

Engenharia Microestrutural de Cerâmicos

Carlos Pereira

October 23, 2023

Informações

Professor: Celio Costa

celio@metalmat.ufrj.br

Timoshent ou Timoshenko - livro de ResMat, CompMec

Lecture 0.1: Propriedades Físicas de Cerâmicos

Propriedades Físicas

Definition 1 (Densidade). Densidade (ρ) é uma medida da massa (m) por unidade de volume (V) de um material. É dada em g/cm^3 . A densidade é influenciada por:

- Tamanho e peso atômico dos elementos
- Empacotamento atômico na estrutura cristalina
- Quantidade de porosidade na microestrutura

Os tipos de densidade são dados por:

Definition 2 (Densidade cristalográfica). A densidade cristalográfica é a densidade ideal de uma estrutura cristalina específica é calculada pelos dados da composição química e pelo espaçamento interatômico obtido pela difração de raios-x. É calculada dividindo a massa de uma célula unitária do material pelo volume da célula unitária.

Example. Densidade de um elemento com estrutura CFC:

$$m = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos por célula} \times m_{\text{átomo}}}{n^{\circ} \text{ de avogadro}} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{célula unitária}}} \quad (2)$$

As massas atômicas dos elementos que estão na célula unitária tem um efeito majoritário na densidade cristalográfica do material, assim como o empacotamento. Com maior empacotamento, há uma maior densidade cristalográfica. Outros fatores como polimorfismo podem afetar a densidade de materiais com os mesmos elementos.

Definition 3 (Densidade teórica). A densidade teórica é a densidade de um material que contém zero porosidade microestrutural, levando em consideração múltiplas fases, defeitos estruturais e solução sólida. A densidade teórica pode ser calculada a partir da densidade cristalográfica de da fração volumétrica de cada fase sólida na microestrutura.

$$\rho_{\text{teórica}} = \sum V_{f_n} \rho_n \quad (3)$$

Por exemplo, podemos calcular a porosidade a partir das densidades teórica e bulk:

$$\% \rho_{\text{teórica}} = \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{teórica}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{porosidade} = 100\% - \% \rho_{\text{teórica}} \quad (5)$$

Definition 4 (Densidade bulk). Densidade em massa ou volumétrica (bulk density) é a densidade medida de um corpo cerâmico bruto (bulk ceramic body), levando em consideração toda a porosidade, defeitos de rede e fases. Os materiais cerâmicos comerciais costumam possuir mais de uma fase cristalina, e geralmente uma fase não-cristalina. Cada uma dessas fases possui uma densidade diferente dependendo do empacotamento e

dos átomos presentes, além da porosidade. Portanto, definimos a densidade *bulk* como:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{m}{V_{\text{bulk}}} \quad (6)$$

$$= \frac{m}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{poros}}} \quad (7)$$

A densidade *bulk* de um material cerâmico com geometria complexa pode ser medido pelo princípio de Arquimedes, ou de líquidos pesados calibrados para cerâmicos pequenos que não possuem porosidade aberta.

Definition 5 (Gravidade específica). A gravidade específica é a densidade de um material relativa à densidade de um volume igual de água à 4°C (adimensional).

$$SG = \frac{\rho_{\text{material}}}{\rho_{\text{água à 4°C}}} \quad (8)$$

A porosidade aberta de um material refere-se à fração volumétrica total de um cerâmico que consiste em poros interconectaros e abertos, que são acessíveis a fluidos ou gases, e não estão isolados do meio, expressa como uma porcentagem do volume de poros em relação ao volume total do material. Essa medida afeta diretamente propriedades como a permeabilidade de gases e líquidos, a resistência mecânica e suas propriedades térmicas.

Comportamento no derretimento Cerâmicos podem ter características diferentes de fusão, de forma congruente ou incongruente, ou alguns podem sublimar enquanto outros se decompõem. Essas tendências são altamente determinadas pelas forças das ligações atômicas. Os materiais podem seguir as seguintes tendências:

- Materiais com ligações atômicas e estruturais primárias fortes tendem a possuir altos pontos de fusão.
- Metais de transição mais fortemente ligados (*Fe*, *Ni*, *Co*, etc.) possuem pontos de fusão muito mais altos.
- Materiais cerâmicos iônicos multivalentes com maior comportamento covalente possuem maiores pontos de fusão.
- Materiais cerâmicos covalentes fortemente ligados possuem ponto de fusão ou temperaturas de dissociação muito altos.
- Materiais fortemente ligados como *W*, *Ta* e *Mo* possuem altíssimos pontos de fusão.
- Materiais com ligações primárias fracas ou com ligações de van der Waals como ligação estrutural principal possuem baixos pontos de fusão.
- Materiais com metais alcalinos fracamente ligados e cerâmicos iônicos monovalentes possuem baixos pontos de fusão.
- Materiais orgânicos possuem baixos pontos de fusão ou temperaturas de decomposição por conta das fracas ligações de van der Waals entre as moléculas.
- Estruturas lineares como termoplásticos derretem, enquanto cadeias ramificadas como resinas tendem a decompor ou a degradar.
- Ligações cruzadas ou ramificações tendem a aumentar a temperatura de fusão de composições termoplásticas.

Medida de temperatura de fusão Para a medida da temperatura de fusão ou decomposição, temos:

- Em baixas temperaturas, basta utilizar um forno com mecanismo de aquecimento e um termômetro calibrado para a medida.
- Acima de temperaturas de 1700°C é necessário utilizar pirômetros óticos.
- Para temperaturas acima de 2000°C, é necessário utilizar lasers de alta potência para fundir os cerâmicos, e utilizar lasers de baixa potência para detectar, por reflexão, ondulações de ondas líquidas formadas na superfície durante a fusão.

Propriedades térmicas

Definition 6 (Capacidade térmica). A capacidade térmica, ou capacidade de calor *c* de um material é a energia necessária para aumentar sua temperatura, especificamente, a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma substância por um grau.

De forma análoga, a capacidade térmica molar de um material é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma massa molecular de um material por um grau. Para a maioria dos materiais cerâmicos, a capacidade térmica aumenta de zero à 0K, até um valor de 6,0cal/g atom.^oC, em torno de 1000^oC.

A capacidade térmica de um material é relativamente insensível à estrutura cristalina ou à composição do material. Porém, um dos fatores principais que afeta a capacidade térmica é a porosidade de um material. Um material cerâmico altamente poroso possui menos material sólido por unidade de volume do que um material sem poros, e um material sem poros necessita de mais energia de calor para aquecer à uma temperatura específica do que um material com muitos poros.

Já o calor específico de um material é a taxa de capacidade térmica de um material em relação à água à 15^oC, sendo um valor adimensional.

A capacidade térmica de um material é determinada pelos efeitos da temperatura na:

- A energia vibracional e rotacional dos átomos nos materiais.
- A variação no nível de energia dos elétrons na estrutura.
- A mudança nas posições atômicas durante a formação de defeitos de rede (vacâncias ou interstícios), transições ordenadas e desordenadas, orientação magnética e transformações polimórficas.

Lecture 0.2: Fabricação de Materiais Cerâmicos

Métodos gerais para processamento de cerâmicos

Os cerâmicos podem ser processados por uma ampla variedade de abordagens, dependendo da microestrutura e propriedades desejadas. Cerâmicas convencionais começam com um pó fino que é compactado e densificado em alta temperatura para alcançar uma microestrutura uniforme de grão fino, de preferência com um mínimo de porosidade e inclusões de segunda fase. Em contraste, a maioria dos materiais refratários requer uma mistura de fases e tamanhos de partículas ou agregados e frequentemente com porosidade controlada. O vidro é processado em estado fundido com o objetivo de obter um produto transparente que seja completamente livre de poros e inclusões. Compósitos de matriz cerâmica (CMCs) envolvem uma segunda fase (partículas, fios ou fibras) que muitas vezes deve estar alinhada e não deve ser degradada durante a parte de densificação do processo.

Compactação de pós Os pós iniciais geralmente não possuem tamanho ou distribuição de tamanho adequados para os passos de processamento subsequentes. Eles exigem etapas como moagem ou calcinação, seguidas de medições de controle de qualidade para verificar se o dimensionamento desejado foi alcançado.

O próximo passo, de pré-consolidação, resulta em preparar os pós para o posterior passo de consolidação de conformação. Essa preparação difere para cada tipo de método de conformação. Para a compactação por prensagem, alguma porcentagem de água ou um ligante polimérico solúvel são adequados. Para moldagem por deslizamento e moldagem em fita, cerca de 50% em volume de líquido, além de agentes umectantes, dispersantes ou ligantes, são necessários para fornecer uma mistura fluída. Para extrusão e moldagem por injeção, diferentes aditivos são necessários para produzir uma mistura viscosa que requer pressão para forçar a mistura para dentro (ou através) de ferramentas de metal.

As misturas de pó/líquido/ligante são cuidadosamente medidas em relação a fatores como a taxa de compactação e a viscosidade, dependendo do método de conformação selecionado. O objetivo na etapa de conformação é compactar o pó para que as partículas sejam uniformemente distribuídas e geralmente o mais próximas possível do empacotamento mais denso, resultando preferencialmente em um corpo verde (não queimado) com porosidade de no máximo 50%.

Uma vez que a compactação é concluída, os líquidos e ligantes são removidos em baixas temperaturas e o corpo verde está pronto para o passo de densificação. A densificação é alcançada em uma etapa de alta temperatura conhecida como sinterização. Durante a sinterização, o material difunde entre as partículas nos pontos de contato ou é aprimorado pela presença de uma fase líquida. Partículas pequenas são consumidas por partículas maiores, os poros são reduzidos ou eliminados e uma microestrutura policristalina se forma. A porosidade do corpo verde é lentamente reduzida para geralmente menos de 2%, acompanhada por uma quantidade equivalente de contração (50% em volume, 17% linear) da peça cerâmica. Muitas peças cerâmicas requerem tolerâncias próximas, portanto, a contração e distorção durante a sinterização devem ser controladas.

Para a maioria das aplicações, deseja-se uma microestrutura uniforme de grão fino. A microestrutura resultante depende muito da natureza dos pós iniciais, do tamanho e distribuição de tamanho das partículas, do empacotamento de partículas alcançado durante a consolidação e do tempo e temperatura de sinterização.

Lecture 0.3: Moagem e Conformação

Prensagem

A prensagem é realizada colocando o pó, pré-misturado com ligantes e lubrificantes adequados, e pré-consolidado de modo que seja de fácil fluxo, em uma matriz e aplicando pressão para obter compactação. Duas categorias de prensagem são comumente utilizadas: (1) uniaxial e (2) isostática. Ambas usam pó preparado pelos mesmos procedimentos.

Passos na prensagem

Dividiremos em dois procedimentos, A e B.

Procedimento A O Procedimento A é baseado em granulação para alcançar um pó de fluxo livre. As matérias-primas são selecionadas e pesadas de acordo com o cálculo adequado de batelada. Os pós são dimensionados por moagem a seco, sendo colocados em um misturador de muller com adições do ligante + cerca de 15% em peso de água, e é misturado até ficar homogêneo.

A mistura é transformada em grânulos por peneiramento, passagem por um granulador, ou pré-prensagem + granulação. Os grânulos estão macios e úmidos nesta fase, se tornando moderadamente duros após a secagem. Os grânulos secos são classificados por peneiramento para alcançar a distribuição de tamanho desejada. Isso geralmente envolve a remoção de grãos finos que não estão fluindo livremente.

Neste ponto, uma verificação de qualidade em processo é realizada. Isso geralmente envolve a prensagem de uma amostra de teste para determinar as características de compactação (por exemplo, taxa de compactação de densidade verde, facilidade de liberação da matriz) e características de densificação (por exemplo, contração, densidade queimada e propriedades-chave). O pó aceitável está então pronto para ser preparado para a prensagem de produção. Isso pode envolver a adição de um lubrificante e um pouco de umidade e remoção por separação magnética de partículas metálicas recolhidas pelo desgaste do equipamento de processamento.

A taxa de compactação é a razão entre a espessura do pó na matriz e a espessura após a prensagem. Densidade verde é a densidade a granel do compacto. O termo "verde" é comumente usado para descrever o compacto cerâmico poroso antes da densificação.

Procedimento B O Procedimento B é baseado em secagem por pulverização para alcançar um pó de fluxo livre. A batelada pesada de pó + aditivos é misturada com água suficiente para formar uma suspensão fluida (lodo) e moído úmido para obter uma mistura homogênea e dimensionamento de partículas.

O lodo é passado por uma peneira e/ou um separador magnético para remover partículas grandes e contaminação metálica. O lodo é então submetido a secagem por pulverização. Dependendo do lodo e dos parâmetros de secagem por pulverização, o pó resultante pode consistir em esferas sólidas, esferas ocas ou plaquetas em forma de rosquinha. Após a secagem por pulverização, o pó passa pelos mesmos procedimentos de controle de qualidade e prensagem conforme descrito para o Procedimento A.

Seleção de aditivos

Os aditivos comumente necessários para a prensagem são um ligante, um plastificante, um lubrificante e/ou um auxiliar de compactação. O ligante fornece alguma lubrificação durante a prensagem, e confere à peça prensada resistência adequada para manuseio, inspeção e usinagem verde. O plastificante modifica o ligante para torná-lo mais maleável. O lubrificante reduz o atrito entre as partículas e o atrito nas paredes da matriz. O auxiliar de compactação (que é essencialmente um lubrificante) reduz o atrito entre as partículas.

Os efeitos combinados dos aditivos são: (1) permitir que as partículas de pó deslizem umas sobre as outras para se reorganizarem no empacotamento mais próximo possível, e (2) minimizar o atrito e permitir que todas as regiões

do compacto recebam pressão equivalente.

Ligantes e plastificantes A maioria dos ligantes e plastificantes são orgânicos. Eles revestem as partículas cerâmicas e fornecem lubrificação durante a prensagem e uma ligação temporária após a prensagem. A quantidade de ligante orgânico necessária para a prensagem é bastante baixa, geralmente variando de 0,5 a 5% em peso. Os ligantes orgânicos normalmente são decompostos durante a etapa de densificação em alta temperatura e evoluem como gases. Alguns ligantes deixam um resíduo de carbono, especialmente se queimados em condições redutoras.

Existem também ligantes inorgânicos. Minerais argilosos, como a caulinita, são um bom exemplo. A caulinita possui uma estrutura em camadas e interage com a água para produzir uma mistura flexível e plástica. Os minerais argilosos não se queimam durante a densificação, mas, em vez disso, tornam-se parte do cerâmico.

A seleção do ligante depende do tipo de prensagem que será realizada. Alguns ligantes, como ceras e gomas, são muito macios e bastante sensíveis a variações de temperatura. Geralmente, esses não exigem adições de umidade ou lubrificante antes da prensagem, mas devem ser manuseados com mais cuidado para evitar alterações no tamanho dos grânulos que possam alterar as características de fluxo na matriz de prensagem ou resultar em distribuição de densidade inhomogênea. Ligantes macios também têm tendência a extrudar entre os componentes da matriz, o que pode causar aderência ou reduzir a taxa de produção.

Outros ligantes podem ser classificados como duros; ou seja, produzem grânulos que são duros ou resistentes. Esses grânulos têm a vantagem de serem dimensionalmente estáveis e de fluxo livre, sendo, portanto, excelentes para produção em grande volume com prensas automatizadas. No entanto, geralmente não são auto lubrificantes e, portanto, exigem pequenas adições de lubrificante e umidade antes da prensagem. Eles também requerem pressão mais alta para garantir compactos uniformes. Se os aglomerados de pó inicial não formarem completamente um compacto contínuo durante a prensagem, artefatos com tamanho aproximado dos aglomerados persistirão nas etapas restantes do processo e podem atuar como falhas grandes, o que limitará a resistência.

Dextrina, amidos, ligninas e acrilatos produzem grânulos relativamente duros. Álcool polivinílico (PVA) e metilcelulose resultam em grânulos ligeiramente mais macios. Ceras, emulsões de cera e algumas gomas produzem grânulos macios.

A dureza e as características de deformação dos ligantes orgânicos variam com a temperatura, umidade e outros fatores. Muitos desses materiais passam por uma transição dúctil-frágil e se comportam de maneira frágil abaixo da transição e de maneira dúctil acima dela. A temperatura na qual essa transição dúctil-frágil ocorre é referida como temperatura de transição vítrea (T_g).

Vários aspectos das curvas de T_g são importantes durante a prensagem: (1) a deformação total; (2) a quantidade de recuo ou recuperação após a remoção da carga; (3) a carga necessária para iniciar a deformação; e (4) a deformação líquida (deformação permanente).

Abaixo de T_g , a deformação é principalmente elástica e o comportamento é categorizado como *vítreo*. A deformação total é baixa e é completamente recuperada após a remoção da carga. Esse comportamento oferece pouca ou nenhuma capacidade de ligante ou lubrificante. O material tem uma tendência mais forte a fraturar do que a se deformar. Por outro lado, acima de T_g , a deformação é grande e principalmente plástica. Muito pouco recuo ocorre quando a carga é removida. Esse comportamento oferece excelente capacidade de ligante e lubrificante. O comportamento intermediário é definido como *viscoelástico*, e outros comportamentos são encontrados, como o comportamento *borrachoso*, caracterizado pela alta deformação elástica e um grande recuo após a remoção da carga. Esse comportamento não é favorável para a prensagem. A completa faixa de características de deformação pode ocorrer para um único material de ligante orgânico ao longo de uma faixa de temperatura.

O comportamento de deformação pode ser alterado pela adição de plastificantes, que diminuem a T_g e aumentam a densidade verde obtida durante a prensagem.

Lubrificantes e auxiliares de compactação Lubrificantes e auxiliares de compactação são essencialmente iguais. Eles reduzem o atrito entre partículas, entre grânulos e entre o compacto de pó e a parede da matriz de prensagem. Isso resulta em uma maior uniformidade da peça prensada, melhor densidade verde, vida útil estendida da ferramenta, redução de aderência (o que reduz o tempo necessário para a limpeza da ferramenta) e diminuição da pressão necessária para ejetar a peça da matriz. Materiais com baixa resistência ao cisalhamento são, geralmente, bons lubrificantes. Outros materiais de baixa resistência ao cisalhamento, além do estearato de zinco, têm sido bem-sucedidos como lubrificantes.

Remoção de aditivos orgânicos A seleção do ligante e de outros aditivos deve ser compatível com a química do cerâmico e com os requisitos de pureza da aplicação. O ligante deve ser removido antes da densificação do cerâmico. Ligantes orgânicos podem ser removidos por decomposição térmica. Se ocorrer reação entre o ligante e o cerâmico abaixo da temperatura de decomposição do ligante ou se o cerâmico se densificar abaixo desta temperatura, a peça

final será contaminada ou até mesmo poderá rachar ou inflar. Se a temperatura for elevada muito rapidamente ou se a atmosfera no forno for redutora, o ligante pode carbonizar em vez de se decompor, deixando resíduos de carbono.

Prensagem Uniaxial

A prensagem uniaxial envolve a compactação de pó em uma matriz rígida aplicando pressão ao longo de uma única direção axial por meio de um êmbolo, pistão ou socador rígido. A maioria das prensas uniaxiais é mecânica ou hidráulica. As prensas mecânicas geralmente possuem uma taxa de produção mais alta e são fáceis de automatizar.

Os punções são posicionados antecipadamente no corpo da matriz para formar uma cavidade predeterminada (com base na taxa de compactação do pó) para conter o volume correto e alcançar as dimensões verdes necessárias após a compactação. A sapata de alimentação então se move para a posição e preenche a cavidade com pó de fluxo livre contendo ligantes adequados, umidade e lubrificante. A sapata de alimentação se retrai, alisando a superfície do pó à medida que passa, e os punções superiores descem para pré-comprimir o pó. Os punções superiores e inferiores comprimem simultaneamente o pó à medida que se movem independentemente para posições pré-determinadas. Os punções superiores se retraem, e os punções inferiores ejetam o compacto do corpo da matriz. A sapata de alimentação então se move para a posição e empurra o compacto para longe dos punções enquanto estes se ajustam para aceitar o preenchimento correto de pó. Este ciclo se repete geralmente de 6 a 100 vezes por minuto, dependendo da prensa e da forma que está sendo fabricada.



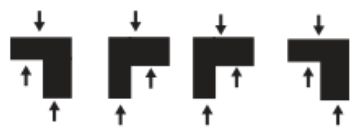
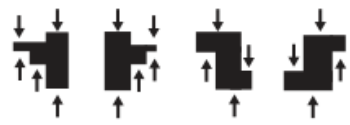
Outro tipo de prensa mecânica é a prensa rotativa. Inúmeras matrizes são colocadas em uma mesa giratória. Os punções da matriz passam por cames à medida que a mesa gira, resultando em um ciclo de preenchimento, compressão e ejeção semelhante ao descrito para uma prensa de curso único. Taxas de produção na faixa de 2000 peças por minuto podem ser alcançadas com uma prensa rotativa.

Outro tipo de prensa mecânica é a prensa de alavanca. É comumente usada para pressionar tijolos refratários e é capaz de exercer pressão de até cerca de 727.000 kg (800 t). A prensa de alavanca fecha em um volume definido para que a densidade final seja controlada em grande parte pelas características da alimentação.

Prensas hidráulicas transmitem pressão por meio de um fluido contra um pistão. Geralmente são operados com uma pressão definida, de modo que o tamanho e as características do componente prensado são determinados pela natureza da alimentação, a quantidade de preenchimento da matriz e a pressão aplicada. Prensas hidráulicas podem ser muito grandes, mas têm uma taxa de ciclo muito mais baixa do que as prensas mecânicas.

O tipo de prensa e ferramenta selecionados são baseados principalmente no tamanho e na forma da peça a ser prensada. As peças podem ser divididas em classes, como é feito na metalurgia do pó. As classes são definidas na Tabela 13.4. Peças com espessura constante e seção transversal fina podem ser pressionadas com sucesso com uma ação única, ou seja, com a matriz e o punção inferior estacionários e apenas o punção superior se movendo. Peças mais espessas não alcançam uma compactação uniforme se pressionadas apenas de uma extremidade. Essas exigem ferramentas em que os punções superior e inferior se movem, ou seja, ferramentas de dupla ação. Peças com variações na espessura da seção transversal requerem um punção independente para cada nível de espessura. Isso é necessário novamente para alcançar uma compactação uniforme em toda a peça. O punção só precisa percorrer uma distância A para alcançar a compactação da seção fina, mas deve percorrer uma distância $A + B$ para compactar a seção espessa. Ambos não podem ser alcançados com um único punção rígido.

TABLE 13.4
Uniaxial Pressing Part and Tool Classifications

Class	Definition	Type of Tooling	Typical Part Cross Sections
I	Thin, one-level parts that can be pressed from one direction	Single action	
II	Thick, one-level parts that require pressing force from both ends	Double action	
III	Two-level parts that require pressing force from both ends	Double action, multiple motion	
IV	Multiple-level parts that require pressing force from both ends	Double action, multiple motion	

Prensagem à seco

A maioria das prensagens automatizadas é realizada com pó granulado ou secado por pulverização contendo de 0 a 4% de umidade. Isso é referido como prensagem a seco, semiúmida ou a pó. A compactação ocorre por esmagamento dos grânulos e redistribuição mecânica das partículas em uma disposição de empacotamento próximo. O lubrificante e o ligante geralmente auxiliam nessa redistribuição, e o ligante fornece coesão. Pressões elevadas são normalmente usadas para a prensagem a seco para garantir a quebra dos grânulos e a compactação uniforme.

Prensagem a úmido

A prensagem úmida envolve um pó de alimentação contendo 10 a 15% de umidade e é frequentemente utilizado com composições contendo argila. Este pó de alimentação se deforma plasticamente durante a prensagem e se conforma ao contorno da cavidade da matriz. A forma prensada geralmente contém rebarbas (camadas finas de material nas bordas onde o material extrudado entre as partes da matriz) e pode se deformar após a prensagem se não for manuseada com cuidado. Por esses motivos, a prensagem úmida não é adequada para automação. Além disso, tolerâncias dimensionais geralmente são mantidas apenas em ± 2

Os seguintes são alguns dos problemas que podem ser encontrados com a prensagem uniaxial:

- Densidade ou tamanho inadequados
- Desgaste da matriz
- Rachaduras
- Variação de densidade

Os dois primeiros são fáceis de detectar por meio de medições simples no compacto verde imediatamente após a prensagem. Densidade ou tamanho inadequados estão frequentemente associados a lotes de pó fora das especificações e, portanto, são relativamente fáceis de resolver. O desgaste da matriz se manifesta como uma mudança progressiva nas dimensões. Também deve ser tratado rotineiramente pela especificação do processo e pelo controle de qualidade.

A origem das rachaduras pode ser mais difícil de localizar. Pode ser devido a um projeto incorreto da matriz, aprisionamento de ar, recuo durante a ejeção da matriz, atrito na parede da matriz, desgaste da matriz ou outras causas. Muitas vezes, uma rachadura se inicia na borda superior da peça durante a liberação da pressão ou ejeção da peça.

O primeiro, mostrado na Figura 13.13a, ocorre quando a pressão é liberada do punção superior. O material ressaltar perto do centro superior do compacto, mas é momentaneamente restrito nas bordas devido ao arrasto de fricção entre o compacto e a parede da matriz. Isso resulta em uma tensão de tração concentrada na borda superior do compacto. Rachaduras devido a esse mecanismo (chamado de finalização) podem ser evitadas por (1) uso de um lubrificante para minimizar a fricção da matriz; (2) aumento da resistência verde da peça por meio da seleção de ligantes; (3) minimização do ressalto; e (4) manutenção de uma pressão de retenção no punção superior durante a

ejeção.

O segundo mecanismo é ilustrado na Figura 13.13b. Isso também envolve ressalto. À medida que a peça limpa o topo da matriz durante a ejeção, o material ressalta para uma seção transversal maior. Isso cria uma tensão de tração no material logo acima do topo da matriz e pode resultar em uma série de rachaduras laminares. Esse mecanismo pode ser minimizado pela seleção de um sistema de ligantes que forneça boa resistência verde com um ressalto mínimo.

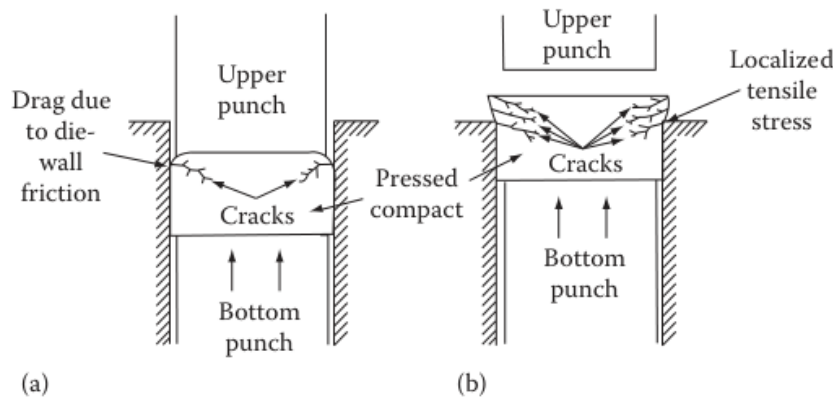


FIGURE 13.13 Mechanism of formation of laminar cracks in uniaxially pressed parts. (a) Pressure being released from the upper punch and (b) material rebound at top of the die. (Courtesy of ASM International, Materials Park, OH.)

Uma terceira fonte de densidade verde não uniforme é a presença de aglomerados duros (aglomerados de partículas) no pó ou uma variedade de dureza dos grânulos em um pó granulado de fluxo livre. Os grânulos duros protegerão o pó ou grânulos mais macios circundantes da exposição à pressão máxima de prensagem, resultando em aglomerados de poros que reduzem a resistência. Às vezes, o pó circundante se compactará uniformemente, mas o aglomerado duro aprisionará porosidade. O aglomerado duro pode então encolher mais do que o material circundante durante a densificação e deixar um grande poro. Note que a causa da densidade não uniforme está mais associada à condição do pó carregado na matriz de prensagem do que com a própria operação de prensagem. Este problema pode não aparecer até a etapa de densificação na fabricação.

Prensagem isostática

A prensagem uniaxial possui limitações conforme descrito na seção anterior. Algumas dessas limitações podem ser superadas aplicando pressão de todas as direções em vez de apenas uma ou duas direções. Isso é chamado de prensagem isostática ou prensagem isostática a frio. Também tem sido referido como prensagem hidrostática. A aplicação de pressão de múltiplas direções alcança uma maior uniformidade de compactação e aumento da capacidade de moldagem.

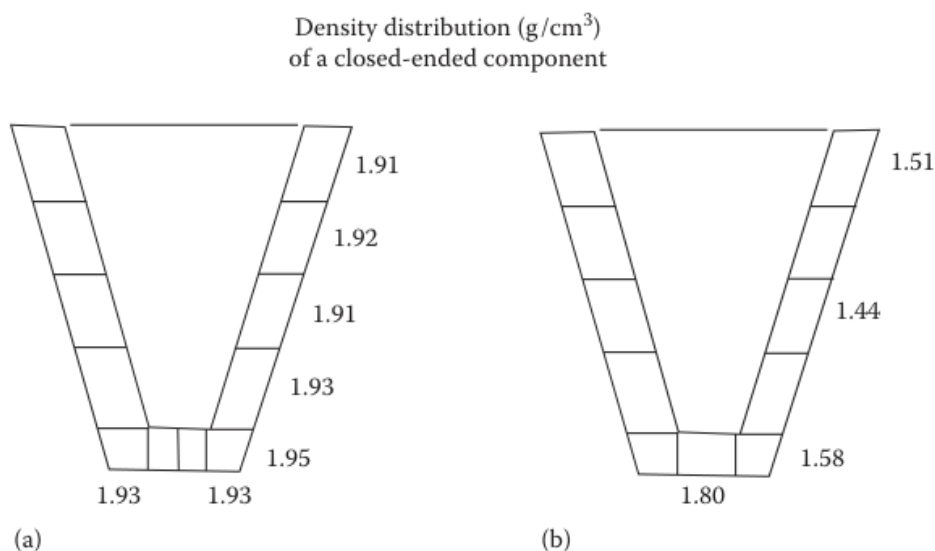


FIGURE 13.16 Improvement in green density uniformity of a thin-walled crucible achieved by isostatic pressing. (a) After isostatic pressing and (b) after uniaxial die pressing. (From Gill, R. M., and Bryne, J., in *Science of Ceramics*, Vol. 4, Stewart, G.H., Ed., British Ceramic Research Association, London, 1968. With permission.)

Dois tipos de prensagem isostática são comumente utilizados: (1) prensagem com bolsa úmida e (2) prensagem com bolsa seca.

Prensagem isostática com bolsa úmida O pó é selado em uma matriz à prova d'água. As paredes da matriz são flexíveis. A matriz selada é imersa em um líquido contido em uma câmara de alta pressão. A câmara é selada usando uma tampa com rosca ou de travamento. A pressão do líquido é aumentada por bombeamento hidráulico. As paredes da matriz se deformam e transmitem a pressão uniformemente para o pó, resultando em compactação. As paredes da matriz voltam ao estado original após a remoção da pressão, permitindo que o compacto seja removido facilmente da matriz depois que a tampa da matriz é removida.

Qualquer fluido não compressível pode ser usado para a prensagem isostática. A água é comumente utilizada, embora fluidos como óleo hidráulico e glicerina também funcionem. As paredes flexíveis da matriz ou molde são feitas de um elastômero, como borracha ou poliuretano. A flexibilidade e a espessura das paredes são cuidadosamente selecionadas para permitir um controle dimensional e características de liberação ótimas. Borracha natural, neoprene, borracha butílica, nitrilo, silicones, polissulfetos, poliuretanos e cloreto de polivinila plastificado já foram utilizados.

Uma preocupação importante na prensagem isostática é o preenchimento uniforme da matriz. Isso é geralmente alcançado pelo uso de vibração mais pó granulado ou secado por pulverização de fluxo livre. Uma vez que pressões mais elevadas são normalmente alcançadas pela prensagem isostática do que pela prensagem uniaxial e uma vez que essas pressões são aplicadas de forma uniforme, um maior grau de compactação é obtido. Isso geralmente resulta em características de densificação aprimoradas durante a etapa de sinterização subsequente do processamento e em um componente mais uniforme e livre de defeitos.

Assim como em outros processos, a prensagem isostática com bolsa úmida tem vantagens e desvantagens. As vantagens são a uniformidade de densidade, versatilidade e baixo custo de ferramentas. Associada à usinagem verde, uma ampla variedade e tamanho de peças podem ser fabricados com investimento mínimo em equipamentos. As desvantagens são o longo tempo de ciclo, alta exigência de mão de obra e dificuldade de automação. Os ciclos são de minutos e dezenas de minutos, portanto, as taxas de produção são baixas em comparação com a prensagem uniaxial.

Prensagem isostática com bolsa seca A prensagem isostática com bolsa seca foi desenvolvida para alcançar uma taxa de produção aumentada e tolerâncias dimensionais rigorosas. Em vez de imergir o ferramental em um fluido, o ferramental é construído com canais internos nos quais o fluido de alta pressão é bombeado. Isso minimiza a quantidade de fluido pressurizado necessária e permite o uso de ferramentas estacionárias. O desafio principal é construir o ferramental de forma que a pressão seja uniformemente transmitida ao pó para alcançar a forma desejada. Isso é realizado por meio de posicionamento e modelagem cuidadosos dos canais de fluido, muitas vezes pelo uso de vários materiais de elastômero diferentes em uma única matriz e pela otimização das restrições externas da matriz. Uma vez que um ferramental tenha sido projetado e automatizado corretamente, as peças podem ser

prensadas a uma taxa de 1000-1500 ciclos por hora.

Aplicações da prensagem

A prensagem uniaxial é amplamente utilizada para a compactação de formas pequenas, especialmente de cerâmicas isolantes, dielétricas e magnéticas para dispositivos elétricos. Estas incluem formas simples, como buchas, espaçadores, substratos e dielétricos de capacitores, e formas mais complexas, como as bases ou soquetes para tubos, interruptores e transistores. A prensagem uniaxial também é utilizada para a fabricação de telhas, tijolos, rodas de moagem, placas resistentes ao desgaste, cadinhos e uma variedade infinita de peças.

A prensagem isostática, normalmente em conjunto com a usinagem verde, é utilizada para configurações que não podem ser uniformemente prensadas uniaxialmente ou que exigem propriedades aprimoradas. Componentes grandes, como radomes, classificadores cônicos e envelopes de tubo de raios catódicos, foram fabricados por prensagem isostática. Componentes volumosos para a indústria de papel também foram produzidos. Pequenos componentes com uma grande relação comprimento-largura também são fabricados por prensagem isostática e usinagem.

Fundição/Moldagem (Casting)

Uma quantidade significativa de fundição de cerâmica fundida é feita na preparação de refratários de Al_2O_3 de alta densidade e $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ e na preparação de alguns materiais abrasivos ou refratários agregados (grão). Ao fabricar abrasivos, a fundição a partir de uma fusão em placas metálicas resfriadas produz têmpera rápida, o que resulta em tamanho de cristal muito pequeno que confere alta resistência ao material. A técnica de fundição de refratários fundidos é chamada de fundição por fusão.

A fundição de cerâmica frequentemente é feita por uma operação em temperatura ambiente na qual partículas cerâmicas suspensas em um líquido são lançadas em um molde poroso que remove o líquido e deixa um compacto de partículas no molde. Existem várias variações desse processo, dependendo da viscosidade da suspensão cerâmica-líquida, do molde e dos procedimentos utilizados. A mais comum é referida como fundição de suspensão. Os princípios e controles para a fundição de suspensão são semelhantes aos das outras técnicas de fundição de cerâmica de partículas. A fundição de suspensão é descrita em detalhes, seguida por uma breve descrição de outras técnicas.

Fundição por suspensão / Moldagem por barbotina

A maioria das fundições por suspensão comerciais envolve partículas cerâmicas suspensas em água e lançadas em moldes de gesso poroso.

Materiais brutos A seleção do pó inicial depende dos requisitos das aplicações. A maioria das aplicações requer um pó fino, tipicamente de malha -325 (44 μm). Aplicações que exigem alta resistência requerem pós ainda mais finos, com média abaixo de 5 μm , com uma parte substancial abaixo de 1 μm . A composição química frequentemente é uma consideração importante na seleção do pó inicial e aditivos. Impurezas e fases secundárias podem ter efeitos pronunciados nas propriedades em altas temperaturas.

Processamento de pó O processamento para a fundição em suspensão geralmente envolve a classificação de partículas para obter uma distribuição de tamanho de partícula que resultará em empacotamento máximo e uniformidade durante a fundição. Frequentemente, a classificação de partículas é combinada em uma etapa com a adição de ligantes, agentes umectantes, defloculantes e auxiliares de densificação, e com a preparação da suspensão. Isso geralmente é feito por moagem de esferas, mas também pode ser feito por moagem vibratória ou outros processos que proporcionem moagem úmida. Após a moagem, a suspensão é peneirada e talvez passada por um separador magnético para remover a contaminação por ferro. Pode ser necessário um ajuste leve para alcançar a viscosidade desejada e, em seguida, a suspensão está pronta para o envelhecimento, desaeração ou fundição.

Preparação de suspensão e reologia

Definition 7 (Reologia). A reologia é o estudo das características de fluxo da matéria, por exemplo, suspensões de partículas sólidas em um líquido, e é descrita quantitativamente em termos de viscosidade η . Para baixas concentrações de partículas esféricas onde não ocorre interação entre as partículas, aplica-se a relação de Einstein:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5V \quad (9)$$

onde v é a viscosidade da suspensão, v_0 é a viscosidade do fluido de suspensão e V é a fração de volume das partículas sólidas. Essa relação idealizada implica que a viscosidade resultante é controlada pela fração de volume de sólidos.

Em sistemas reais, a fração de volume tem um grande efeito, mas também o têm o tamanho das partículas, a forma das partículas, as cargas superficiais das partículas e o grau de aglomeração versus dispersão. Todos esses fatores estão inter-relacionados. A viscosidade é essencialmente determinada pela proximidade das partículas umas às outras e pelo grau de atração ou repulsão entre as partículas.

Tamanho de partícula e efeitos de geometria A distribuição do tamanho das partículas influencia diretamente a viscosidade da suspensão, afetando sua capacidade de fluir e preencher uniformemente o molde durante o processo de fundição. Partículas menores tendem a resultar em uma viscosidade mais baixa, facilitando o fluxo e melhorando a capacidade de preenchimento de detalhes complexos no molde. Por outro lado, partículas maiores podem aumentar a viscosidade, dificultando o fluxo e afetando a uniformidade do preenchimento. Além disso, a forma geométrica das partículas pode influenciar a maneira como elas se empacotam na suspensão, afetando a densidade e a capacidade de empacotamento das partículas.

Efeitos da superfície da partícula Para suspensões de alto teor de sólidos, a atração partícula-partícula resulta na formação de aglomerados. Em alguns casos, esses aglomerados podem agir essencialmente como partículas aproximadamente esféricas e resultar em uma diminuição na viscosidade. Em outros casos, especialmente para teores de sólidos muito altos, os aglomerados podem interagir entre si e aumentar a viscosidade. O grau de aglomeração pode ser controlado com aditivos.

A dispersão e a floculação (aglomeração) de partículas cerâmicas em um fluido são fortemente afetadas pelo potencial elétrico na superfície da partícula, íons adsorvidos e distribuição de íons no fluido adjacente à partícula. Assim, a estrutura química e eletrônica do sólido, o pH do fluido e a presença de impurezas são todas considerações críticas na preparação de uma suspensão para fundição.

Duas abordagens são comumente usadas para controlar e manipular as características de superfície de partículas cerâmicas em uma suspensão: (1) repulsão eletrostática e (2) estabilização estérica.

A repulsão eletrostática envolve a acumulação de cargas da mesma polaridade em todas as partículas. Cargas semelhantes se repelem, então as partículas são mantidas afastadas na suspensão por forças eletrostáticas. Quanto maior a carga elétrica na superfície das partículas, melhor o grau de dispersão e menos aglomeração. A carga na superfície das partículas é controlada pelo pH do líquido e pela adição de produtos químicos que fornecem cátions monovalentes (Na^+ , NH_4^+ , Li^+) para absorção na superfície das partículas.

Para a maioria dos óxidos, a dispersão pode ser controlada pelo pH usando as propriedades polares da água e as concentrações de íons de ácidos ou bases para alcançar zonas carregadas ao redor das partículas para que elas se repilam umas às outras. Materiais de argila também podem ser dispersos por repulsão eletrostática. A obtenção da dispersão ótima pode ser auxiliada pelo uso de vários equipamentos: um medidor de pH, um zetametro e um viscosímetro.

O controle da dispersão (defloculação) e aglomeração (floculação) pode ser alcançado com repulsão eletrostática. Uma segunda abordagem importante é chamada de estabilização estérica ou obstrução estérica. Ela envolve a adição de moléculas orgânicas em forma de corrente que são adsorvidas nas partículas cerâmicas e fornecem uma zona de buffer ao redor de cada partícula. Uma extremidade da corrente se fixa ou âncora à cerâmica e tem solubilidade limitada no solvente. A outra extremidade se estende para longe da partícula e é solúvel no solvente. Essas moléculas fornecem uma barreira física para a aglomeração.

Vários fatores influenciam a obstrução estérica:

- A afinidade de uma extremidade de uma molécula em cadeia para ser adsorvida na superfície da partícula cerâmica.
- A resistência da extremidade da cauda da molécula para se fixar nas extremidades das caudas de moléculas adjacentes.
- As características do fluido, o comprimento da molécula orgânica.

As suspensões aquosas utilizando repulsão eletrostática são comumente usadas para a fundição de suspensões. Suspensões não aquosas que utilizam obstrução estérica são comumente usadas para a fundição em fita.

Preparação da suspensão A preparação física real da suspensão pode ser feita por uma variedade de técnicas. Talvez a mais comum seja a moagem ou mistura úmida em moinho de bolas. Os ingredientes, incluindo o pó, ligantes, agentes umectantes, auxiliares de sinterização e agentes dispersantes, são adicionados ao moinho com a proporção adequada do líquido de fundição selecionado e moídos para alcançar uma mistura completa, umedeci-

mento e, geralmente, redução do tamanho das partículas. A suspensão é então deixada para envelhecer até que suas características sejam relativamente constantes. Em seguida, está pronta para verificação final de viscosidade (e ajuste, se necessário), desaeração e fundição.

Preparação do molde O molde para fundição de suspensão deve ter porosidade controlada para que possa remover o fluido da suspensão por ação capilar. O molde também deve ter um custo baixo. O material de molde tradicional tem sido gesso. Alguns moldes mais novos, especialmente os de fundição por pressão, são feitos de um material plástico poroso. É essa porosidade que retira a água da suspensão durante a fundição. A quantidade de porosidade pode ser controlada pela quantidade de água em excesso adicionada durante a fabricação do molde de gesso. Para fundição de suspensão normal, são usados 70 a 80% em peso de água. A taxa de configuração do gesso pode ser amplamente variada por impurezas.

Fundição Depois que o molde foi fabricado e secado adequadamente e uma suspensão ideal foi preparada, a fundição pode ser realizada. Muitas opções estão disponíveis, dependendo da complexidade do componente e de outros fatores:

- Fundição simples em um molde de uma peça
- Fundição simples em um molde de várias peças
- Fundição de drenagem
- Fundição sólida
- Fundição a vácuo
- Fundição centrífuga
- Fundição sob pressão
- Fundição com molde solúvel
- Fundição em gel
- Fundição com pinos ou mandris não absorventes inseridos no molde

A fundição de drenagem, por outro lado, envolve o despejo da suspensão no molde, e a água é sugada onde a suspensão está em contato com o molde, deixando uma deposição de partículas densamente compactada crescendo na suspensão a partir das paredes do molde. A suspensão é deixada no molde até que a espessura desejada seja alcançada, momento em que o restante da suspensão é drenado do molde. A fundição de drenagem é a abordagem mais comum para a fundição de suspensão. É utilizada para a fundição de arte (estatuetas), pias e outros itens sanitários, cadinhos e uma variedade de outros produtos.

A fundição sólida é idêntica à fundição de drenagem, exceto que a suspensão é continuamente adicionada até que uma fundição sólida tenha sido alcançada.

A fundição a vácuo pode ser conduzida com a abordagem de drenagem ou sólida. Um vácuo é aplicado ao redor do lado de fora do molde. O molde pode consistir em uma forma permeável rígida ou em uma fina membrana permeável (como papel de filtro) revestindo uma forma rígida porosa. A fundição a vácuo é comumente utilizada na produção de placas de fibra refratária porosa para revestir fornos de alta temperatura.

A fundição centrífuga envolve a rotação do molde para aplicar cargas gravitacionais superiores ao normal, para garantir que a suspensão preencha completamente o molde. Isso pode ser benéfico na fundição de algumas formas complexas.

Uma limitação da maioria dos processos de fundição de suspensão é o tempo longo necessário para fundir os artigos no molde. Isso resulta em um grande estoque de moldes, mão de obra elevada e grande espaço no chão, o que aumenta os custos. A aplicação de pressão na suspensão aumenta a taxa de fundição. Isso é conhecido como fundição sob pressão. O uso de pressão na fundição foi inicialmente conduzido com moldes de gesso. No entanto, devido à baixa resistência do gesso, a quantidade de pressão que poderia ser aplicada era limitada. O desenvolvimento de moldes de plástico porosos permitiu que a pressão fosse aumentada em 10 vezes os valores de $3 - 4\text{MPa}$ ($30 - 40\text{bar}$ ou $435 - 580\text{psi}$).

Peças de moldes não porosos e não absorventes, como pinos e mandris, podem ser usadas para alcançar maior complexidade de peças fundidas pelas técnicas mencionadas acima. A Figura 13.35 mostra esquematicamente como um mandril e pinos foram usados para fundir por drenagem um combustor de formato complexo para um motor a gás. A peça acabada é mostrada na Figura 13.36.

Maior complexidade de formato pode ser alcançada usando a técnica de fundição de moldes solúveis. Este método é baseado na tecnologia muito mais antiga da fundição por investimento. Também é conhecido como fundição de

suspensão com cera fugitiva e é realizado nas seguintes etapas:

Um padrão de cera da configuração desejada é produzido por moldagem por injeção de uma cera solúvel em água. O padrão de cera solúvel em água é mergulhado em uma cera não solúvel em água para formar uma camada fina sobre o padrão. A cera de padrão é dissolvida em água, deixando a cera não solúvel em água como um molde preciso da forma. O molde de cera é aparado, fixado a um bloco de gesso e preenchido com a suspensão de fundição apropriada. Após a conclusão da fundição, o molde é removido dissolvendo-se em um solvente. A forma fundida é seca, usinada conforme necessário e densificada em alta temperatura.

Uma técnica final de fundição é a deposição eletroforética. Ela utiliza uma carga eletrostática para consolidar partículas cerâmicas a partir de uma suspensão. Uma polaridade elétrica é aplicada ao molde que é oposta à polaridade na superfície das partículas cerâmicas. As partículas cerâmicas são atraídas eletricamente para a superfície do molde e se depositam como um compacto uniforme. Quando a espessura desejada do depósito é alcançada, ou o molde é removido do recipiente de suspensão, ou a suspensão é despejada do molde. A deposição eletroforética é geralmente utilizada para depositar um revestimento fino ou para produzir um corpo de parede fina, como um tubo. Também é usada para obter uma deposição muito uniforme de tinta spray em uma superfície condutora.

Controle do processo de fundição O controle cuidadoso do processo é necessário no processo de fundição por deslizamento. Alguns dos fatores críticos incluem os seguintes:

- Constância das propriedades
- Viscosidade
- Taxa de sedimentação
- Ausência de bolhas de ar
- Taxa de fundição
- Propriedades de drenagem
- Retração
- Propriedades de liberação
- Resistência

A constância das propriedades refere-se à reprodutibilidade do deslizamento de fundição e à sua estabilidade em função do tempo. O deslizamento deve ser facilmente reproduzido e preferencialmente não deve ser excessivamente sensível a pequenas variações no teor de sólidos e na composição química ou ao tempo de armazenamento. A viscosidade deve ser baixa o suficiente para permitir o preenchimento completo do molde, mas o teor de sólidos deve ser alto o suficiente para alcançar uma taxa de fundição razoável. Uma fundição muito lenta pode resultar em variações de espessura e densidade devido à sedimentação. Uma fundição muito rápida pode resultar em paredes cônicas (para fundição de drenagem), falta de controle de espessura ou bloqueio de passagens estreitas no molde.

O deslizamento deve estar livre de ar aprisionado ou reações químicas que produziriam bolhas de ar durante a fundição. Bolhas de ar presentes no deslizamento serão incorporadas na fundição e podem ser defeitos críticos na peça densificada final.

Uma vez que a fundição tenha sido concluída, a peça começa a secar e encolher longe do molde. Este encolhimento é necessário para conseguir liberar a peça do molde. Se a fundição grudar no molde, ela geralmente será danificada durante a remoção e rejeitada. A liberação do molde pode ser auxiliada revestindo as paredes do molde com um agente de liberação, como silicone ou óleo de oliva. No entanto, deve-se reconhecer que o revestimento pode alterar a taxa de fundição.

A resistência da fundição deve ser adequada para permitir a remoção do molde, a secagem e o manuseio antes da operação de queima. Às vezes, uma pequena quantidade ($< 1\%$) de ligante é incluída no deslizamento. Ligantes orgânicos como PVA funcionam bem. Com o ligante presente, é possível alcançar uma resistência comparável ou superior à do giz de lousa. Essa resistência é adequada para manuseio e também para usinagem a verde, se necessário.

Secagem Os compactos fabricados por fundição são saturados com o fluido de fundição. O fluido fica retido em todos os poros, além de formar um filme em algumas das partículas. O fluido deve ser completamente removido por uma operação de secagem antes que o compacto possa ser levado a altas temperaturas para densificação.

A facilidade de remoção do fluido depende de vários fatores: (1) a quantidade de porosidade; (2) o tamanho dos canais de poros interconectados; (3) a pressão de vapor do fluido; e (4) a espessura do compacto.

A distribuição da porosidade é particularmente importante. Poros grandes e canais de poros permitem a remoção fácil do fluido. No entanto, esses resultam em baixa densidade verde, contração durante a secagem e dificuldade de queima para uma microestrutura densa e de grão fino. Por outro lado, compactos fundidos com partículas compactas, poros pequenos e canais de poros estreitos são fáceis de densificar para uma microestrutura de grão fino, mas são difíceis de secar. Os canais finos resultam em grandes pressões capilares e tensões que podem facilmente rachar o compacto se o fluido não for removido de forma uniforme.

Fundição/moldagem por fita (Tape Casting)

Algumas aplicações, como substratos e embalagens para eletrônicos e dielétricos para capacitores, requerem finas folhas de cerâmica. A fundição em fita foi desenvolvida para fabricar essas finas folhas em grande quantidade e a baixo custo. É semelhante à fundição de suspensão, exceto que a suspensão contém cerca de 50% em volume de aglutinante orgânico e é espalhada sobre uma superfície plana em vez de ser despejada em um molde moldado.

Processo doctor blade A abordagem mais comum para a fundição de fita é o processo de "doctor blade". A técnica consiste em lançar uma lama sobre uma superfície transportadora em movimento (geralmente um filme fino de acetato de celulose, Teflon, Mylar ou celofane) e espalhar a lama para uma espessura controlada com a borda de uma lâmina longa e lisa. A lama contém um sistema de aglutinantes dissolvidos em um solvente. É necessário que haja aglutinante suficiente para que uma fita flexível resulte quando o solvente for removido. A remoção do solvente é realizada por evaporação. Assim como na fundição de suspensão, o fluido deve ser removido lentamente para evitar rachaduras, bolhas ou distorções. Esse é o propósito da porção longa do aparelho de fundição de fita entre a lâmina do doutor e o carretel de recolhimento. A evaporação é realizada por aquecimento controlado ou por fluxo de ar. A fita seca e flexível é enrolada em um carretel para ser armazenada para uso.

Outros processos de tape casting Um segundo processo de fundição de fita é a técnica da "cascata". A lama é bombeada em um sistema de recirculação para formar uma cortina contínua. Uma correia transportadora transporta uma superfície plana através da lama. A camada uniforme e fina de lama no transportador é então transferida por correia transportadora para a etapa de secagem. Esta técnica tem sido utilizada para formar uma fita fina para dielétricos de capacitores e uma fita mais espessa para eletrodos porosos para células de combustível. Também é comumente usada para aplicar o revestimento de chocolate em barras de chocolate. Um terceiro processo de fundição de fita é o processo de fundição de papel. Um papel com baixo teor de cinzas passa por uma lama. A lama umedece o papel e adere a ele. A espessura de aderência depende da viscosidade da lama e da natureza do papel. O papel revestido passa por um secador, e a fita resultante é enrolada em um carretel de recolhimento. O papel é posteriormente removido durante um processo de queima. Esta técnica tem sido utilizada na fabricação de estruturas tipo favo de mel para trocadores de calor.

Preparação de lamas para moldagem em fita A preparação de lamas para moldagem em fita é similar do ponto de vista reológico às lamas para fundição, mas contém uma quantidade maior de ligante. Além disso, o sistema de ligante e plastificante é geralmente selecionado para ser termoplástico, ou seja, pode ser amolecido por aquecimento a temperaturas moderadas. Isso permite que as camadas sejam unidas por laminação.

As características dos componentes orgânicos comumente adicionados para obter uma lama de fundição de fita aceitável incluem um ligante, um plastificante, um dispersante, um agente umectante e um agente antiespumante. Cada combinação deve ser selecionada e otimizada para um fluido específico (solvente). Exemplos de solventes são MEK, álcoois, tolueno, hexano, tricloroetileno e água. Exemplos de ligantes são polivinil butiral, acetato de polivinila, cloreto de polivinila, PVA, emulsão acrílica, poliestireno, polimetacrilatos e nitrato de celulose.

Os critérios para o ligante incluem: (1) formação de um filme resistente e flexível quando seco; (2) volatilização para um gás quando aquecido e não deixa resíduo de carbono ou cinzas; (3) permanece estável durante o armazenamento, especialmente sem alteração no peso molecular; e (4) é solúvel em um solvente barato, volátil e não inflamável.

Aplicações do Tape Casting As principais aplicações da fundição de fita são para a fabricação de dielétricos para capacitores cerâmicos multicamadas (MLCCs) e de Al₂O₃ para substratos e pacotes multicamadas para circuitos integrados.

Lecture 0.4: Sinterização

Introdução

Até o momento, a microestrutura tem sido subestimada em sua influência sobre as propriedades cerâmicas, em relação ao módulo de Young, a expansão térmica, a condutividade elétrica, os pontos de fusão e a densidade. No entanto, ao longo deste estudo, torna-se evidente que a microestrutura desempenha um papel significativo na determinação das propriedades dos materiais. Em contraste com metais e polímeros, a produção de cerâmicas apresenta desafios devido à alta refratariedade e à natureza quebradiça desses materiais. Em geral, as cerâmicas são processadas a partir de pós finos que são moldados em formas desejadas e em seguida sinterizados para alcançar uma densidade sólida.

A sinterização, crucial para o processo de fabricação cerâmica, envolve a conversão de um compacto de pó em um corpo cerâmico denso e resistente por meio do aquecimento controlado.

Remark. A sinterização é entendida como quaisquer mudanças de forma que uma pequena partícula ou um aglomerado de partículas de composição uniforme sofre quando mantido a alta temperatura.

Definition 8 (Sinterização (definição de engenharia)). A sinterização é um processo de consolidação através de difusão com consequente crescimento de grão e diminuição da porosidade, resultando em aumento de densidade. A consolidação se dá pela ligação entre as partículas originalmente em contato ou soltas.

Embora a sinterização possa ocorrer na presença ou ausência de uma fase líquida, a sinterização em fase líquida é preferida tecnologicamente, pois permite o controle mais eficaz da densificação do material. No entanto, alcançar a densidade teórica durante a sinterização é um desafio devido à pequena força motriz associada ao processo, tornando a obtenção de densidade total uma tarefa complexa que requer cuidadoso controle dos parâmetros de processamento.

Certos aditivos são frequentemente incorporados ao pó cerâmico durante o processo de sinterização para controlar a taxa de densificação e minimizar a formação de porosidade. Esses aditivos podem incluir compostos de sinterização, como óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, que atuam como líquidos durante a sinterização, preenchendo espaços vazios e facilitando a movimentação das partículas. Além disso, agentes de sinterização como o bórax e o dióxido de titânio podem ser usados para promover a difusão atômica nas interfaces de partículas, facilitando a ligação entre as partículas individuais.

Durante o processo de sinterização, a taxa de aquecimento e resfriamento deve ser cuidadosamente controlada para evitar tensões térmicas excessivas que possam levar à formação de trincas ou falhas estruturais. O controle da atmosfera de sinterização também desempenha um papel crucial, pois a presença de gases reativos pode afetar significativamente as reações químicas entre os constituintes cerâmicos, alterando a microestrutura e as propriedades finais do material.

Além disso, o tamanho das partículas do pó cerâmico inicial, a distribuição do tamanho das partículas e a natureza dos aglomerados presentes também influenciam diretamente a cinética e a eficiência do processo de sinterização. Partículas finas tendem a se fundir mais rapidamente durante a sinterização, resultando em uma maior densificação, enquanto a presença de aglomerados pode levar a uma distribuição de porosidade não uniforme no material sinterizado final. Portanto, a seleção cuidadosa dos parâmetros de processamento e a compreensão detalhada dos mecanismos de sinterização são essenciais para a obtenção de propriedades cerâmicas desejáveis e consistentes.

Sinterização no estado sólido

A força motriz macroscópica atuante durante a sinterização é a redução da energia excessiva associada às superfícies. Isso pode ocorrer por (1) redução da área superficial total através do aumento do tamanho médio das partículas,

levando ao crescimento, e/ou (2) eliminação das interfaces sólido/vapor e criação de área de fronteira de grão, seguida pelo crescimento de grãos, o que leva à densificação.

Esses dois mecanismos geralmente competem entre si. Se os processos atômicos que levam à densificação predominam, os poros diminuem de tamanho e desaparecem com o tempo, e o compacto encolhe. Mas se os processos atômicos que levam ao crescimento forem mais rápidos, tanto os poros quanto os grãos aumentam de tamanho com o tempo.

Uma condição necessária para a densificação ocorrer é que a energia do contorno de grão γ_{gb} seja ao menos duas vezes menor que a energia de superfície sólido vapor, γ_{sv} . Portanto, o ângulo de equilíbrio diedral, definido como:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (10)$$

deve ser menor que 180° . Para vários sistemas óxidos, o ângulo diedral é por volta de 120° , implicando que a relação $\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_{sv}} \approx 1.0$, em contraste com sistemas metálicos, onde essa razão é entre 0.25 e 0.5.

Cinética de sinterização

Para entender o que está ocorrendo durante a sinterização, é necessário medir o encolhimento, o tamanho de grão e de poro em função das variáveis de sinterização, como tempo, temperatura e tamanho de partícula inicial. Se um compacto de pó encolhe, sua densidade aumentará com o tempo. Portanto, a densificação é melhor acompanhada medindo a densidade do compacto (quase sempre dada como uma porcentagem da densidade teórica) em função do tempo de sinterização. Isso é geralmente realizado dilatometricamente, onde o comprimento de um compacto de pó é medido em função do tempo em uma dada temperatura. Curvas de encolhimento típicas são dadas num gráfico para duas temperaturas diferentes $T_2 > T_1$. A taxa de densificação é uma função forte da temperatura.

Em contraste, se um compacto de pó se torna mais grosseiro, nenhum encolhimento é esperado em um experimento dilatométrico. Nesse caso, a cinética de crescimento é melhor acompanhada medindo-se o tamanho médio de partícula em função do tempo por meio de microscopia ótica ou eletrônica de varredura.

É útil traçar o comportamento resultante em trajetórias de tamanho de grão versus densidade. Tipicamente, um material seguirá o caminho onde tanto a densificação quanto o crescimento ocorrem simultaneamente. No entanto, para obter densidades quase teóricas, o crescimento deve ser suprimido até que a maior parte do encolhimento tenha ocorrido. Um pó que segue a trajetória de maximizar o crescimento de grão, no entanto, está destinado a permanecer poroso — a energia livre foi gasta, grãos grandes se formaram, mas, mais importante, poros grandes também. Uma vez formados, esses poros são cineticamente muito difíceis de remover e, como discutido abaixo, podem até ser termodinamicamente estáveis, caso em que seria impossível removê-los.

Um método alternativo de apresentar os dados de sinterização é onde a evolução temporal dos tamanhos de grão e de poro é plotada; o crescimento grosseiro leva a um aumento em ambos, enquanto a densificação elimina os poros.

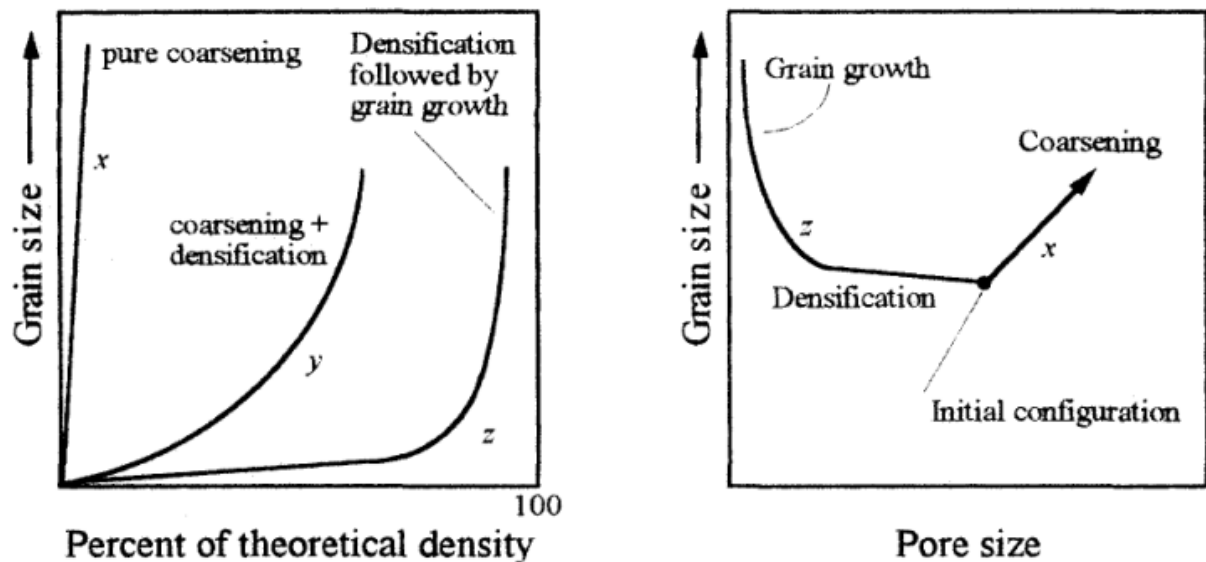


Figure 10.5 (a) Grain size versus density trajectories for densification (curve z) and coarsening (curve x). Curve y shows a powder for which both coarsening and densification are occurring simultaneously. (b) Alternate scheme to represent data in terms of grain and pore size trajectories.

Observe que à medida que o tempo progride, o tamanho médio do grão aumenta, enquanto o tamanho médio do poro diminui. A densidade completa é obtida apenas quando os processos atômicos associados ao crescimento são suprimidos, enquanto aqueles associados à densificação são aprimorados. É imperativo entender o efeito da curvatura no potencial químico dos íons ou átomos em um sólido para poder controlar os processos que ocorrem durante a sinterização.

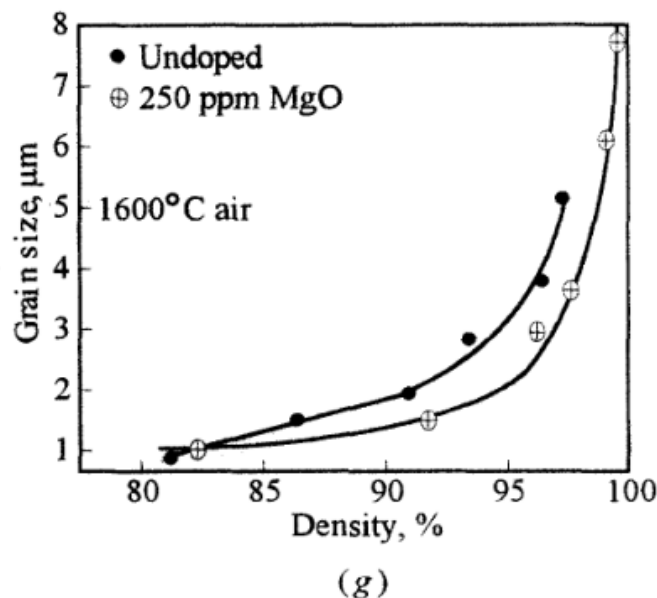


Figure 10.6 (continued) (g) Grain size trajectory for undoped and 250 ppm MgO-doped alumina sintered in air at 1600°C .¹⁵³

Força motriz local para sinterização Conforme mencionado anteriormente, a força global que atua durante a sinterização é a redução da energia superficial, que se manifesta localmente como diferenças de curvatura. A partir da equação de Gibbs-Thompson, é possível observar que a diferença de potencial químico por fórmula unitária $\Delta\mu$ entre átomos numa superfície plana e numa superfície de curvatura κ , e com volume de fórmula unitária Ω_{MX} é:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{curv}} - \mu_{\text{flat}} = \gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa \quad (11)$$

A curvatura κ depende da geometria (e.g. uma esfera de raio ρ , $\kappa = \frac{2}{\rho}$). A equação acima tem duas ramificações muito importantes que são críticas para a compreensão do processo de sinterização. A primeira está relacionada à pressão parcial de um material acima de uma superfície curva, e a segunda envolve o efeito da curvatura na concentração de vacâncias.

Efeito da curvatura na pressão parcial No equilíbrio, a diferença de potencial químico é traduzida em uma diferença de pressões parciais acima da superfície curvada:

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P_{\text{curv}}}{P_{\text{flat}}} \quad (12)$$

$$\ln \frac{P_{\text{curv}}}{P_{\text{flat}}} = \kappa \frac{\gamma_{sv}\Omega_{MX}}{kT} \quad (13)$$

Para uma esfera de raio ρ , onde $\kappa = \frac{2}{\rho}$, temos que:

$$P_{\text{curv}} = P_{\text{flat}} \left(1 + \frac{2\gamma_{sv}\Omega_{MX}}{\rho kT} \right) \quad (14)$$

Dado que o raio de curvatura é definido como negativo para uma superfície côncava e positivo para uma superfície convexa, essa expressão é de fundamental importância, pois prevê que a pressão de um material acima de uma superfície convexa é maior do que aquela sobre uma superfície plana, e vice-versa para uma superfície côncava. Por exemplo, a pressão dentro de um poro de raio ρ seria menor do que aquela sobre uma superfície plana; inversamente, a pressão ao redor de uma coleção de partículas esféricas finas será maior do que aquela sobre uma superfície plana. É somente ao apreciar esse fato que a sinterização pode ser compreendida.

Dada a importância dessa conclusão, devemos explorar o que ocorre no nível atômico que permite que isso aconteça. Considere o seguinte experimento mental: coloque cada uma das três superfícies de formato diferente do mesmo sólido em uma câmara selada e evacuada, e aqueça até que uma pressão de vapor de equilíbrio seja estabelecida. A análise das figuras mostra que $P_1 < P_2 < P_3$, pois, em média, os átomos em uma superfície convexa estão menos firmemente ligados aos seus vizinhos do que os átomos em uma superfície côncava e, portanto, têm maior probabilidade de escapar para a fase gasosa, resultando em uma pressão parcial mais alta.

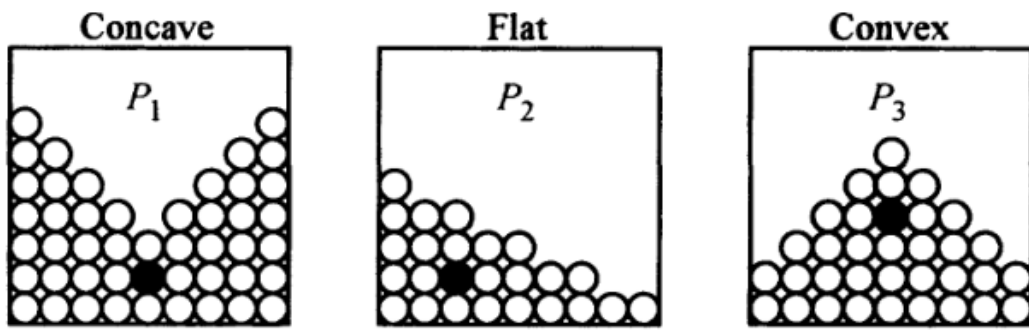


Figure 10.8 Effect of surface curvature on equilibrium pressure. At this scale it is easy to appreciate why $P_1 < P_2 < P_3$.

Efeito da curvatura na concentração de vacâncias Outra ramificação da diferença de potencial químico entre átomos de diferentes superfícies é que o equilíbrio da concentração de vacâncias também é uma função da curvatura. A relação entre a concentração de equilíbrio de vacâncias C_0 , sua entalpia de formação Q e a temperatura é dada por:

$$C_0 = K \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad (15)$$

A entropia de formação e todos os termos pré-exponenciais estão inclusos na constante K . Foi assumido que as vacâncias foram formadas numa superfície plana sem estresse. Como o potencial químico de um átomo numa superfície curva é maior ou menor que numa superfície plana (dado por $\Delta\mu$), essa energia deve ser levada em consideração na equação acima, tendo portanto:

$$C_{\text{curv}} = K \exp\left(-\frac{Q + \Delta\mu}{kT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa}{kT}\right) \quad (16)$$

E como na maior parte, $\gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa \ll kT$, temos:

$$C_{\text{curv}} = C_0 \left(1 - \frac{\gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa}{kT}\right) \quad (17)$$

$$\Delta C_{\text{vac}} = C_{\text{curv}} - C_0 = -C_0 \frac{\gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa}{kT} \quad (18)$$

Portanto, temos que a concentração de vacâncias numa superfície côncava é maior que numa superfície plana, que por sua vez, é maior do que numa superfície convexa.

Como conclusão: a curvatura causa variações locais nas pressões parciais e concentrações de vacâncias. A pressão parcial sobre uma superfície convexa é maior do que aquela sobre uma superfície côncava. Inversamente, a concentração de vacâncias sob uma superfície côncava é maior do que aquela abaixo de uma superfície convexa. Em ambos os casos, uma força motriz está presente, induzindo os átomos a migrarem das áreas convexas para as côncavas, ou seja, dos picos das montanhas para os vales. Com base nessas conclusões, é possível explorar os diversos mecanismos atômicos que ocorrem durante a sinterização.

Mecanismos atômicos que ocorrem durante a sinterização

Basicamente, existem cinco mecanismos atômicos pelos quais a massa pode ser transferida em um compacto de pó:

- Evaporação-condensação, representada pelo caminho 1.
- Difusão superficial, ou caminho 2.
- Difusão de volume. Aqui existem dois caminhos. A massa pode ser transferida da superfície para a área do pescoço - caminho 3, ou da área de fronteira de grão para a área do pescoço - caminho 5.
- Difusão de fronteira de grão da área de fronteira de grão para a área do pescoço - caminho 4.
- Fluxo viscoso ou fluência. Esse mecanismo implica a deformação plástica ou o fluxo viscoso de partículas de áreas de alto estresse para baixo estresse e pode levar à densificação.

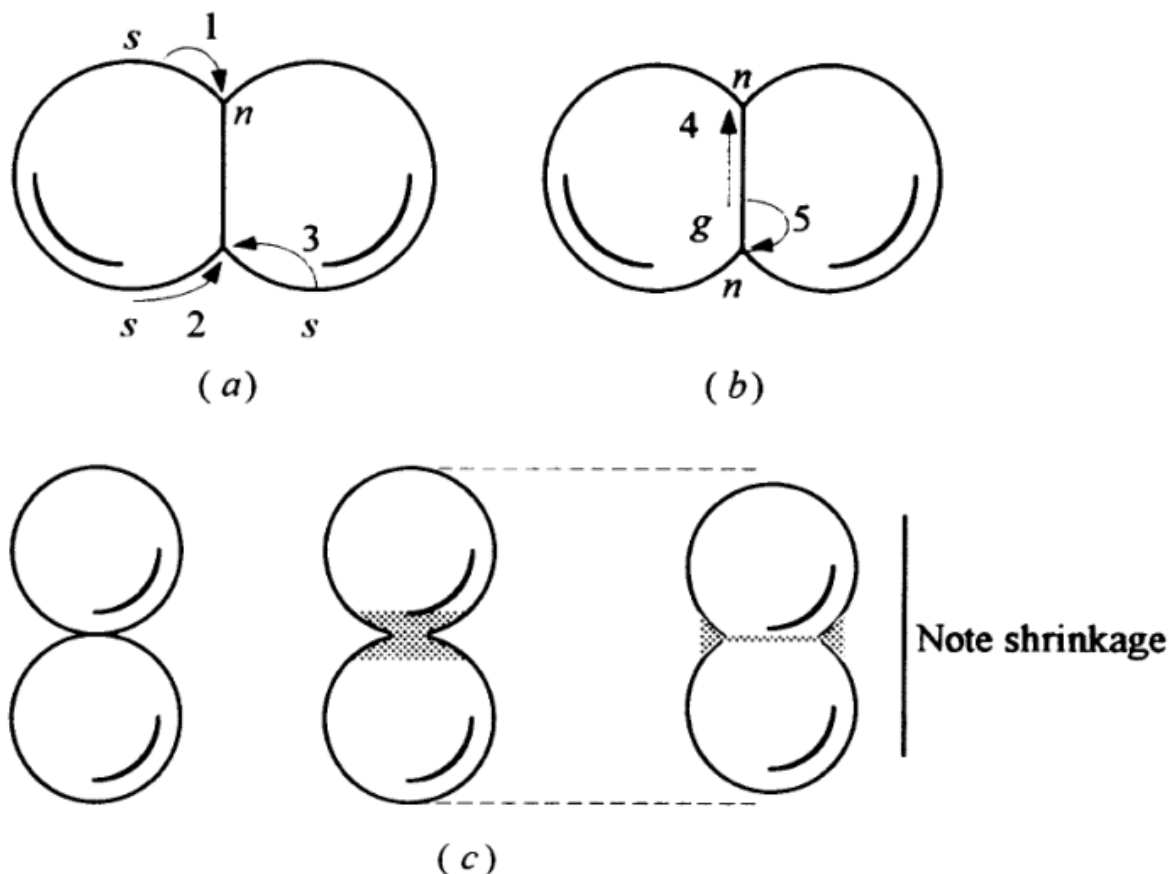


Figure 10.9 Basic atomic mechanisms that can lead to (a) coarsening and change in pore shape and (b) densification. (c) Thought experiment illustrating how removal of material from the area between particles into the pore leads to shrinkage and densification.

Coalescimento É importante notar que qualquer mecanismo no qual a fonte de material seja a superfície das partículas e o destino seja a área do pescoço não pode levar à densificação, pois tal mecanismo não permite que os centros das partículas se aproximem. Consequentemente, evaporação-condensação, difusão superficial e difusão de rede da superfície para a área do pescoço não podem levar à densificação. No entanto, esses processos resultam em uma mudança na forma dos poros, um aumento no tamanho do pescoço e um aumento concomitante na resistência do compacto. Além disso, os grãos menores, com seus menores raios de curvatura, tendem a "evaporar" e se depositar nas partículas maiores, resultando em um aumento no tamanho médio dos grãos.

A força motriz em todos os casos é a diferença de pressão parcial associada às variações locais de curvatura. Por exemplo, a pressão parcial no ponto s na figura acima é maior do que a no ponto n , o que resulta na transferência de massa das superfícies convexas para as côncavas. O caminho real a ser percorrido dependerá da cinética dos vários caminhos. Uma vez que os processos atômicos ocorrem em paralelo, em uma dada temperatura, é o mecanismo mais rápido que irá dominar.

Densificação Se a transferência de massa da superfície para a área do pescoço ou da superfície de grãos menores para grãos maiores não leva à densificação, outros mecanismos devem ser invocados para explicar este último. Para que ocorra a densificação, a fonte de material deve ser o contorno de grão ou a região entre as partículas de pó, e o destino deve ser a região do pescoço ou do poro. Consequentemente, os únicos mecanismos, além da deformação viscosa ou plástica, que podem levar à densificação são a difusão de contorno de grão e a difusão em massa da área de contorno de grão para a área do pescoço. Atomisticamente, ambos os mecanismos envolvem a difusão de íons da região de contorno de grão em direção à área do pescoço, para a qual a força motriz é a concentração de vacâncias induzida pela curvatura. Como há mais vacâncias na área do pescoço do que na região entre os grãos, um fluxo de vacâncias se desenvolve a partir da superfície do poro em direção à área do contorno de grão, onde as vacâncias são eventualmente aniquiladas. Um fluxo atômico igual difundirá na direção oposta, preenchendo os poros.

Cinética de Sinterização

Com base na discussão anterior, um compacto de pó pode reduzir sua energia seguindo vários caminhos, alguns dos quais podem levar ao engrossamento, outros à densificação. Isso traz à tona a questão central e crítica na sinterização: o que determina se uma coleção de partículas se densificará ou se engrossará? Por exemplo, um compacto em que a difusão superficial é muito mais rápida do que a difusão em massa tenderia a engrossar em vez de se densificar.

A cinética da sinterização depende de muitas variáveis, incluindo o tamanho e o empacotamento das partículas, a atmosfera de sinterização, o grau de aglomeração, a temperatura e a presença de impurezas. Devido à geometria complexa do problema, soluções analíticas são possíveis apenas ao fazer consideráveis aproximações geométricas e de campo de fluxo de difusão, o que raramente é realizado na prática. Consequentemente, os modelos discutidos a seguir têm validade limitada e devem ser usados com extremo cuidado ao tentar prever o comportamento de sinterização de pós reais. Grande parte da utilidade desses modelos de sinterização reside mais na compreensão das tendências gerais que se espera e na identificação dos parâmetros críticos do que em suas capacidades preditivas.

Estágios de sinterização

Um estágio de sinterização é um "intervalo de mudança geométrica em que a forma do poro é totalmente definida (como o arredondamento dos pescoços durante o estágio inicial de sinterização) ou um intervalo de tempo durante o qual o poro permanece constante em forma, mas diminui em tamanho." Com base nessa definição, foram identificados três estágios: um inicial, um intermediário e um final. Durante o estágio inicial, a área de contato entre partículas aumenta por crescimento de pescoço, e a densidade relativa aumenta de cerca de 60 para 65 por cento.

O estágio intermediário é caracterizado por canais de poros contínuos coincidentes com três bordas de grãos. Durante esse estágio, a densidade relativa aumenta de 65 para cerca de 90 por cento, tendo a matéria difundindo-se em direção aos canais cilíndricos longos e os vazios afastando-se deles.

O estágio final começa quando a fase do poro é eventualmente fechada e é caracterizado pela ausência de um canal de poro contínuo. Os poros individuais têm forma lenticular, se estiverem nas fronteiras de grãos, ou arredondada, se estiverem dentro de um grão. Uma característica importante deste estágio é o aumento da mobilidade de poros e fronteiras de grãos, que precisam ser controlados se a densidade teórica for ser alcançada.

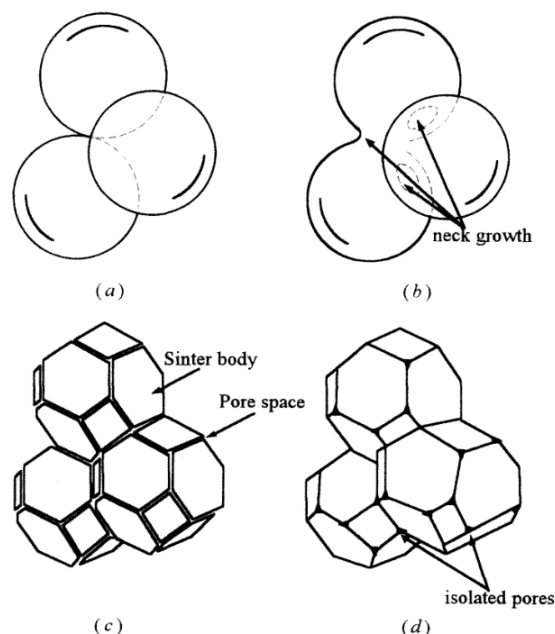


Figure 10.11 (a) Initial stage of sintering model represented by spheres in tangential contact. (b) Near end of initial stage; spheres have begun to coalesce. (c) Intermediate stage; grains adopted shape of dodecahedra, enclosing pore channels at grain edges. (d) Final stage; pores are tetrahedral inclusions at corners where four dodecahedra meet.

Claramente, a cinética de sinterização será diferente durante cada um dos estágios mencionados anteriormente. Para complicar ainda mais as coisas, além de ter que tratar cada estágio separadamente, a cinética dependerá dos mecanismos atômicos específicos em operação. Apesar dessas complicações, a maioria, se não todos, os modelos de sinterização compartilham a seguinte filosofia comum:

- Uma forma de partícula representativa é assumida.

- A curvatura da superfície é calculada como uma função da geometria.
- Uma equação de fluxo que depende do passo limitante da taxa é adotada.
- A equação de fluxo é integrada para prever a taxa de mudança geométrica.

Estágio inicial de sinterização Devido aos vários caminhos possíveis para um pó nesse estágio, os diversos mecanismos devem ser definidos e avaliados. Os mecanismos são:

- Evaporação-condensação: A sua equação prevê que a taxa de crescimento da região do pescoço (1) é inicialmente bastante rápida, mas depois se estabiliza, (2) é uma função forte do tamanho inicial da partícula e (3) é uma função da pressão parcial P_{flat} do composto, que por sua vez depende exponencialmente da temperatura.
- Difusão na rede
- Difusão pelo contorno de grão
- Difusão na superfície
- Sinterização viscosa

Normalmente, as energias de ativação para a difusão superficial, de contorno de grão e de rede aumentam nessa ordem. Assim, a difusão superficial é favorecida em temperaturas mais baixas e a difusão de rede em temperaturas mais altas. Comparando as equações de cada modelo, observa-se que a difusão de contorno de grão e de superfície são preferidas em relação à difusão de rede para partículas menores. A difusão de rede, no entanto, é favorecida em tempos de sinterização longos, altas temperaturas de sinterização e partículas maiores. No entanto, de longe, o mecanismo mais tolerante em relação ao tamanho da partícula é a sinterização viscosa. É importante observar que essas tendências gerais também se estendem às fases de sinterização intermediária e final.

Cinética de densificação

Estágio intermediário de sinterização A maior parte da densificação de um compacto de pó ocorre durante a fase intermediária. Infelizmente, essa fase é a mais difícil de abordar porque depende fortemente dos detalhes do empacotamento de partículas - uma variável que é bastante difícil de modelar. Para tornar o problema viável, fazemos as seguintes suposições:

- O compacto de pó é composto por tetracaidecaedros empacotados de maneira ideal de comprimento a_p , separados uns dos outros por longos canais porosos de raios r_c .
- A densificação ocorre pela difusão em massa de vacâncias longe dos canais porosos cilíndricos em direção aos contornos de grão.
- Um perfil linear e em estado estacionário da concentração de vacâncias é estabelecido entre a fonte e o sumidouro.
- As vacâncias são aniquiladas nos contornos de grão; ou seja, os contornos de grão atuam como sumidouros de vacâncias. Também se assume que, onde as vacâncias são aniquiladas, sua concentração é dada por C_0 , ou seja, sob uma interface plana livre de estresse.

Fazendo essas suposições, pode-se mostrar que durante a sinterização da fase intermediária, a porosidade fracionária P_c deve diminuir linearmente com o tempo.

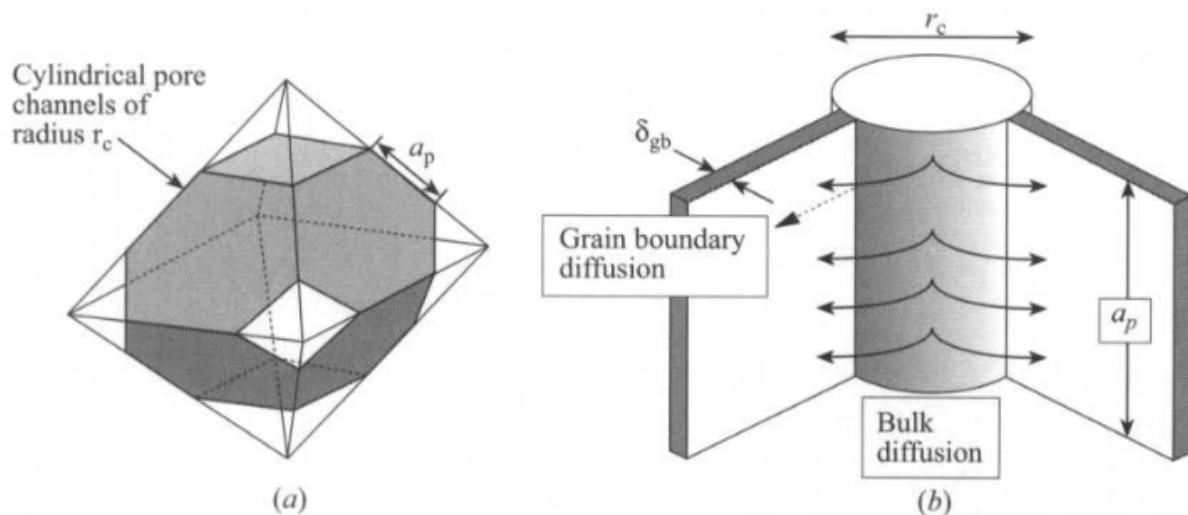


Figure 10.14 (a) Tetrakaidecahedron model of intermediate-stage sintering. (b) Expanded view of one of the cylindrical pore channels. The vacancies can diffuse down the grain boundary (dashed arrow) or through the bulk (solid arrows). Note that in both cases the vacancies are annihilated at the grain boundaries.

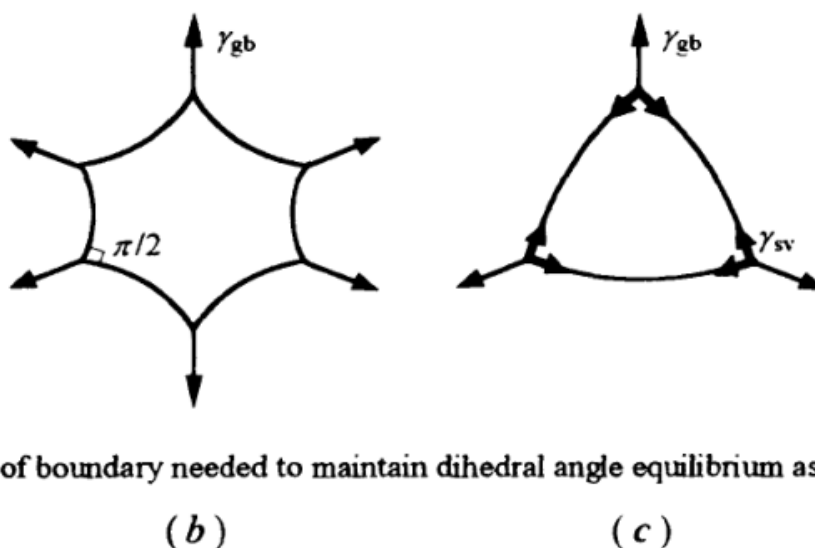
É bastante infeliz que, de todas as fases de sinterização, a mais importante seja também a mais difícil de modelar. Por exemplo, qualquer modelo de fase intermediária que não leve em conta os detalhes do empacotamento de partículas tem validade muito limitada. O que é interessante sobre esse processo é que ele é autoacelerador, uma vez que, à medida que o cilindro diminui de diâmetro, sua curvatura aumenta e o gradiente de concentração de vacâncias também aumenta. Esse processo não pode e não continua indefinidamente; à medida que os poros cilíndricos ficam mais longos e mais finos, em algum ponto eles se tornam instáveis e se desintegram em poros esféricos menores ao longo do contorno de grão e/ou nos pontos triplos entre os grãos. É nesse ponto que a fase intermediária de sinterização cede lugar à sinterização da fase final, onde tanto a aniquilação dos últimos remanescentes de porosidade quanto o simultâneo engrossamento, ou seja, crescimento de grãos, da microestrutura ocorrem.

Eliminação de poros Quando os átomos difundem em direção aos poros e as vacâncias são transportadas para longe dos poros para um local de escoamento, como contornos de grãos, discordâncias ou superfícies externas do cristal, os poros serão eliminados.

Efeito do ângulo diedral na eliminação de poros Até agora, deve estar claro que a forma dos poros e a fração volumétrica evoluem continuamente durante a sinterização, e compreender essa evolução é fundamental para entender como altas densidades teóricas podem ser alcançadas. Uma suposição implícita e fundamental feita na análise anterior é a existência de uma força motriz para encolher os poros o tempo todo - uma suposição nem sempre válida. Como discutido abaixo, sob algumas condições, os poros podem ser termodinamicamente estáveis.

Utilizando a equação de equilíbrio de ângulo diedral, podemos observar que quando os grãos ao redor de um poro se encontram de forma que $\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos(\frac{\phi}{2})$, a força motriz para a migração dos contornos de grão e a redução dos poros é igual a zero. Portanto, se os poros serão completamente eliminados, eles devem possuir um número de coordenação menor que um valor crítico n_c .

Com base nesses resultados, pode-se concluir que aumentar o ângulo diedral deve, em princípio, ajudar nas últimas etapas da sinterização. No entanto, a situação não é tão simples, uma vez que também pode ser mostrado que a fixação de poros a limites é mais forte para valores de ϕ menores. Dado que, para eliminar poros, eles precisam permanecer fixados ao limite de grão, essa última propriedade sugere que ângulos diedros baixos ajudariam a evitar a separação de poros do limite e, assim, seriam benéficos. Por fim, observe que a quebra de canais no final da sinterização da etapa intermediária ocorre em menores frações volumétricas de poros à medida que o ângulo diedro diminui, o que novamente é benéfico.



Actual curvature of boundary needed to maintain dihedral angle equilibrium assumed to be $\frac{\pi}{2}$.

Figure 10.16 Effect of pore coordination on pore shrinkage for a system for which the dihedral angle $\phi = \pi/2$. (a) Intersection of four grains around a pore. (b) Intersection of six grains; that is, $\phi = 120^\circ$. Note that to maintain the equilibrium dihedral angle, the surfaces of the grains surrounding the pore have to be convex. (c) Same system with $\phi = 60^\circ$. Here the pore surface has to be concave in order to maintain the equilibrium dihedral angle.

Cinética de coalescimento e crescimento de grão

Qualquer coleção de partículas coalescerá com o tempo, conforme permitido pela cinética, onde o coalescimento implica um aumento no tamanho médio das partículas do conjunto com o tempo. Os modelos de coalescimento preveem que a cinética de coalescimento é aprimorada para sólidos com altas energias de interface vapor/superfície e altas pressões de vapor.

Como observado anteriormente, durante as etapas finais da sinterização, além da eliminação de poros, ocorre um coalescimento geral da microestrutura por crescimento de grão. Durante esse processo, o tamanho médio do grão aumenta com o tempo, conforme os grãos menores são consumidos pelos maiores. Controlar e entender os processos que levam ao crescimento de grãos são importantes por duas razões. A primeira, discutida com mais detalhes nos capítulos subsequentes, está relacionada ao fato de que o tamanho do grão é um fator importante para determinar muitas das propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas de cerâmicas. A segunda está relacionada à supressão do que é conhecido como crescimento de grão anormal, que é o processo pelo qual um pequeno número de grãos cresce muito rapidamente para tamanhos que são mais de uma ordem de grandeza maiores que a média na população. Além do efeito prejudicial que os grandes grãos têm sobre as propriedades mecânicas, as paredes desses grandes grãos podem se afastar de porosidades, deixando-as presas dentro deles, o que, por sua vez, limita a possibilidade de obter densidades teóricas em tempos razoáveis.

É importante compreender a origem da força motriz responsável pelo coalescimento. Considere a microestrutura esquemática composta por grãos cilíndricos de curvaturas variadas. Uma vez que, nesta estrutura, o ângulo de equilíbrio diédrico deve ser 120° , segue-se que os grãos com mais de seis lados tendem a crescer, enquanto aqueles com menos de seis lados tendem a encolher. Isso ocorre por migração de fronteiras de grãos na direção das setas. Para compreender a origem da força motriz, considere o esquema em escala atômica de tal fronteira na figura abaixo. Nesse nível, deveria ser óbvio por que um átomo no lado convexo da fronteira preferiria estar no lado côncavo - ele teria, em média, uma ligação mais forte, ou seja, teria menor energia potencial. Consequentemente, os átomos saltarão da direita para a esquerda, o que significa que a fronteira do grão se moverá da esquerda para a direita, como mostrado na Figura 10.19a. Ao analisar o problema nesse nível, é fácil ver por que as fronteiras de grãos retas (ou seja, sem curvatura) seriam estáveis e não se moveriam.

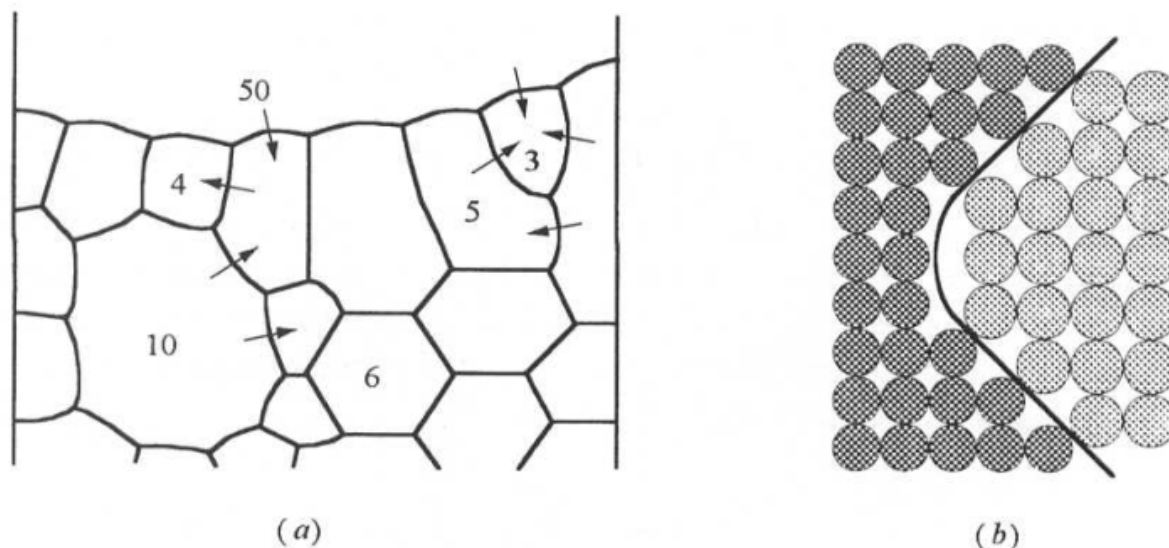


Figure 10.19 (a) Grain shape equilibrium and direction of motion of grain boundaries in a two-dimensional sheet (the grains are cylinders in this case). Note that grains with six sides are stable, while those with less than six sides shrink and those with more than six sides will grow. (b) Atomic view of a curved boundary. Atoms will jump from right to left, and the grain boundary will move in the opposite direction.

O processo acima é referido às vezes como Ostwald ripening, caracterizado por uma dependência quadrática do tamanho de grão com o tempo. Ostwald ripening é um fenômeno de crescimento de grãos no qual grãos menores dissolvem-se e redissolvem-se em grãos maiores nas proximidades. Esse processo é governado pela diferença na pressão de curvatura dos grãos. Grãos menores têm uma curvatura maior e, portanto, uma pressão química mais alta. Isso leva à difusão do material a partir dos grãos menores para os maiores, onde o material se deposita, levando ao crescimento contínuo dos grãos maiores em detrimento dos menores.

Durante a sinterização de materiais cerâmicos, a difusão de átomos acontece principalmente nas regiões de interface entre os grãos, e o processo de Ostwald ripening contribui para a eliminação dos grãos mais pequenos em favor dos grãos maiores e mais estáveis. Isso resulta em um crescimento geral dos grãos e em uma redução na energia livre do sistema.

Efeito da microestrutura e química do contorno de grão na mobilidade do contorno Ao derivar a equação do fenômeno de Ostwald ripening, fez-se a suposição implícita de que os contornos de grão estavam livres de poros, inclusões e essencialmente de solutos - uma ocorrência muito rara, de fato. Assim, a equação prevê as chamadas cinéticas intrínsecas de crescimento de grão. Desnecessário dizer que a presença de "segundas fases" ou solutos nas fronteiras pode ter um efeito dramático em sua mobilidade e, do ponto de vista prático, geralmente é a mobilidade dessas fases que limita a taxa. Para ilustrar a complexidade do problema, considere apenas alguns processos possíveis que limitam a taxa:

- Mobilidade intrínseca da fronteira de grão discutida acima.
- Arrasto extrínseco ou de soluto. Se a difusão do soluto segregado nas fronteiras de grão for mais lenta do que a mobilidade intrínseca da fronteira de grão, isso se torna limitante da taxa. Em outras palavras, se a fronteira de grão em movimento deve arrastar o soluto junto, isso tende a desacelerar.
- A presença de inclusões (basicamente segundas fases) nas fronteiras de grão. Pode ser demonstrado que inclusões maiores têm mobilidades mais baixas do que as menores e que quanto maior a fração volumétrica de uma determinada inclusão, maior a resistência à migração da fronteira.
- Transferência de material através de uma fase de fronteira contínua. Por exemplo, em Si_3N_4 , o movimento da fronteira pode ocorrer apenas se o silício e o oxigênio difundirem através do filme fino e vítreo que geralmente existe entre os grãos.
- Em alguns casos, a redissolução das inclusões de segunda fase ancoradas na fronteira na matriz pode limitar a taxa.

Além desses, as seguintes interações entre poros e fronteiras de grão podem ocorrer:

- O que é verdade para segundas fases também é verdade para poros. Os poros não podem aumentar a mobilidade da fronteira, apenas a deixam inalterada ou a reduzem. Durante as etapas finais da sinterização, à medida que os poros encolhem, a mobilidade das fronteiras aumentará (veja abaixo).
- Os poros nem sempre encolhem - também podem crescer à medida que se movem ao longo ou interceptam uma fronteira de grão em movimento.
- Os poros podem crescer pelo mecanismo de Ostwald ripening.
- Os poros podem crescer por evolução reativa de gases e distensão da amostra.

À medida que os grãos aumentam de tamanho e os poros diminuem em número, a mobilidade dos grãos aumenta da mesma forma. Em alguns casos, em uma combinação de tamanho de grão e densidade, a mobilidade das fronteiras de grão se torna grande o suficiente para que os poros não consigam mais acompanhá-las; as fronteiras simplesmente se movem rápido demais para que os poros as sigam e, conseqüentemente, desprendem-se.

Se a densidade teórica deve ser alcançada, é importante que a trajetória da fronteira de grão versus densidade não cruze essa região de separação. A importância de ter os poros próximos às fronteiras de grão é devido à a migração da fronteira para baixo varrer e eliminar todos os poros em seu caminho. Os poros que ficam presos nos grãos permanecerão lá porque as distâncias de difusão entre fontes e sumidouros se tornam muito grandes.

Existem essencialmente duas estratégias que podem ser empregadas para evitar a separação dos poros, a saber, reduzir a mobilidade da fronteira de grão e/ou aumentar a mobilidade do poro.

Crescimento anormal de grão Em alguns sistemas, foi observado que um pequeno número de grãos na população crescem rapidamente para tamanhos muito grandes em relação ao tamanho médio da população. Esse fenômeno é conhecido como crescimento anormal de grão (CAG). O CAG deve ser evitado pela mesma razão do desprendimento dos poros das fronteiras dos grãos.

Embora não esteja totalmente claro o que causa o CAG, há evidências crescentes de que ele está mais provavelmente associado à formação de uma fase líquida ou filmes líquidos muito finos nas fronteiras de grão. Esses líquidos podem resultar de dopantes adicionados intencionalmente ou simplesmente de impurezas no pó inicial. Não há dúvida de que pequenas quantidades de líquido podem resultar em substancial coarsening da microestrutura.

Fatores que afetam a sinterização no estado sólido Tipicamente, uma cerâmica sinterizada em estado sólido é um material opaco contendo alguma porosidade residual e grãos muito maiores do que os tamanhos de partícula iniciais. Com base na discussão e nos modelos apresentados, é útil resumir os fatores mais importantes que controlam a sinterização. Implícito nos argumentos a seguir está o desejo de atingir a densidade teórica.

- Temperatura. Como a difusão é responsável pela sinterização, aumentar a temperatura aumentará muito a cinética de sinterização, pois a difusão é termicamente ativada. Como mencionado anteriormente, as energias de ativação para a difusão em massa geralmente são mais altas do que aquelas para a difusão de superfície e de contorno de grão. Portanto, aumentar a temperatura geralmente aprimora os mecanismos de difusão em massa que levam à densificação.
- Densidade verde. Geralmente, existe uma correlação entre a densidade verde (antes da sinterização) e a densidade final, uma vez que quanto maior a densidade verde, menos volume de poros deve ser eliminado.
- Uniformidade da microestrutura verde. Mais importante do que a densidade verde é a uniformidade da microestrutura verde e a falta de aglomerados. A importância da eliminação de aglomerados é discutida com mais detalhes abaixo.
- Atmosfera. O efeito da atmosfera pode ser fundamental para a densificação de um compacto de pó. Em alguns casos, a atmosfera pode aumentar a difusão de uma espécie que controla a taxa, por exemplo, influenciando a estrutura de defeitos. Em outros casos, a presença de um certo gás pode promover o coarsening, aumentando a pressão de vapor e suprimindo totalmente a densificação. Outra consideração importante é a solubilidade do gás no sólido. Como a pressão do gás dentro dos poros aumenta à medida que eles encolhem, é importante escolher um gás de atmosfera de sinterização que se dissolva facilmente no sólido.
- Impurezas. O papel das impurezas não pode ser superestimado. A chave para muitos produtos comerciais bem-sucedidos foi a identificação da pitada certa de pó mágico. O papel das impurezas foi extensivamente estudado e, até o momento, seu efeito pode ser resumido da seguinte forma:
 - Auxílios de sinterização. São adicionados intencionalmente para formar uma fase líquida. Também é importante notar que o papel das impurezas nem sempre é apreciado. A presença de impurezas pode formar eutéticos de baixa temperatura e resultar em cinética de sinterização aprimorada, mesmo em concentrações muito pequenas.

- Suprimir o coarsening, reduzindo a taxa de evaporação e diminuindo a difusão superficial. Um exemplo clássico é a adição de boro ao SiC , sem o qual o SiC não se densificará.
- Suprimir o crescimento de grãos e diminuir a mobilidade do contorno de grãos.
- Aumentar a taxa de difusão. Uma vez que o íon que limita a taxa durante a sinterização é identificado, a adição do dopante apropriado que se dissolverá e criará lacunas nesse sub-rede deve, em princípio, aprimorar a cinética de densificação.
- Distribuição de tamanho. Distribuições estreitas de tamanho de grão diminuirão a propensão ao crescimento anormal de grãos.
- Tamanho das partículas. Uma vez que a força motriz para a densificação é a redução na área superficial, quanto maior a área superficial inicial, maior a força motriz. Assim, pareceria que se deve usar o tamanho de partícula inicial mais fino possível e, embora, em princípio, este seja um bom conselho, na prática, partículas muito finas apresentam sérios problemas. À medida que a relação superfície/volume das partículas aumenta, as forças eletrostáticas e outras forças superficiais se tornam dominantes, o que leva à aglomeração. Ao aquecer, os aglomerados têm uma tendência a se fundirem em partículas maiores, o que não apenas dissipa a força motriz para a densificação, mas também cria grandes poros entre os aglomerados parcialmente sinterizados, que posteriormente são difíceis de eliminar.

A solução reside em trabalhar com a natureza em vez de contra ela. Em outras palavras, utilize as forças superficiais para deflocular coloidalmente os pós e mantê-los de aglomerar. No entanto, uma vez dispersos, os pós não devem ser secos, mas encaminhados diretamente para um molde ou dispositivo que lhes dê a forma desejada. O motivo é simples. Em muitos casos, a secagem reintroduz os aglomerados e frustra o propósito do processamento coloidal.

Para evitar encolhimento excessivo durante a remoção do fluido, são necessárias lamas fluíveis com uma alta fração de volume de partículas. Uma vez moldada, as propriedades reológicas da lama devem ser dramaticamente alteradas para permitir a retenção da forma durante a desmoldagem. O que é necessário nesta etapa é transformar a lama viscosa em um corpo elástico sem remoção da fase líquida. A ideia básica é evitar, a todo custo, passar por uma fase onde exista uma interface líquido/vapor. A presença de interfaces líquido/vapor pode resultar em forças capilares fortes que podem causar rearranjo de partículas e aglomeração. E embora isso seja desejável durante a sinterização em fase líquida, é indesejável quando uma lama é seca porque é incontrolável e pode resultar em tensões de encolhimento, que por sua vez podem resultar na formação de aglomerados ou grandes rachaduras entre áreas que encolhem em taxas diferentes.

Outra possível fonte de falhas pode ser introduzida durante a prensagem a frio de pós aglomerados como resultado de diferenças de densidade entre os aglomerados e a matriz. Quando a pressão é removida, a dilatação elástica dos aglomerados e da matriz pode ser suficientemente diferente para causar a formação de rachaduras; isto é, a recuperação elástica dos aglomerados será diferente da matriz como resultado das diferenças em sua densidade.

Resumo

- Variações locais na curvatura resultam na transferência de massa de áreas de curvatura positiva (convexas) para áreas de curvatura negativa (côncavas). Quantitativamente, esse diferencial de potencial químico é dado por esta equação, que deve ser positiva se a sinterização for ocorrer.
- Na escala atômica, esse gradiente de potencial químico resulta em um aumento local na pressão parcial do sólido e uma diminuição local na concentração de vacância nas áreas convexas em relação às áreas côncavas. Visto de outra perspectiva, a matéria será sempre deslocada dos picos para os vales.
- Pressões de vapor altas e partículas pequenas tenderão a favorecer mecanismos de transporte de gases que levam ao crescimento de grão, enquanto pressão de vapor baixa e difusividades rápidas de massa ou fronteiras de grãos tenderão a favorecer a densificação. Se o fluxo atômico for da superfície das partículas para a região do pescoço, ou da superfície de partículas menores para maiores, isso leva, respectivamente, ao crescimento do pescoço e à coalescência. No entanto, se os átomos difundirem da área da fronteira do grão para a região do pescoço, resultará em densificação. Portanto, todos os modelos que invocam a contração assumem invariavelmente que as áreas da fronteira do grão ou as superfícies livres são os sumidouros de vacância e que as superfícies do pescoço são as fontes de vacância.
- A cinética de sinterização depende do tamanho das partículas e dos valores relativos dos coeficientes de transporte, com partículas menores favorecendo a difusão da fronteira do grão e da superfície e partículas maiores favorecendo a difusão em massa.
- Durante o estágio intermediário de sinterização, a porosidade é eliminada pela difusão de vacâncias de áreas porosas para fronteiras de grãos, superfícies livres ou deslocamentos. A uniformidade do empacotamento de

partículas e a ausência de aglomerados são importantes para a realização de uma densificação rápida.

- Nas últimas etapas da sinterização, o objetivo geralmente é eliminar os últimos resquícios de porosidade. Isso só pode ser realizado, no entanto, se os poros permanecerem presos às fronteiras do grão. Uma maneira de fazer isso é diminuir a mobilidade da fronteira do grão por dopagem ou pela adição de inclusões ou segundas fases nas fronteiras.
- Durante a sinterização em fase líquida, as forças capilares que se desenvolvem podem ser bastante grandes. Isso resulta no rearranjo das partículas, bem como aumenta a dissolução de matéria entre elas, resultando em encolhimento rápido e densificação. A maioria das cerâmicas comerciais é fabricada por algum tipo de sinterização em fase líquida. Existem três estágios na sinterização em fase líquida: o rearranjo de partículas, a reprecipitação da solução (por capilaridade), e a sinterização em estado sólido.
- A aplicação de uma força externa a um compacto de pó durante a sinterização pode aumentar consideravelmente a cinética de densificação, aumentando os gradientes de potencial químico dos átomos entre as partículas, induzindo-os a migrar para longe dessas áreas.

Lecture 1: Ensaios mecânicos

Ductilidade em Materiais

- Limite de Escoamento
- Limite de Resistência
- Resistência à fratura
- Região elástica - Definição? Deve ser linear?
- Região plástica - Movimentos de discordância;
- Qual o comportamento (os perfis) das curvas tensão-deformação de engenharia?
- Fadiga e fragilidade do material
- Quais os tipos de fraturas em materiais dúcteis?
- Movimento de discordâncias - compactação - densidade menor nos cerâmicos (2 ou mais espécies químicas); Quais são os sistemas de deslizamento?; O que move as discordâncias são as tensões de cisalhamento; baixa simetria.
- Qual a condição necessária para haver comportamento dúctil num material?
- Quais materiais cerâmicos possuem comportamento dúctil?

Fragilidade em materiais

- Resistência à fratura
- Qual a condição necessária para que o material tenha comportamento frágil?

Propriedades mecânicas de interesse

- Módulo de elasticidade - E vs. Tipo de ligação química vs. Temperatura vs. Distância interplanar vs. Porosidade (densidade); depende da densidade; depende do processamento (feito em fase líquida? queda brusca de temperatura em relação ao E); distância interplanar
- Resistência à fratura
- Uso de ultrassom (em contraste com o ensaio de tração e AFM) para medir o E
- O que é a tensão principal? (No plano perpendicular,

ular, a tensão de cisalhamento é igual a zero)

- Extensometria - strain gauge;
- AFM - capaz de calcular densidade de 100% (referencial)
- Resistência teórica
- Teoria de Inglis
- Limite de escoamento - movimento de discordâncias em altíssimas temperaturas
- Razão entre ensaio de tração e compressão - qual a magnitude da tensão necessária para causar a mesma tensão local em relação aos dois ensaios?
- Ensaio de flexão - módulo de ruptura
- Volume efetivo
- A resistência mecânica de um material cerâmico é uma propriedade intrínseca? não

Ensaio de resistência mecânica

- O tipo de ensaio utilizado depende do estado de tensão que o material cerâmico será submetido
- Teoria estatística de Weibull - teoria do ligamento mais fraco
- Módulo de Weibull - é utilizado para calibrar a dispersão do material no cálculo da probabilidade à falha - depende do desenvolvimento microestrutural (não só de densificação e processamento)
- A quantidade de corpos de prova que devem ser testados depende da função estimadora utilizada no ensaio
- Fratografia
- Volume Efetivo
- Desalinhamento do sistema

Lecture 2: Mecânica de fratura linear elástica

Falha

- Quais são as origens das falhas estruturais em materiais cerâmicos?

Técnicas de projeto convencional

- Tensão aplicada \rightarrow comparação de defeitos com tenacidade à fratura
- Tipos de fratura
 - fratura linear elástica (independente do tempo)
 - fratura elasto-plástica (não linear)
 - comportamentos dinâmicos, viscoelásticos, viscoplásticos (dependentes do tempo)
- Curva de tenacidade à fratura vs. tensão à falha
- Quais são os materiais de acordo com o seu comportamento de fratura típico?

Mecânica de fratura

- Similitude - comportamento igual da trinca na estrutura e no corpo de prova
- Efeito da concentração de tensão - toda descontinuidade geométrica é um concentrador de tensões - para raios de curvatura finitos
- Critério de energia de fratura - para nuclear ou crescer a trinca, é necessário que a energia potencial acumulada seja igual à energia necessária para criar as novas superfícies de trinca (duas)

$$\frac{dE}{dA} = \frac{d\Pi}{dA} + \frac{dW_s}{dA} = 0 \quad (19)$$

$$\Pi = \Pi_0 - \frac{\pi\sigma^2 a^2 B}{E} \quad (20)$$

$$W_s = 2 \times 2a \times B \times \gamma_s = 4aB\gamma_s \quad (21)$$

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Análise de tensões na ponta da trinca

- Três modos de carregamento que podem ser submetidas num corpo que contém uma trinca - modo I, II e III
- Tensão principal (tensão trativa) - tensão de cisalhamento igual a zero ($\sigma_I \rightarrow \tau = 0$) no plano que ela atua
- Diferentes usos de corpos de prova - depende do comportamento da propagação da trinca (multiplicador)
- Trincas de superfície são 12% piores que em trincas passantes num corpo de prova ($K_I = 1,12Y\sigma\sqrt{\pi a}$), de acordo com condições de contorno (ver trincas de aresta nos slides)

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (23)$$

Efeito da espessura

- Tensão plana vs. Deformação plana
- Círculo de Mohr - Tensão-deformação em materiais com espessura infinitesimal e com espessura maior que zero
- Menor espessura - deformação plana; maior espessura - tensão plana
- K é o critério de falha do material

$$a, B, (W - a) \geq 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{LE}} \right)^2 \quad (24)$$

- Taxa de liberação de energia