, p. 811–814, 2002.
- [26] LEE, H.-Y.; RIEHEMANN, W.; MORDIKE, B. L. Sintering of nanocrystalline ZrO₂ and zirconia toughened alumina (ZTA). **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 10, n. 3, p. 245-253, 1992.
- [27] HAHN, H. Microstructure and properties of nanostructured oxides. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 3, p. 251-265, 1993.
- [28] SKANDAN, G. Processing of nanostructured nirconia ceramics. **Nanostructured Materials**, v. 5, p. 111-126, 1995.
- [29] MAYO, M. J. Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics. **Materials & Design**, v. 14, p. 323–329, 1993.

- [30] ZHOU, Y. C.; RAHAMAN, M. N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO₂ powders. **Journal of Materials Research**, v.8, p. 1680-1696, 1993.
- [31] RABE, T.; WÄSCHE, R. Sintering behaviour of nanocrystalline titanium nitride powders. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 357–360, 1995.
- [32] SHANDIZ, M. A.; SAFAEI, A.; SANJABI, S.; BARBER, Z. H. Thermodynamics approach of the formation of Ni catalyst particles for carbon nanotubes growth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 8, p. 1940-1944, 2008.
- [33] YANG P.; JIANG, Q.; LIU, X. Size effect on melting temperature of nanostructured drugs. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 1-4, 2007.
- [34] TROITSKII, V. N.; RAKHMATULLINA, A. Z.; BERESTENKO, V. I.; GUROV, S. V. Initial sintering temperature of ultrafine powders. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 22, n. 1, p. 12-14, 1983.
- [35] JIANG, Q.; SHI, F. G. Size-dependent initial sintering temperature of ultrafine particles. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 14, p. 171–172, 1998.
- [36] HERRING, C. Effects of Change of Scale on Sintering Phenomena. **Journal of Applied Physics**, v. 21, Issue 4, p. 301-303, 1950.
- [37] MESSING, G. L.; KUMAGAI, M. Low-temperature sintering of α -alumina-seeded boehmite gels. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 73, n. 10, p. 88–91, 1994.
- [38] YAN, M. F.; RHODES, W.W. Low Temperature Sintering of TiO₂. **Materials Science and Engineering: R**, v. 61, p.59-66, 1983.
- [39] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. New York: CRC Press, 2003, p. 880.

- [40] PAN, J. Solid-state diffusion under a large driving force and the. Sintering of nanosized particles. **Philosophical Magazine Letters**, v. 84, n. 5, p. 303-310, 2004.
- [41] JIANG, Q.; ZHANG, S. H.; LI, J. C. Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials. **Solid State Communications**, v. 130, n. 9, p. 581-584, 2004.
- [42] GUTMANAS, E.Y. Materials with Fine Microstructures by Advanced Powder Metallurgy. **Progress in Materials Science**, v. 34, p. 261-366, 1990.
- [43] GUTMANAS, E.Y.; TRUSOV, L.I.; GOTMAN, I. Consolidation, Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline Metal Powders. **Nanostructured Materials**, v. 8, p. 893-901, 1994.
- [44] YAN, M. F.; RHODES, W.W. Molecular dynamics (MD) simulations of grain boundaries wetted with acetylacetone, with added seeds of commercial anatase. **Materials Science and Engineering: R**, v. 63, p.140-147, 1983.
- [45] BARRINGER, E. A.; BROOK, R.; BOWEN H. K. The sintering of monodisperse TiO_2 , In **Sintering and heterogeneous catalysis**, New York: KUCZYNSKE, G. C. et al. (ed. Plenum Press), 1984, p. 1-21.
- [46] HAGUE, D. C. **Chemical precipitation, densification, and grain growth in nanocrystalline titania systems**. 1992. 140 f. MSc thesis, The Pennsylvania State University, Pittsburgh, 1992.
- [47] LANGE, F. F. Sintering of Agglomerated Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 67, n. 2, p. 83-89, 1984.
- [48] KINGERY, W. D.; FRANCOIS, B. Sintering of crystalline oxide, I. Interactions between grain boundaries and pores. In **Sintering and related phenomena**, (ed.

KUCZYNSKE, G. C. et al.), New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1967, p. 471–498.

- [49] JOHNSON, D. L. Sintering kinetics for combined volume, grain boundary, and surface diffusion. **Journal of Applied Physics**, v. 40, p. 192–200, 1969.
- [50] THEUNISSEN, G. S. A. M.; WINNUST, A. J. A.; BURGGRAAF A. J. Sintering kinetics and microstructure development of nano scale Y-TZP ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 11, p. 315–324, 1993.
- [51] BACMANN, J. J.; CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 51, p. 209–212, 1968.
- [52] LI, C.-R.; TANG, T. B. Isoconversion method for kinetic analysis of solid-state reactions from dynamic thermoanalytical data. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3467–3470, 1999.
- [53] OZAWA, T. Kinetic analysis of the derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, p. 301–324, 1970.
- [54] Flynn, J. H.; Wall, L. A. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 5, n. 2, p. 191–196, 1967.
- [55] VERGNON, P.; ASTIER, M.; TEICHNER, S. J. Initial Stage for Sintering of Ultrafine Particles (TiO_2 and Al_2O_3), In: **Fine Particles**, Princeton, 1974, p. 299–307.
- [56] EWSUK, K. G.; ELLERBY, D. T.; DIANTONIO, C. B. Analysis of nanocrystalline using master sintering curves. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 89, p. 2003–2009, 2006.

- [57] SHI, J.-L.; DEGUCHI, Y.; SAKABE, Y. Relation between grain growth, surface in solid state sintering - a direct observation. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 5711–5719, 2005.
- [58] BONEVICH J. E.; MARKS L. D., Nanophase and Nanocomposite Materials. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 286, p. 3-8, 1993.
- [59] SHI, J. L. State key laboratory of high performance ceramics and superfine according to the calculation. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 1378-1388, 1999.
- [60] SHI, J. L. Thermodynamics and densification kinetics in solid-state sintering of ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 1398-1408, 1999.
- [61] KRILL III, C. E.; HELFEN, L.; MICHELS, D.; NATTER, H.; FITCH, A.; MASSON, O.; BIRRINGER, R. Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 842–845, 2001.
- [62] MALOW, T. R.; KOCH, C. C. Grain growth of nanocrystalline materials – a review. In: TMS ANN. MEET. ON ‘SYNTHESIS AND PROCESSING OF NANOCRYSTALLINE POWDER, 1996, Anaheim, TMS, p. 33-44.
- [63] MALOW, T.R.; KOCH, C.C. Thermal Stability of Nanocrystalline Materials. **Materials Science Forum**, v. 225–227, p. 595–604, 1996.
- [64] MALOW, T.R.; KOCH, C.C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. **Acta Materialia**, v. 45, p. 2177-2186, 1997.
- [65] SONG, X.; ZHANG, J.; LI, L.; YANG, K.; LIU, G. Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals. **Acta Materialia**, v. 54, p. 5541-5550, 2006.

- [66] FANG, Z.; MAHESHWARI, P.; WANG, X.; SOHN, H. Y.; GRIFFO, A.; RILEY, R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline wc-co powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 23, n. 46, p. 249–57, 2005.
- [67] SHEN, Z.; PENG, H.; LIU, J.; NYGREN, M. Conversion from nano- to micron-sized structures: experimental observations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3447–3452, 2004.
- [68] ZHOU, F.; LEE, J.; DALLEK, S.; LAVERNIA, E. J. High grain size stability of nanocrystalline Al prepared by mechanical attrition. **Journal of Materials Research**, v. 16, p. 3452 - 3461, 2001.
- [69] OWEN, D.M.; CHOKSHI, A.H. An evaluation of the densification characteristics of nanocrystalline materials. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 181–187, 1993.
- [70] AVERBACK, R. S. Sintering and deformation of nano-grained materials. **Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, v. 26, n. 1-4, p. 84-88, 1993.
- [71] LI, J. G.; YE, Y. P. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 89, p. 139-143, 2006.
- [72] VASSEN, R. Densification and grain growth of nano-phase ceramics, **CFI-CERAM**, v. 76, n. 4, p. 19-22, 1999.
- [73] CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
- [74] GERMAN, R.M.; MA, J.; WANG, X.; OLEVSKY, E.A. Processing Model for Tungsten Powders and Extension to Nanoscale Size Range. **Powder Metallurgy**, v. 49, n. 1, p. 19-27, 2006.

- [75] OLEVSKY, E. Theory of sintering: from discrete to continuum. **Materials Science and Engineering: R**, v. 23, p. 41-100, 1998.
- [76] HANSEN, J. D.; RUSIN, R. P.; TENG, M. H.; JOHNSON, D. L. Combined-stage sintering model. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 75, n. 5, p. 1129-1135, 1992.
- [77] SU, H.; JOHNSON, D. L. Master sintering curve: a practical approach to sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v.79, p. 3211-3217, 1996.
- [78] PARK, S. J.; MARTIN, J. M.; GUO, J. F.; JOHNSON, J. L.; GERMAN, R. M. Grain growth behavior of tungsten heavy alloys based on the master sintering curve concept. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 3337-3346, 2006.
- [79] ATKINSON, H.V. Theories of normal grain growth in pure single phase systems. **Acta Materialia**, v. 36, p. 469-491, 1988.
- [80] KANG, S.-J.L. **Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure**. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [81] BURKE, J.E.; TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. **Progress in Metal Physics**, v. 3, p. 220-292, 1952.
- [82] NATTER, H.; SCHMELZER, M.; LÖFFLER, M.-S.; KRILL, C. E.; FITCH, A.; HEMPELMANN, R. Grain Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied in-situ by Synchrotron Real-Time X-Ray Diffraction, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 2467-2476, 2000.
- [83] GREY, E. A.; HIGGINS, G. T. Solute limited grain boundary migration: A rationalization of grain growth. **Acta Materialia**, v. 21, p. 309-321, 1973.

- [84] BURKE, J. E. The formation of annealing twins. **Journal of Metals**, v. 188, p. 1324-1328, 1950.
- [85] MICHELS, A.; KRILL, C. E.; EHRHARDT, H.; BIRINGER R.; WU, D. T. Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials. **Acta Materialia**, v. 47, n. 7, p. 2143-2152, 1999.
- [86] MEHRER, H. **Diffusion in solid metals and alloys**. Berlin: Springer-Verlag; 1990.
- [87] GUIRALDENQ, P.; LACOMBE, P. Mesure des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer en phase γ et comparaison avec l'autodiffusion aux joints de grains du fer α . **Acta Materialia**, v. 13, p. 51–53, 1965.
- [88] KIM H.-D.; PARK, Y.-J.; HAN, B.-D.; PARK, M.-Q.; BAE, W.-T.; KIM, Y.-W.; LIN, H.-T.; BECHER, P. F. Fabrication of dense bulk nano-Si₃N₄ ceramics without secondary crystalline phase. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 615-619, 2006.
- [89] LEE, Y. -I.; KIM, Y. -W.; MITOMO, M.; KIM, D. -Y.. Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 86, p. 1803-1805, 2003.
- [90] KINGERY, W. D.; BERG, M. Study of the Initial Stages of Sintering by Viscous Flow. **Journal of Applied Physics**, v. 26, p. 1205–1212, 1955.
- [91] COBLE, R. L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 41, Issue 2, p. 55-62, 1958.
- [92] GRESKOVICH, C.; LAY, K. W. Grain growth in very porous Al₂O₃ compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 55, n. 3, p. 142 – 146, 1972.

- [93] ANDRIEVSKI, R. A. Review: Stability of nanostructured materials. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1367-1375, 2003.
- [94] WUSCHUM, R.; HERTH, S.; BROSSMANN, U. Diffusion in nanocrystalline metals and alloys – a status report, In: ZEHETBAUER, M. ; VALIEV, R. Z. (ed) **Nanomaterials by severe plastic deformation**, Weinheim: Wiley- VCH., 2002, p. 755–766.
- [95] KORNELYUK, L. G.; LOZOVOI, A. Y.; RAZUMOVSKII, I. M. Diffusion along non-equilibrium grain boundaries: investigation by a radiotracer technique. **Diffusion and Defect Data. Pt A**, p. 143-147, 1997.
- [96] NAZAROV, A. Grain-boundary diffusion in nanocrystals with a time-dependent diffusion coefficient. **Physics of the Solid State**, v. 45, n. 6, p. 1166-1169, 2003.
- [97] NAKASO, K.; SHIMADA, M.; OKUYAMA, K.; DEPPERT, K. Evaluation of the change in the morphology of gold nanoparticles during sintering. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, n. 7, p.1061–1074, 2002.
- [98] MUKHERJEE, D.; SONWANE, C. G.; ZACHARIAH, M. R. Kinetic Monte Carlo simulation of the effect of coalescence energy release on the size and shape evolution of nanoparticles grown as an aerosol. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, p. 3391–3404, 2003.
- [99] PETERSSON, A.; AGREN, J. Rearrangement and pore size evolution during WC-Co sintering below the eutectic temperature. **Acta Materialia**, v. 53, p. 1673-1683, 2005.
- [100] PICCONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a Ceramic Biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, p. 1-25, 1999.
- [101] KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Engineering Materials**, v. 153-154, p.1-36, 1998.

- [102] ARASHI, H.; ISHIGAME, M. Raman spectroscopic studies of the polymorphism in. ZrO_2 at high pressures. **Physica Status Solidi (a)**, v. 71, p. 313-321, 1982.
- [103] ARASHI, H., YAGI, T., AKIMOTO, S. Stability of Monoclinic and Orthorhombic Zirconia: Studies by High-Pressure Phase Equilibria and Calorimetry. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 74, p. 520, 1991.
- [104] HAINES, J.; MICHEL LÉGER, J.; ATOUF, A. Crystal Structure and Equation of State of Cotunnite-Type Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 78, p. 445–448, 1995.
- [105] MAZAHARI, M.; ZAHEDI, A. M.; HAGHIGHATZADEH, M.; SADRNEZHAAD, S. K. Sintering of titânia nanoceramic: Densification and grain growth. **Ceramics International**, London, v. 35, p. 685-691, 2009.
- [106] YUA, P.C.; LIB, Q.F.; FUHA, J.Y.H.; LIA, T.; LUA, L. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. **Journal of Materials Processing Technology**, Dublin, v. 192–193, p. 312–318, 2007.
- [107] ÁLVAREZ, M. R.; LANDA, A. R. Structural and textural study on $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ powders. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v.18, p.1201-1210, 1998.
- [108] MORAES, M. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 258p. Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [109] KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T.. Yttria ceramics: cutting tool application. **Materials**, v.22, p. 1808-1810, 2004.
- [110] ANUSAVICE, K.J. **Phillip's Science of Dental Materials**. 10th ed. Philadelphia: Saunders Co., 1996.

- [111] ROSENBLUM, M. A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **JADA**, v.128, n.3, p. 297-307, 1997.
- [112] SARKAR, D.; ADAK, S.; CHU, M. C.; CHO, S. J.; MITRA, N. K. Influence of ZrO_2 on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. **Ceramics International**, London, v. 33, p. 255-261, 2007.
- [113] OLIVEIRA, A. P. A. **Influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia**. 247p. Tese (Doutorado). PUC-RJ, 1997.
- [114] STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.80, p 81-85, 1981.
- [115] EVANS, A. G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 63, n.5, p.241-248, 1980.
- [116] GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: in the presence of an applied stress. **Journal of Materials Science**, London, v 20, p. 3479-3486, 1985.
- [117] WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**, London, v 24, p.3421-3440, 1989.
- [118] CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: Torti, M. L., **Treatise on materials Science and technology**. New Jersey, USA: Academic Press. 1989, v.29, cap. 5, p. 195-225.
- [119] JUSTO, L. F.; MELLO, F. C. L.; DEVEZAS, T. Conjugados cerâmicos nos sistemas Al_2O_3 - ZrO_2 e ZrO_2 - CeO_2 . In: CBECIMAT, 9, São Paulo, **Anais**, p.439-441, 1990.

- [120] CLAUSSEN, N. J. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 61, p.49-51, 1976.
- [121] REED, J. S.; LEJUS, A. M. Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v.12, p.949-954, 1977.
- [122] LANGE, F. F.; EVANS, A. G. Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v.62, p.62-65, 1979.
- [123] PASCOE, R. T.; GARVIE, R. C. Ceramic microstructures. **Westview Press**, p.774-785, 1977.
- [124] MAMOTT, G.T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Material Science**, v.26, p. 4054-4061, 1991.
- [125] PETZOW, G.; TELLE, R.; DANZER, R. Microstructural defects and mechanical properties of high-performance ceramics. **Materials Characterization**, v.26, n.4, p. 289-302, 1991.
- [126] ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JR., A. R. Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, n.247, p.07-16, 1991.
- [127] DUSZA, J.; STEEN, M. Fractography and fracture mechanics property assessment of advanced structural ceramics. **International Materials Reviews**, v. 44, n. 5, p. 165-216, 1999.
- [128] MOON, R.; BOWMAN, K.; TRUMBLE, K. Comparison of R-Curves from Single-Edge V-Notched-Beam (SEVNB) and Surface-Crack-in-Flexure (SCF) Fracture-Toughness Test Methods on Multilayered Al_2O_3 - ZrO_2 Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v.83, n.2, p.445-447, 2000.

- [129] CHARLIE, R. B.; MCGILL, B. L. The Application of Scanning Electron Microscopy to Fractology. **Materials Characterization**, v.33, p. 195-243, 1994.
- [130] _____ **ASTM B962 – 08**: Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. West Conshohocken, 2008. 6p.
- [131] TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 67, p. 183 - 184, 1984.
- [132] COSTA DE SÁ, L F **Técnicas e implementação de rotinas para caracterização microestrutural de materiais com grãos equiaxiais**. 2011. 87 f., Dissertação (Mestrado). MEMAT/UniFOA, Volta Redonda, 2011.
- [133] ImageJ Website: Disponível em: < <http://rsbweb.nih.gov/ij/> > último acesso em: 24/11/2011.
- [134] _____ **ASTM E 1382**: “standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis”. West Conshohocken, United States, 2004, 22p.
- [135] TEKELI, S.; ERDOGAN, M.; AKTAS B. Influence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol% Y_2O_3 -stabilised cubic zirconia (c-ZrO_2). **Ceramic International**, p. 2203-2209, 2004.
- [136] R. J. BROOK. **Treatise on Materials Science and Technology**. New York: Academic Press, 1976, p. 840.
- [137] **TOSOH CORPORATION** Disponível em: <<http://www.tosoh.com>>. Acesso em: 28 Jan. 2011.

- [138] GRANGER, G. B.; GUIZARD, C. Apparente activation energy for the densification of a commercially available granulated zircônia powder. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 90, Issue 4, p. 1246-1.350, 2007.
- [139] MATSUIA, K.; YOSHIDAB, H.; IKUHARAC, Y. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a small amount of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 30, Issue 7, p. 1679–1690, 2010.
- [140] GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**. New York, v. 12, n. 5-8, p. 987-992, 1999.
- [141] SOARES, S. R. S. **Sinterização de TiB₂ em altas pressões**. 2003. 124 f. Tese (Doutorado). PPGCM/UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- [142] MAZAHARI, M.; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 28, n. 15, Issue 15, p. 2933-2939, 2008.
- [143] BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York: McGraw Hill, 1997, p. 624.
- [144] SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models. I. Densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16-29, 1989.
- [145] GERMAN, M. R. **Powder Metallurgy Science**. 2.ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994, p. 472.
- [146] JIANG, L.; LIAO, Y.; WAN, Q.; LI, W. Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 22, n. 11, p. 2429-2435, 2011.

- [147] CHEN, D. J.; MAYO, M. J. Densification and grain growth of ultrafine 3 mol % Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics. **Nanostructured Materials**, New York, v. 2, n. 5, p. 469–478, 1993.
- [148] KIM, H.-C.; SHO, I.-J.; JEONG, I.-K.; KO, I.-Y.; MUNIR, Z. A. Sintering of ultra-fine tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 9409–9414, 2007.
- [149] KOJI MATSUI, K.; YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a small amount of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 30, n. 7, p. 1679–1690, 2010.
- [150] KELLY, J.R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, Washington, v. 24, p. 289–298, 2008.
- [151] TEKELI, S.; ERDOGAN, M.; AKTAS, B. Influence of α - Al_2O_3 addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol% Y_2O_3 -stabilised cubic zirconia (c-ZrO_2). **Ceramics International**, London, v. 30, p. 2203–2209, 2004.
- [152] EVANS, A.G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 63, n. 5, p. 241–248, 1980.
- [153] GARVIE, R.C., Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: in the presence of an applied stress. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 20, p. 3479–3486, 1985.
- [154] KOJI MATSUI, K.; YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a

small amount of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 30, Issue 7, p. 1679–1690, 2010.

[155] AKASH, M. J. M. Zr surface diffusion in tetragonal yttria stabilized zirconia. **Journal of Material Science**, v. 35, p. 437-442, 2000.

[156] CHAIM, R. Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, v. 486, n. 1-2, p. 439-446, 2008.

APÊNDICE A

A seguir são apresentados os procedimentos [132] utilizados nas análises de microestruturas de materiais cerâmicos.

1ª Passo: Abrir imagem da amostra obtida do MEV, com contorno realçado, Figura A.1.

Figura A. 1: Imagem com contorno de grão realçado através do editor de imagem Paint.

2º Passo: Após aberta a imagem da amostra, converter a mesma para coloração *Red-Green-Blue* (RGB Color), e em seguida separar estes canais de cores em camadas (RGB stack)

Figura A. 2: Acesso ao *menu* de comando de conversão para RGB Color, e posterior a aplicação do comando RGB Stack.

3º Passo: Após esta etapa, para o *ImageJ*, a amostra passa a ser separada em três camadas. Para que a imagem possa ser binarizada é necessário excluir duas das três camadas de cores, utilizando o comando *Delete Slice* visto na Figura A. 3.

Figura A. 3: Mostra o acesso ao *menu* de comando *Delete Slice*.

4º Passo: Após a aplicação ou não da inversão das cores, e assim com o contorno de grão realçado, é feito o ajuste da amostra com a binarização, com comando *Threshold*, conforme Figura A. 4.

Figura A. 4: Acesso ao comando de binarização.

Caso não se obtenha sucesso no uso direto do comando de binarização (*Threshold*), que é a inversão de cores da imagem para que os contornos dos grãos fiquem realçados, deve-se fazer uso do comando *Invert*. Mesmo realizada a binarização, se ainda mostrar existência de alguns ruídos na imagem em forma de pontos brancos irregulares. Utiliza-se a barra de ferramenta de controle de intensidade das cores preta e branca para corrigir estes ruídos.

4º Passo: A análise de partículas deve ser considerada levando em conta a existência de diferentes escalas de medida de amostras obtidas por MEV, sendo é necessário criar a escala equivalente cada a imagem, através do comando *Set Scale* (Figura A. 5).

Figura A. 5: Imagem original com barra de escala obtida por MEV.

4º Passo: Após esse procedimento o campo *Distance in pixels* (Distância em pixels), que para esta imagem, apresenta o valor 145 referente ao número de pixels existentes no traçado reto feito sobre a barra de escala, então é digitado no segundo campo *Pixel aspect ratio* (Proporção de pixel) o valor da barra de escala original e no quarto campo *Unit of length* (Unidade de comprimento) é escrita a unidade de medida a ser utilizada e em seguida inserimos o valor referente ao obtido pelo MEV.

Figura A. 6: Caixa de diálogo preenchida com os valores de medida.

5º Passo: Selecionando novamente a janela que contém a imagem binarizada e através do comando *SetMeasurements* é aberta outra caixa de diálogo, onde seleciona-se quais as informações da amostra quer que seja exibida ao final da análise. Neste caso, as opções que aparecem selecionadas na Figura A.7 exibem o resultado da medida da área, do perímetro e do diâmetro dos grãos.

Figura A. 7: Caixa de diálogo de resultados a serem mostrados.

6º Passo: Após feita a escala de medida adequada a esta imagem, é selecionado o comando *Analyse Particles*, conforme a Figura A. 8, exibindo então outra caixa de diálogo, onde é selecionada a opção *Outlines* (contornos), para que o resultado a ser calculado tenha como orientação a linha de contorno do grão e para que não haja conflito de informação devido a borda da janela marca-se a opção *Exclude on edges* (Excluir nas bordas), que despreza os grão que estão em contato com a borda da janela.

Figura A. 8: (a) – Mostra o acesso ao comando a ferramenta que contém as opções de resultado. (b) – Caixa de diálogo de resultados a serem mostrados.

7º Passo: Ao se clicar no botão OK são geradas as janelas com a planilha de resultados, com os valores de áreas, perímetros e diâmetros (Ferret) e identificação indexada numérica dos grãos. Para exibir o gráfico com a distribuição dos grãos basta clicar no menu *Result - > Distribution*, onde poderá ser selecionado uma das opções de valores (área, perímetro ou Ferret). A Figura A. 9, mostra o gráfico e valores referentes à distribuição dos tamanhos de grãos. Onde botão com a legenda “List”, que permite a exibição dos valores utilizados para gerar o gráfico de distribuição de Ferret

Figura A. 9: Gráfico de distribuição de Ferret