

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
GUILHERME BERGARO SAGULA DE ALMEIDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE  $\text{TiO}_2$  E  $\text{CuO}$  NA SINTERIZAÇÃO  
DE ALUMINA**

São Bernardo do Campo

2020

GUILHERME BERGARO SAGULA DE ALMEIDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub> E CuO NA SINTERIZAÇÃO  
DE ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso,  
apresentado ao Centro Universitário FEI,  
como parte dos requisitos necessários  
para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais. Orientado pelo  
Prof. Dr. Marvin Marco Chambi Peralta

São Bernardo do Campo

2020

Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus irmãos, à minha companheira e a todos que me apoiaram nessa jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por todas as leituras, incentivos, conselhos e por serem a base para a minha vida e à Carolina Stancato Butafava pelo companheirismo, paciência e apoio.

Ao Fernando dos Santos Ortega por todos os ensinamentos durante a minha graduação, pela grande ajuda, histórias e parceria.

Ao Centro Universitário FEI por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da FEI por todos os incentivos, ensinamentos e companheirismo, especialmente, ao professor Marvin Chambi pela aventura de me orientar e auxiliar em tão curto período.

## RESUMO

Neste trabalho, investigou-se o efeito da adição de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  sobre a sinterização de dois tipos de alumina com diferentes tamanhos médios de partícula: CT3000SG ( $D_{50}=0,6 \mu\text{m}$ ) e CL370 ( $D_{50}= 2,5 \mu\text{m}$ ). Foram preparadas, por colagem de barbotina em molde de gesso, amostras de alumina contendo 3, 5 e 7% em massa de aditivo, formado por uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  em uma proporção de 4:1 em massa, respectivamente. Após secagem, as amostras foram desmoldadas e sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$ , com patamar de 1 hora, seguido de resfriamento natural. Antes da etapa de sinterização as amostras foram caracterizadas por dilatometria, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1400^\circ\text{C}$  onde estabeleceu-se um patamar de 10 minutos seguido de resfriamento sem controle. Após a sinterização, a análise macrográfica foi realizada com estereoscópio, tendo a densidade e porosidade aparente sido determinadas pelo método de Arquimedes. Os resultados dos ensaios de dilatometria mostraram que a temperatura de sinterização da alumina CT3000SG pode ser reduzida de  $1550^\circ\text{C}$  para  $1300^\circ\text{C}$  pela adição de 3% em massa da mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$ , alcançando 97% da densidade teórica. No caso da CL370, a adição de 5% do aditivo reduziu a temperatura de sinterização para, aproximadamente,  $1350^\circ\text{C}$ , obtendo 94% da densidade teórica. A análise macrográfica revelou a presença de macro segregação, crescimento dendrítico e óxido residual em ambas as amostras. A alumina CL370, que apresenta distribuição bimodal, apresentou menor contração durante a sinterização, provavelmente devido a sua menor área superficial específica. Nesta alumina foi observado também maior teor de óxido residual. As amostras com adição de 5 e 7% do aditivo da CT3000SG apresentaram o fenômeno *overfiring* cujas características são o crescimento anormal de grão e expansão após a contração durante a sinterização. Os resultados indicam que o sistema de aditivos estudado pode levar à redução da temperatura de sinterização da alumina, o que pode trazer benefícios energéticos, econômicos e técnicos para as indústrias, como por exemplo em aplicações de materiais com gradação de funcionalidade (MGF), quando necessária a redução da temperatura de sinterização da alumina para compatibilidade com os outros componentes.

Palavras-chave: sinterização, aditivo, alumina.

## ABSTRACT

In this study, the effect of TiO<sub>2</sub> e CuO addition on sintering behavior of two types of alumina (CT3000SG, D<sub>50</sub>= 0,6 μm; CL370, D<sub>50</sub>= 2,5 μm) was investigated. Alumina samples containing 3, 5 and 7% of wight percentage of additive, formed by a mixture of TiO<sub>2</sub> and CuO in a ratio of 4:1 by weight, respectively, were prepared by slip casting in a plaster mold. After drying, the samples were demolded and sintered at 1350°C for one hour, followed by natural cooling. The sintered samples were previously characterized by dilatometry, with a heating rate of 10°C/min to 1400°C, where this temperature was held for 10 minutes followed by uncontrolled cooling. The macrographic analysis was performed with a stereoscope, being the density and apparent porosity determined by the Archimedes method. The results of the dilatometry tests revealed that the sintering temperature of the CT3000SG alumina can be reduced from 1550°C to 1300°C by adding 3% by weight of the mixture of TiO<sub>2</sub> and CuO, reaching 97% of the theoretical density. In the case of CL370, the addition of 5% of the additive reduced the sintering temperature to approximately 1350°C, obtaining 94% of the theoretical density. The macrographic analysis revealed the presence of macro segregation, dendritic growth and residual oxide in both samples. The CL370 alumina, which has a bimodal distribution, showed a fewer contraction during sintering, probably due to its smaller specific surface area, as well as higher residual oxide content was observed. The CT3000SG samples with 5 and 7% addition have shown the overfiring phenomenon whose characteristics are the abnormal growth of grain and expansion after contraction during sintering. The results indicate that the studied additive system could lead to a reduction in the alumina sintering temperature, which can bring economic and technical benefits to the industries, such as in applications of Functionally Graded Materials (FGM) when it is necessary to reduce alumina sintering temperature for compatibility with other components.

Key words: sintering, additive, alumina.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2. OBJETIVO</b> .....	10
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
3.1 SINTERIZAÇÃO .....	11
<b>3.1.1 Considerações estruturais</b> .....	13
<b>3.1.2 Difusão</b> .....	14
<b>3.1.3 Microestrutura</b> .....	15
3.2 SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA .....	19
3.3 ADIÇÃO NA SINTERIZAÇÃO .....	22
3.4 CONSOLIDAÇÃO DO PÓ CERÂMICO .....	25
<b>3.4.1 Colagem de barbotina ou <i>slip casting</i></b> .....	27
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
4.1 MATERIAIS.....	31
4.2 METODOLOGIA .....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
5.1 DILATOMETRIA .....	35
5.2 DENSIDADE.....	39
5.3 MACROGRAFIA .....	43
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	46

## 1. INTRODUÇÃO

A alumina é um material cerâmico utilizado na indústria para revestimentos antiabrasivos, blindagem, detector de incêndio em aplicações aeroespaciais, dentre outros (MACÉA CERÂMICA TÉCNICA, 2016).

Estudos sobre processamento de Materiais com Gradação de Funcionalidade (MGF) avançaram significativamente nos últimos anos e, especificamente quanto à aplicação da alumina, apontaram como principal problema a incompatibilidade na temperatura de sinterização dos componentes, quando produzidos a partir de matérias-primas particuladas. Ao reduzir a temperatura de densificação da alumina, torna-se possível o seu uso em diferentes sistemas de MGF, particularmente quando combinada com materiais que apresentam temperatura de sinterização inferior à sua (ANDRADE, 2020).

Além desse fator técnico, a diminuição da temperatura restringe o gasto energético do produtor e reduz o dano no refratário do forno, diminuindo a frequência da necessidade de manutenção, resultando em ganhos econômicos.

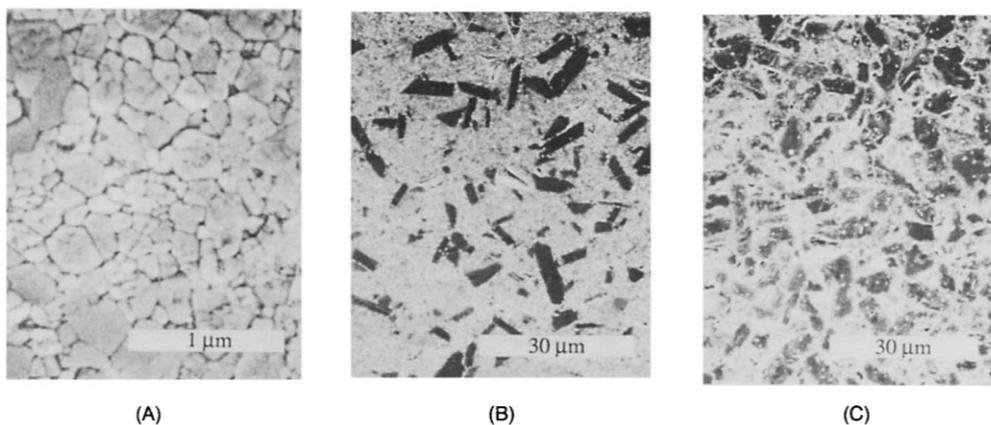
A utilização de aditivos para redução da temperatura de sinterização da alumina já foi estudada por diversos autores e alguns estudos serão apresentados para realizar a contextualização do trabalho em relação à comunidade científica.

Cutler et al. (1957) analisaram que a adição do conjunto óxido de titânio e óxido de manganês ou de óxido de cobre e óxido de titânio é capaz de reduzir a temperatura de sinterização da alumina, de, geralmente, 1550°C a 1300°C, sendo mais eficaz que a utilização de qualquer um dos óxidos separadamente. No trabalho de Cutler et al (1957) utilizou-se óxido de magnésio em solução sólida para impedir o crescimento de grão da alumina, visando melhoria nas propriedades mecânicas.

Sathiyakumar e Gnanam (2002) estudaram os efeitos da adição do sistema de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$  para reduzir a temperatura de sinterização da alumina, concluindo que quanto maior o teor de óxido de manganês maior a porosidade e menor a dureza do sistema, constatando que há um limite em que a adição de óxido de titânio aumenta a resistência à flexão que, após atingido, quanto maior o teor de titânia menor a resistência, bem como, quanto maior a adição de  $\text{TiO}_2$ , menor o tamanho de grão da alumina.

O sistema de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  foi estudado por Xue e Chen (1991) com adicional de óxido de magnésio para refino de grão e de boro para aumentar a cinética durante a queima. Como pode ser observado na figura 1, a estrutura sinterizada pode ser fina e homogênea ou, em razão do aumento de temperatura de sinterização, pode apresentar grãos alongados dispersos na matriz, característicos da formação de fase líquida.

Figura 1 – Micrografia de Alumina aditivada com  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  sinterizada em diferentes temperaturas com patamar de 1 hora: (A)  $1070^\circ\text{C}$  (B)  $1110^\circ\text{C}$  (C)  $1200^\circ\text{C}$

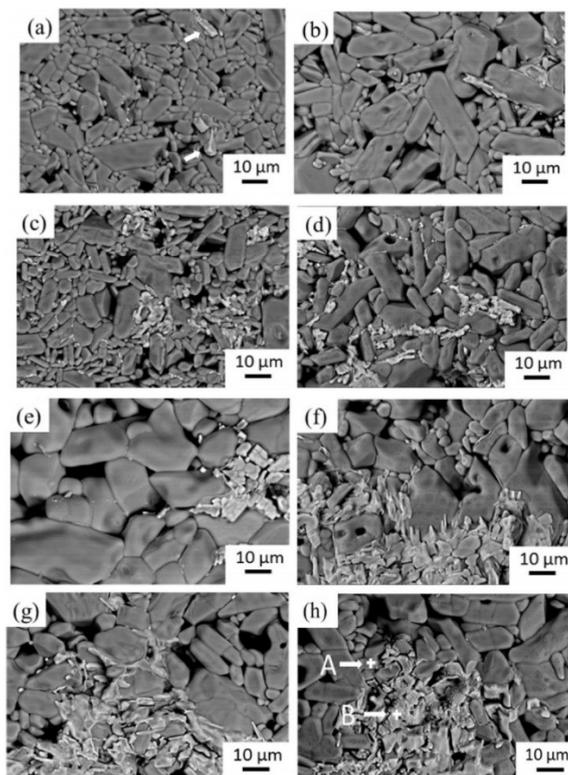


Fonte: Xue e Chen (1991).

Estudos mais recentes realizados por Li et al. (2017) demonstraram a redução da temperatura de sinterização da alumina aditivada com óxido de titânio e óxido de cobre. Foram analisadas as reações durante a sinterização e foi comprovada a formação de fase líquida de  $\text{CuO}$  em aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ , reação em estado sólido entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  e elevado crescimento de grão com microtrincas.

Como pode ser observado na figura 2, o sistema de aditivos é encontrado entre os grãos de alumina e, com o aumento do teor adicionado, maior é o crescimento de grão. Vale a ressalva que nesse trabalho não houve adição de MgO.

Figura 2 - Micrografia realizada por MEV da alumina aditivada com diferentes teores de uma mistura de CuO e TiO<sub>2</sub>. Amostras com 1% (a), 2% (b), 3% (c), 4% (d), 5% (e), 6% (f), 7% (g) e 8% (h)



Fonte: Li et al (2017).

Além da análise dos estudos apresentados é importante considerar os efeitos: i) da adição de MgO para refino de grão; ii) dos sistemas TiO<sub>2</sub>-MnO e TiO<sub>2</sub>-CuO; iii) da relação do teor dos aditivos; iv) das reações existentes durante os mecanismos de sinterização; v) da adição nas transformações de fase; vi) na homogeneidade das interações; vii) nas propriedades mecânicas da cerâmica aditivada.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da adição de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$ , em uma proporção de 4:1 em massa, na temperatura de sinterização da alumina. Para este intuito, serão produzidas amostras de alumina, a partir de colagem de barbotina, contendo 3, 5 e 7% em massa da mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$ , com caracterização das amostras por meio de dilatométrica, análise macrográfica e densidade.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os aspectos teóricos que envolvem este trabalho, contendo revisão da literatura e análise do estado da arte em relação à aditivação de aluminas para redução da temperatura de sinterização.

#### 3.1 SINTERIZAÇÃO

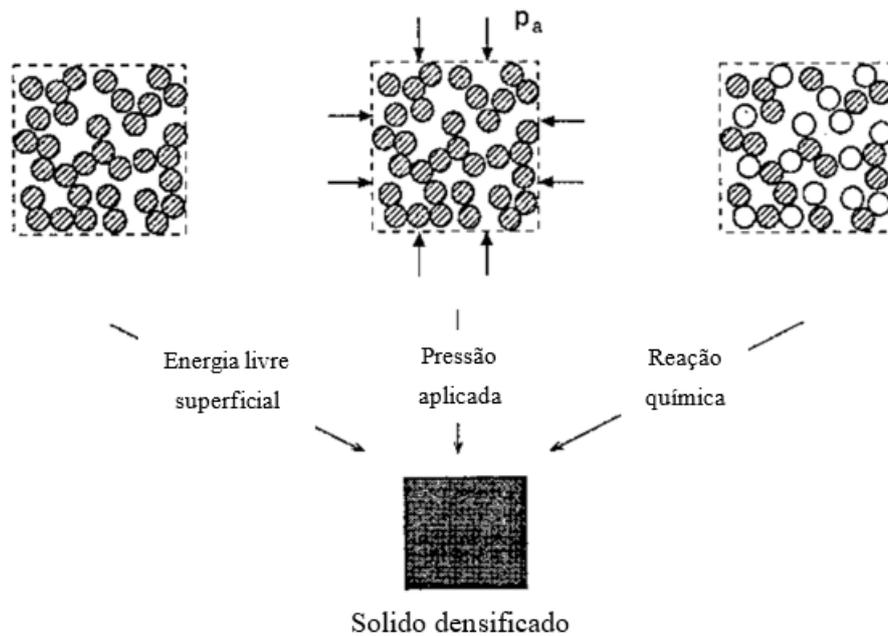
A sinterização é etapa importante na maioria das aplicações de materiais cerâmicos. A compreensão dos parâmetros que influenciam este processo e suas consequências na estrutura e propriedades dos corpos sinterizados é essencial para otimizar processos e alcançar o desempenho adequado dos produtos cerâmicos.

A sinterização está relacionada com transporte de matéria, portanto é relevante compreender o efeito do coeficiente de difusão na estrutura, considerando a existência de vacâncias, poros e contornos de grão (RAHAMAN, 2003). Além disso, energia superficial, pressão de vapor, transformações de fase, tamanho e distribuição de partícula etc. são fatores a serem avaliados na análise dos eventos durante a sinterização.

Para ocorrer a sinterização é necessária a diminuição da energia livre do sistema, por se tratar de um processo irreversível, todavia, deve ser realizada não somente a análise termodinâmica, como também a cinética e os fatores que a influenciam.

Na referida análise, além do aquecimento, três forças motrizes provocam a sinterização: superfície da partícula que afeta o potencial químico, aplicação de pressão externa e reação química. Tais exemplos podem ser observados na figura 3 e serão devidamente discutidos na sequência (RAHAMAN, 2003).

Figura 3 - As três forças motrizes do processo de sinterização



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

Como demonstrado na equação 1, para uma energia superficial específica  $\gamma_{sv}$ , um volume molar  $V_m$  de uma partícula esférica de raio  $a$ , quanto menor a energia superficial da partícula cerâmica, maior o potencial termodinâmico de reação para a sinterização, pois, há um decréscimo na energia livre do sistema ( $E_s$ ) com a densificação do corpo (RAHAMAN, 2003).

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv} V_m}{a} \quad (1)$$

Quanto à pressão externa, ela pode aumentar o sistema de densificação ao atuar nas partículas, portanto, é comumente aplicada em processos de sinterização para maior eficiência e maior facilidade de controle quando comparado à curvatura da superfície da partícula (RAHAMAN, 2003).

No tocante à reação química, sua existência acarreta na variação da energia livre do sistema, devido a relação de Arrhenius entre energia livre, temperatura e constante de equilíbrio, contudo, é difícil controlar suas consequências na microestrutura durante o processo de sinterização (RAHAMAN, 2003).

### 3.1.1 Considerações estruturais

A difusão atômica durante a sinterização é afetada pelos defeitos na estrutura, tanto pela variação de coeficiente de difusão quanto pela alteração de concentração atômica. Tais defeitos são classificados em três grupos: i) defeitos pontuais como vacância, átomos substitucionais etc.; ii) defeitos lineares que podem ser considerados deslocamentos ou discordâncias periodicamente dispersos e direcionados na estrutura; iii) defeitos planares como superfícies livres, contornos de grão e planos de cisalhamento (RAHAMAN, 2003).

No caso dos defeitos pontuais, os mesmos podem apresentar carga, devido a diferença de eletronegatividade, já que os materiais cerâmicos são compostos por ligações iônicas. Como exemplo, a criação de uma vacância estrutural onde seria posicionado um cátion inicia um defeito carregado. Além disso, geralmente, classifica-se entre defeitos intrínsecos, provenientes da própria estrutura, e, extrínsecos, decorrentes de algum fator externo, como impureza (RAHAMAN, 2003).

As concentrações desses defeitos podem ser calculadas através de modelos matemáticos que se baseiam na termodinâmica das interações, como demonstrado pela equação 2 na qual, ao considerar a formação de um defeito C, é possível analisar que o aumento de temperatura eleva sua concentração.

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2)$$

Onde A, B e D são reagentes e produtos genéricos com seus respectivos coeficientes de concentração molar, k é a constante de equilíbrio,  $\Delta G$  é a variação da energia livre, R constante dos gases e T temperatura.

Semelhante à atuação estrutural de um defeito pontual, um aditivo pode ser considerado um soluto inserido em uma matriz cerâmica, cuja incorporação é classificada como aliovalente quando possui valência diferente da matriz, ou, como isovalente no caso contrário. Quando comparadas as valências, sendo a do aditivo maior que a do cátion, tem-se um aditivo doador e, se menor, tem-se aditivo aceptor, como por exemplo, respectivamente  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  quando incorporados em alumina (RAHAMAN, 2003).

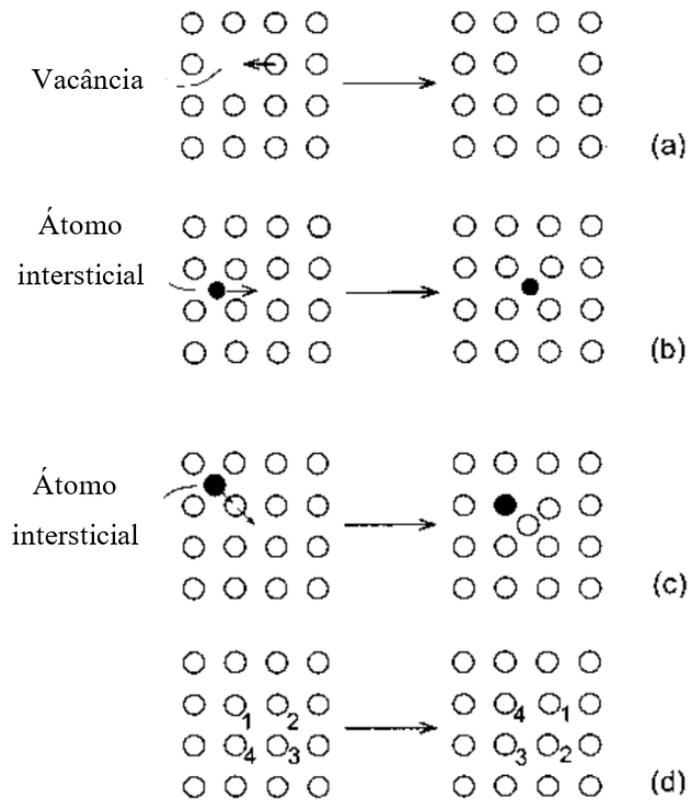
Além das forças motrizes e das considerações estruturais abordadas, é mandatório o estudo dos mecanismos de difusão, vez que a densificação da estrutura ocorre, essencialmente, através do transporte atômico.

### **3.1.2 Difusão**

Dependendo da disposição estrutural do material cerâmico, a difusão pode ocorrer de forma volumétrica, superficial ou em contorno de grão (BOCH, 2007).

Com relação à difusão volumétrica, como demonstrado na figura 4, a mesma ocorre na estrutura por meio de quatro diferentes modos: i) movimentação de vacância; ii) movimentação do átomo intersticial; iii) movimentação do átomo intersticial e deslocamento da estrutura; iv) reestruturação atômica por anel com a reorganização dos átomos existentes sem participação de um defeito (RAHAMAN, 2003).

Figura 4 – Mecanismos de difusão volumétrica. (a) é movimentação de vacância (b) movimentação do átomo intersticial (c) é movimentação do intersticial e deslocamento da estrutura e (d) é reestruturação atômica anel



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

Diferentemente da difusão volumétrica, as demais não apresentam características particulares nos materiais cerâmicos. A difusão por contorno de grão é dada pela facilitação da movimentação atômica nessa região, dependendo diretamente do tamanho de grão, enquanto a difusão superficial varia com as heterogeneidades da superfície da partícula utilizada.

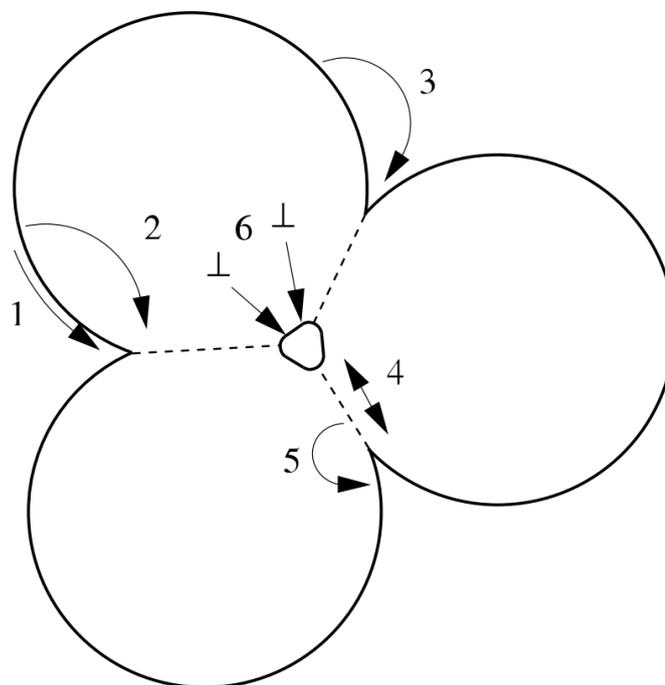
### 3.1.3 Microestrutura

Como já citado, a sinterização ocorre através do transporte de massa pela estrutura, controlado por seis mecanismos que podem ser simultâneos. Todos levam ao crescimento de pescoços entre as partículas cerâmicas, aumentando a resistência, entretanto, nem todos garantem o empacotamento e a densificação.

Dos referidos seis mecanismos, os três primeiros são responsáveis pelo crescimento dos grãos enquanto os outros pela densificação do material (BOCH, 2007).

Como pode ser observado na figura 5, inicialmente ocorre a difusão superficial (1) seguida da difusão volumétrica pela superfície (2), enquanto a evaporação e a condensação de matéria são o terceiro mecanismo, na etapa de crescimento de grão. Já o primeiro mecanismo densificante é a difusão no contorno de grão (4) seguido pelas difusões volumétricas no contorno (5) e nos defeitos (6) (BOCH, 2007).

Figura 5 - Seis distintos mecanismos que ocorrem durante a sinterização



Fonte: Boch (2007).

Alternativamente ao emprego dos seis mecanismos de sinterização, a análise da queima pode ser realizada, sob outra perspectiva, pela divisão em três estágios: inicial, intermediário e final, precedidos pelo contato inicial das partículas através de deformação elástica (RAHAMAN, 2003).

O estágio inicial é definido pelo crescimento do pescoço entre as partículas eliminando as diferenças de raio de curvatura, causando pequena densificação (RAHAMAN, 2003).

Quando os poros alcançam seu tamanho e forma de equilíbrio, porém ainda são interligados em uma cadeia porosa contínua, inicia-se o estágio intermediário, apresentando a maior taxa de densificação (RAHAMAN, 2003).

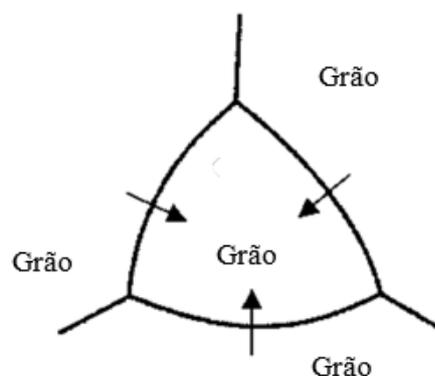
Por sua vez, o estágio final compreende a separação dos poros e o consequente isolamento dos mesmos, a partir do qual são propiciadas as modificações de microestrutura (RAHAMAN, 2003).

São exemplos de mudanças microestruturais: alterações no tamanho de grão, formação de partículas de segunda fase e formação de fase líquida, as quais são passíveis de controle no processo de queima.

O crescimento de grão em um material cerâmico puro, monofásico e totalmente densificado pode ocorrer de duas formas: i) a normal, com crescimento uniforme em todas as direções; ii) a anormal, com crescimento em direção preferencial excluindo o formato equiaxial (RAHAMAN, 2003).

Como demonstrado na figura 6, a força motriz do crescimento de grão é a redução da energia livre do sistema, por meio da diminuição da área específica total do contorno de grão. Valendo ressaltar que os átomos localizados no contorno possuem uma energia superficial específica maior que às do centro da estrutura (BOCH, 2007).

Figura 6 – Crescimento de grão para o centro de curvatura



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

Quanto ao crescimento anormal de grão, sua ocorrência é explicada pela diferença de mobilidade nas faces do grão, causada por variados fatores, como, por exemplo, a presença de aditivos.

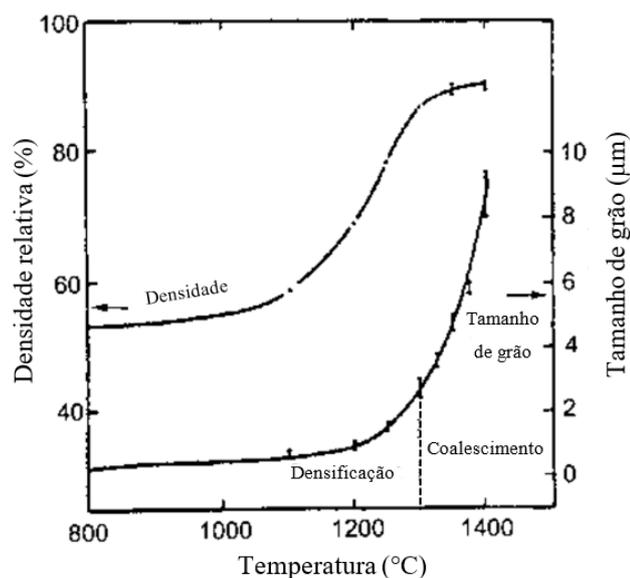
Cutler et al. (1957), ao analisarem a adição de óxido de magnésio ou titânia em alumina, constataram aumento da isotropia de mobilidade e crescimento entre as faces do grão devido à presença de MgO, como também o aumento da anisotropia causado pelo TiO<sub>2</sub>.

Há ainda outro fator gerador de crescimento anormal de grão que é a formação de fase líquida, com o molhamento parcial do grão, gerando anisotropia (RAHAMAN, 2003).

A anisotropia de mobilidade de certas faces do grão também pode ser gerada pela interação não uniforme entre o soluto e a matriz, pois a concentração de aditivo fica assimétrica dada a diferença do coeficiente de difusão, com conseqüente retardo da força motriz do crescimento em certos pontos (RAHAMAN, 2003).

Em razão do aumento de temperatura, ocorre o coalescimento de grãos e poros na estrutura, que acarretam, primeiramente, a densificação rápida com limitado crescimento de grão, seguida do rápido crescimento de grão com limitada densificação, como mostrado na figura 7 (RAHAMAN, 2003).

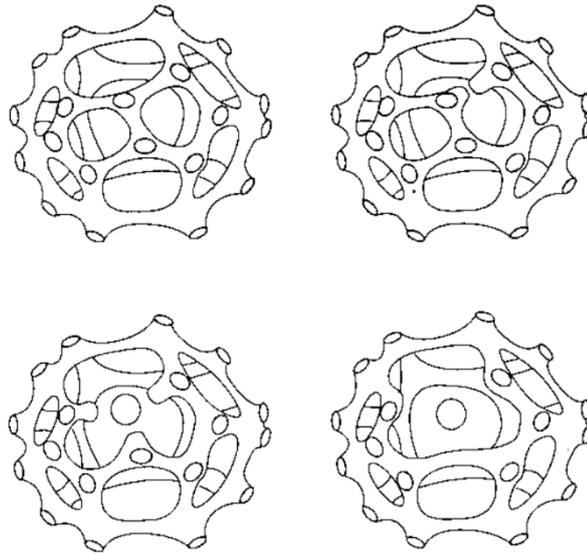
Figura 7 – Relação entre densidade e crescimento de grão com a variação da temperatura



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

O processo de coalescimento de poros em suas quatro etapas é demonstrado na figura 8, passando por uma rede interconectada, que colapsa e resulta no estabelecimento de poros isolados.

Figura 8 – Demonstração do coalescimento de poros durante a sinterização



Fonte: Rahaman (2003).

### 3.2 SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA

Usualmente, a sinterização por fase líquida é utilizada para aumentar a densificação e/ou acelerar o crescimento de grão, podendo ainda ocorrer de maneira indesejada durante o processamento.

A densificação tem sua velocidade aumentada através do rearranjo da partícula sólida e/ou aumento do coeficiente de difusão.

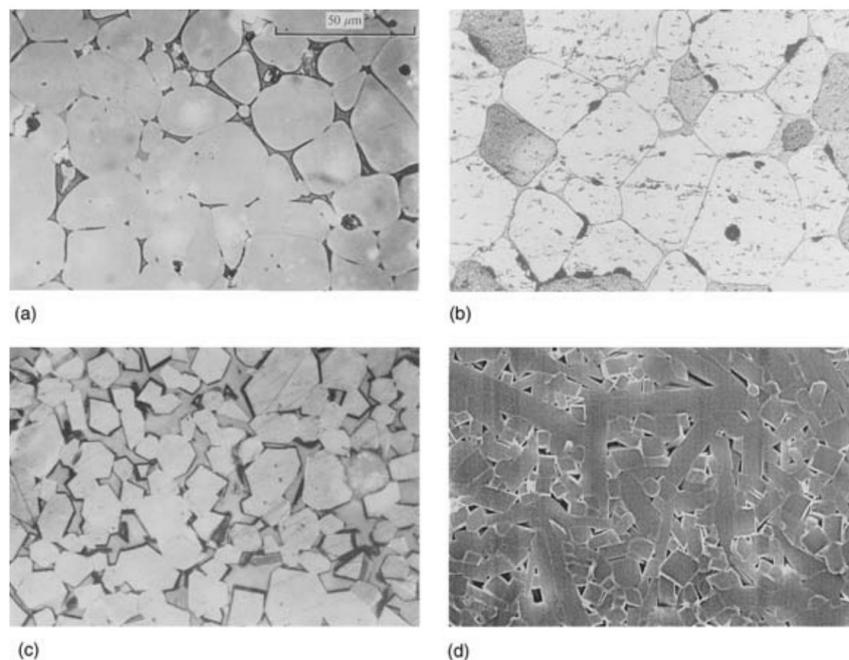
O aludido aumento do coeficiente de difusão pode ocorrer pela permeabilidade da fase líquida na estrutura, porém, como geralmente a taxa de resfriamento na solidificação desta fase é elevada e a torna amorfa, podendo diminuir certas propriedades, como por exemplo, resistência a flexão (RAHAMAN, 2003).

Uma forma de obtenção de sinterização por fase líquida se dá através do uso de aditivos na alumina, com controle da queima em temperatura do ponto eutético da mistura. Aditivos como  $\text{TiO}_2+\text{CaO}$  ou  $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$  são formadores de fase líquida e diminuem a temperatura de sinterização para, aproximadamente,  $1000^\circ\text{C}$ , porém, favorecem o crescimento anormal de grão (XUE; CHEN, 1991).

Para controlar a microestrutura mesmo com a fase líquida, é possível reduzir a temperatura de sinterização a fim de não fornecer energia para o crescimento anormal ou utilizar outro aditivo que diminua a anisotropia da mobilidade do grão, como por exemplo, óxido de magnésio (CUTLER et al., 1957).

Normalmente, a fase líquida forma uma fina camada de, aproximadamente, 1 a 5  $\mu\text{m}$  no contorno de grão, ocorrendo também penetração parcial na estrutura cristalina. Porém, o fator que dita como será a microestrutura deste material cerâmico é a isotropia das energias superficiais ou a ausência desta. A figura 9 apresenta essa alteração microestrutural de grãos equiaxiais com filme líquido intergranular (a) até grãos facetados dispersos na matriz (d) (RAHAMAN, 2003).

Figura 9 - (a) Grãos equiaxiais com líquido intergranular, (b) Grãos em contato devido baixo volume de fase líquida, (c) Grãos prismáticos devido elevado volume de fase líquida e anisotropia na mobilidade e (d) grãos facetados

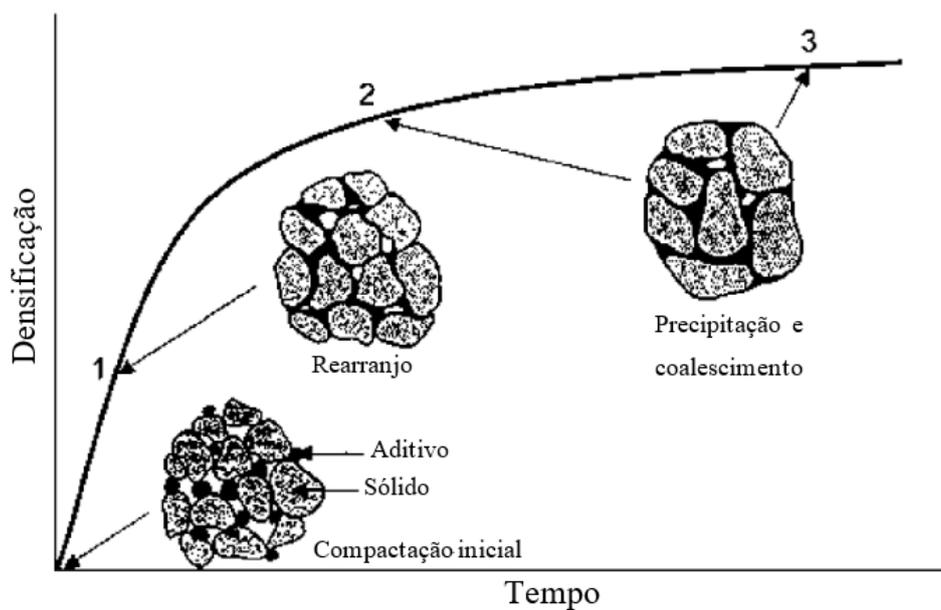


Fonte: Rahaman (2003).

Deve ser destacado que a interação química durante a sinterização por fase líquida não é o fator mandatório para reação, sendo o elemento controlador da taxa de sinterização e dos efeitos observados a energia interfacial entre as superfícies (BOCH, 2007).

A figura 10 mostra um sistema esquemático dos estágios dominantes na queima, tendo seu início na redistribuição do líquido e rearranjo das partículas ditado pela capilaridade, seguidos, da densificação e precipitação, finalizando com acomodação da porosidade residual no líquido.

Figura 10 - imagem esquemática da densificação pelo tempo, demonstrando as etapas da sinterização por fase líquida



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

### 3.3 ADIÇÃO NA SINTERIZAÇÃO

Para compreensão do estado da arte em relação ao uso de aditivos de sinterização na alumina, serão apresentados a seguir resultados e considerações de renomados trabalhos versando o tema.

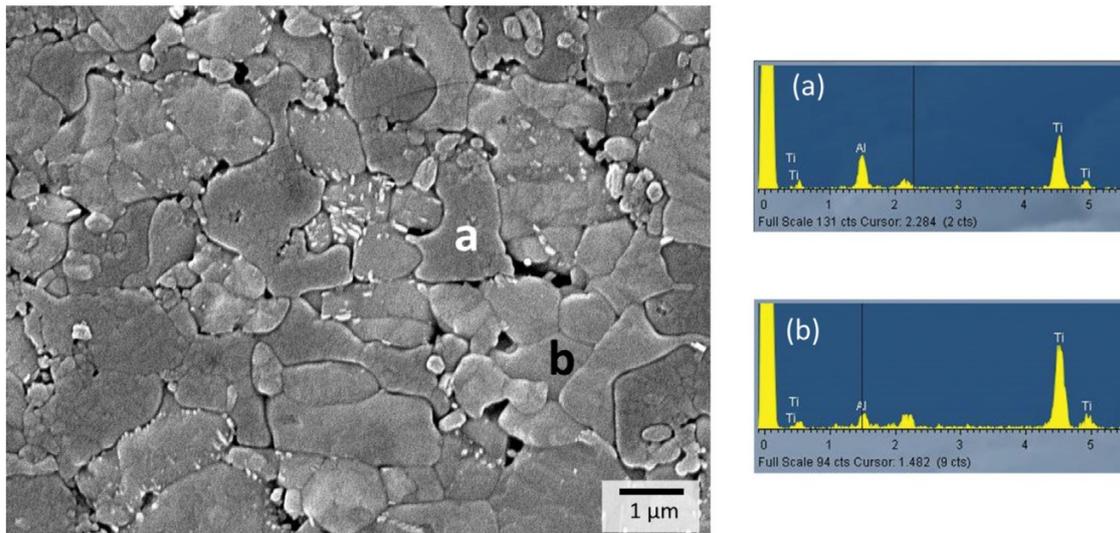
O modo como o aditivo é inserido na estrutura afeta diretamente a sinterização. Xue e Chen (1991) demonstraram que a adição por solução aquosa de  $Mg(NO_3)_2$  e solução etílica de  $Ti\{O(CH_2)_3CH_3\}_4$  são meios de garantir adequadas dispersão do aditivo e solubilidade da fase.

Estudos realizados por Song e Coble (1990), concluíram que o MgO diminui o crescimento de grão, entretanto sem alterar a molhabilidade dos outros aditivos, bem como constataram que os aditivos para formação de fase líquida (CaO,  $TiO_2$ , entre outros) podem ser encontrados nos contornos e dentro dos grãos, tanto os normais quanto os anormais.

Segundo Cutler et al. (1957), a composição de aditivos altera o tamanho de grão de forma mais acentuada com o aumento de temperatura, como também a ausência de vácuo durante a sinterização ocasiona volatilização de alguns aditivos, principalmente, do óxido de cobre.

Jha; Lebrun; Raj (2016), ao analisarem o sistema  $Al_2O_3-TiO_2$  individualmente, perceberam a formação de titanato de alumínio durante a sinterização, como demonstrado na figura 11, tendo encontrado alumina somente com elevado teor de óxido de titânio, concluindo, portanto, que os íons de  $Al^{3+}$  difundem pela estrutura  $Al_2O_3-TiO_2$  e formam  $Al_2TiO_5$ .

Figura 11 - Microestrutura de alumina aditivada com óxido de titânio. (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com alto teor de  $\text{TiO}_2$  e (b) titanato de alumínio



Fonte: Jha; Lebrun; Raj (2016).

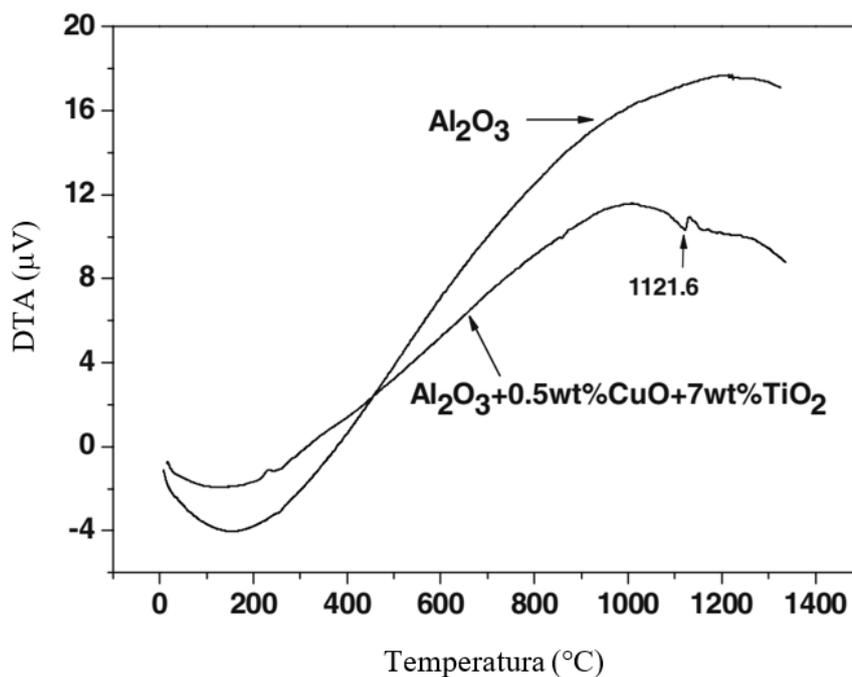
Zhang et al. (2007) estudaram os efeitos da adição de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  em alumina quando sinterizados ao ar entre 1240 e 1400°C por 4 horas. Eles observaram que na matriz constituída por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  com a fase secundária  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ , o aumento do teor de  $\text{CuO}$  reduz a concentração de  $\text{TiO}_2$  disperso na matriz, aumentando a concentração da fase secundária.

Diferentemente do estudos de Jha, Lebrun e Raj (2016), no caso do sistema triplo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$ ) analisado por Zhang et al. (2007), não houve formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , concluído-se que a adição de óxido de cobre previne a formação de titanato de alumínio.

Zhang et al. (2007) constataram o fenômeno denominado *overfiring* ao adicionar 7% em massa de  $\text{TiO}_2$  e 1 ou 1,5% em massa de  $\text{CuO}$ , acima de  $1350^\circ\text{C}$ , ocasionando queda na densidade do corpo sinterizado, devido ao crescimento anormal de grão em excesso, que pode ser observado na dilatometria ao perceber uma expansão após densificação. A presença desses dois aditivos não somente reduziu a temperatura de sinterização como também aumentou o crescimento de grão.

Na figura 12 é possível observar a Análise Térmica Diferencial (DTA) da alumina pura e da alumina aditivada com 0,5% em massa de  $\text{CuO}$  e 7% em massa de  $\text{TiO}_2$ . O pico endotérmico em  $1121,6^\circ\text{C}$  é dado pela fusão da fase  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ , assim Zhang et al. (2007) mostraram que esta redução da temperatura de sinterização é obtida por formação de fase líquida.

Figura 12 - DTA de alumina pura e aditivada com 0,5%wt de  $\text{CuO}$  e 7%wt de  $\text{TiO}_2$



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2007).

### 3.4 CONSOLIDAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

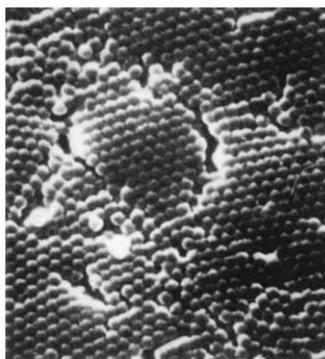
A consolidação do pó ou preparação da cerâmica verde pode ser realizada através de variados métodos, os quais devem assegurar apropriado empacotamento, homogeneidade estrutural ao material e adequada resistência mecânica à verde (RAHAMAN, 2003).

A gama de métodos é ampla, de simples e baratos, como colagem de barbotina e colagem de fita, a sofisticados que demandam maior investimento, como *gelcasting* e deposição eletroforética.

Além dos citados, há métodos que utilizam a deformação plástica do pó cerâmico e aditivos, como, por exemplo, extrusão e injeção, bem como, a prensagem que compacta o pó em molde rígido através da aplicação de pressão (RAHAMAN, 2003).

Em relação ao empacotamento a verde, uma abordagem inicial seria considerar partículas esféricas, de superfície totalmente lisa e em igual tamanho. Como pode ser observado na figura 13, em tal método o conjunto de particulado não atinge compactação completa e a porcentagem máxima de densificação independe do tamanho das partículas (RAHAMAN, 2003).

Figura 13 - Densificação parcial de esferas de tamanho único com demonstração dos vazios existentes na estrutura



Fonte: Rahaman (2003).

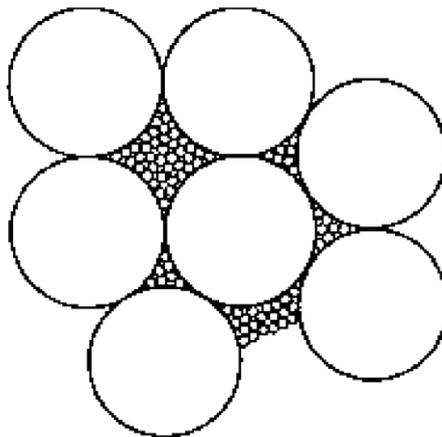
A abordagem inicial explanada acima é uma simplificação não adequada aos pós cerâmicos utilizados industrialmente por não serem estruturas esféricas, com superfícies totalmente lisas e de tamanhos únicos.

Em razão de não serem totalmente esféricos, os pós cerâmicos dificultam a compactação aleatória, entretanto, sua anisotropia favorece a densificação ordenada (RAHAMAN, 2003).

Já as asperezas superficiais geram atrito entre as partículas diminuindo a capacidade de compactação (RAHAMAN, 2003).

Por outro lado, no caso de distribuição de tamanho bimodal, como da alumina CL370, por exemplo, ocorre o empacotamento mais elevado devido a existência de partículas menores preenchendo os vazios entre as maiores, como demonstrado na figura 14 (RAHAMAN, 2003).

Figura 14 – Demonstração do preenchimento das esferas menores nos vazios existentes entre as maiores em um empacotamento de particulados bimodais



Fonte: Rahaman (2003).

Contudo, a maior parte de pós cerâmicos não apresentam distribuição bimodal, como a alumina CT3000SG, por exemplo, ainda assim, o empacotamento será maior, tanto quanto mais larga for a distribuição de tamanhos (RAHAMAN, 2003).

Para esses materiais é utilizada a equação de Andreasen como distribuição ótima de tamanho de partículas que se adequam ao descrito na equação 3. Onde W é fração em massa de partículas mais finas que um diâmetro D,  $D_L$  é o maior diâmetro na distribuição e n é uma constante empírica (RAHAMAN, 2003).

$$W = \left(\frac{D}{D_L}\right)^n \quad (3)$$

Andreasen assumiu que existem todos os tamanhos menores que  $D_L$ , porém, Dinger e Funk modificaram a equação para estabelecer um diâmetro mínimo finito ( $D_s$ ) para as partículas, como visto na equação 4.

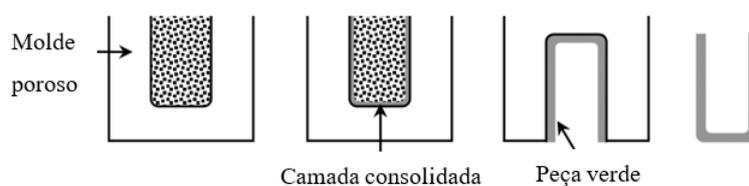
$$W = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n} \quad (4)$$

Além da caracterização da matéria prima acima abordada, o método de consolidação influencia sobremaneira as propriedades do corpo cerâmico à verde.

### 3.4.1 Colagem de barbotina ou *slip casting*

Sendo um dos possíveis métodos de consolidação, a colagem de barbotina ou *slip casting*, demonstrada na figura 15, é realizada pela retirada parcial do meio aquoso através das forças de capilaridades existentes em um molde poroso, geralmente feito de gesso.

Figura 15 – Representação da colagem de barbotina



Fonte: Adaptado de Boch (2007).

O referido processo consiste em verter a suspensão no molde poroso até formação da primeira camada sólida em contato direto com a parede do gesso, procedendo-se, em seguida, a retirada do excesso de suspensão formando uma peça oca ou, alternativamente, deixando a solidificação ocorrer por completo, quando pretendido um conjunto maciço.

Quanto à força de capilaridade, sua magnitude é de, aproximadamente, 0,1-0,2 MPa, gerando a mecânica de solidificação, sendo uma de suas dimensões estabelecida na equação 5, denominada lei de Darcy (RAHAMAN, 2003).

$$J = \frac{K \times (dp/dx)}{\eta_L} \quad (5)$$

Onde J é o fluxo do líquido, K é a permeabilidade do poro médio, dp/dx é o gradiente de pressão no líquido e  $\eta_L$  é a viscosidade do líquido.

Com a formação da primeira camada sólida, não é mais possível a análise da mecânica de solidificação somente em relação ao fluxo líquido, portanto, é necessária a utilização de uma relação parabólica entre a espessura da parede e o tempo, demonstrada na equação 6 (RAHAMAN, 2003).

$$L_c^2 = \frac{2 \times K_c \times p \times t}{\eta_L \times (V_c/V_s - 1)} \quad (6)$$

Onde  $L_c$  é a espessura da parede,  $K_c$  é a permeabilidade da suspensão, p é a diferença de pressão na suspensão pela sucção do molde, t é tempo,  $V_c$  é a fração volumétrica de sólidos no sólido formado e  $V_s$  fração volumétrica de sólidos na suspensão.

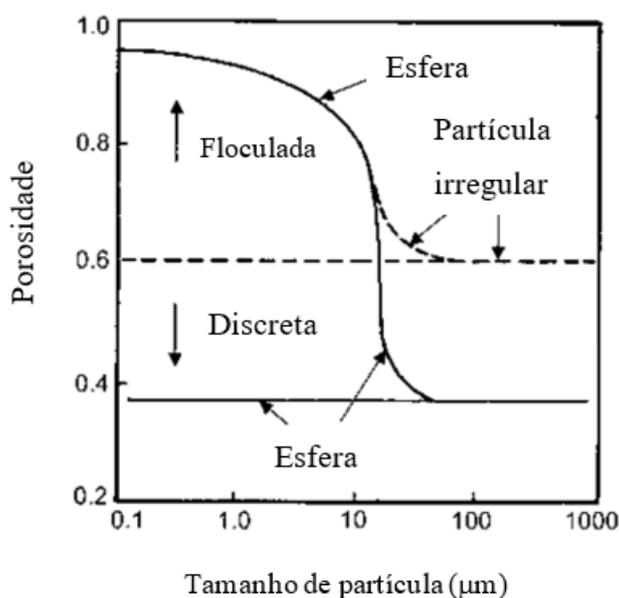
A partir da equação 6 é possível inferir que a taxa de crescimento da parede sólida diminui com o tempo, representando a redução da capacidade de sucção do molde poroso.

A taxa de consolidação é aumentada com a pressão de sucção do molde, como demonstrado na equação 6, por sua vez, esta pressão é menor tanto quanto maior for o raio médio dos poros do referido molde, o que resultaria na conclusão que quanto menor o raio, maior seria a taxa de consolidação. Entretanto, a permeabilidade do molde também tem que ser considerada e sua correlação com o raio médio é de proporcionalidade direta, portanto, implicando na necessidade de um raio ótimo para maximizar a taxa em questão (RAHAMAN, 2003).

Com relação à suspensão cerâmica, suas propriedades reológicas afetam significativamente a peça a ser produzida durante a colagem de barbotina. Portanto, o produto a ser formado apresentará elevada porosidade se utilizada solução floculada com aglomerados, ou, apresentará elevada densidade e homogeneidade microestrutural, quando utilizada solução dispersa, sem aglomerados e estável (RAHAMAN, 2003).

A figura 16 mostra os efeitos na porosidade causados pelo tamanho e geometria da partícula e pelas características reológicas da suspensão, constatando, dentre outras questões, a predominância das atrações coloidais até, aproximadamente, 10  $\mu\text{m}$ , com conseqüente interferência na densidade por suspensão floculada e, a partir deste tamanho, a densificação mais intensa das partículas esféricas comparadas com as irregulares.

Figura 16 - Gráfico esquemático que relaciona a porosidade com o tamanho da partícula, geometria da partícula e características da suspensão



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

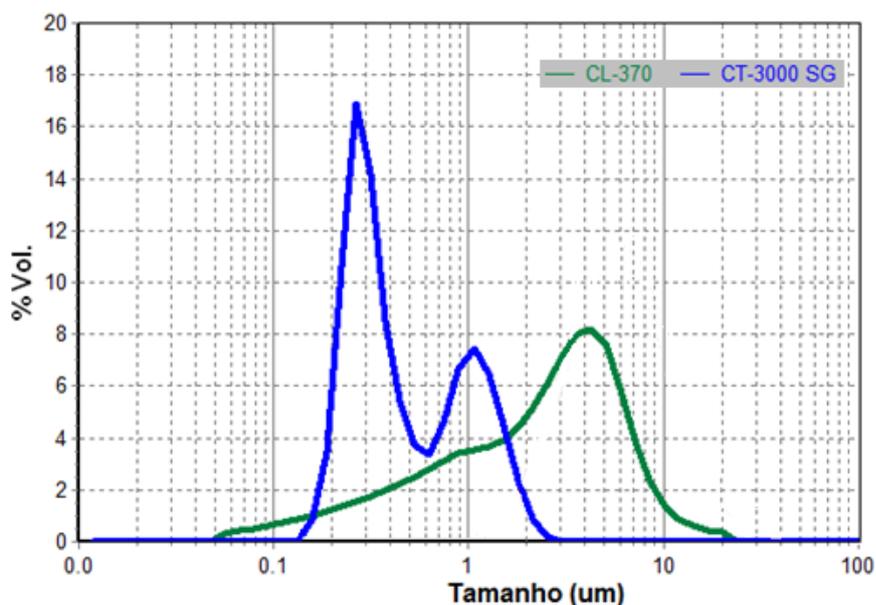
Por fim, vale mencionar que o processamento por colagem de barbotina pode apresentar alguns defeitos, sendo os mais recorrente: i) presença de bolhas de ar na suspensão, as quais, se carregadas para o molde, acarretam vazios na estrutura ii) fluxo preferencial pelas paredes do molde e sedimentação das partículas, ocasionando alinhamento da estrutura verde (RAHAMAN, 2003).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

No presente trabalho foram utilizados dois tipos de alumina, ambas fornecidas pela empresa *Almatis*, Alemanha: alumina CT3000SG (área superficial específica de 7,5 m<sup>2</sup>/g e D<sub>50</sub> = 0,5 µm) e alumina CL370 (área superficial específica de 3,0 m<sup>2</sup>/g e D<sub>50</sub> = 2,5 µm), cujas distribuições do tamanho de partícula podem ser observadas na figura 17. Ambas apresentam densidade teórica de 3,95 g/cm<sup>3</sup>.

Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas das aluminas CT3000SG e CL370 realizada no Microtrac Bluewave por difração a laser após ultrassom. Esta análise foi realizada em outro trabalho do grupo de pesquisa.



Fonte: Adaptado de Andrade (2020).

Os aditivos utilizados foram fornecidos pela *Sigma-Aldrich*: TiO<sub>2</sub> com tamanho de partícula menor que 100 nm e peso molecular de 79,78 g/mol; CuO com tamanho de partícula menor que 10 µm e peso molecular de 79,55 g/mol.

O dispersante utilizado foi o Acumer 9400 (Sal sódico do ácido poliacrílico) fornecido pela *Dow*.

## 4.2 METODOLOGIA

Para atender os objetivos deste trabalho, utilizou-se como aditivo uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  numa proporção de 4:1 em massa, respectivamente. Foram preparadas por colagem de barbotina amostras de alumina em formato de pastilhas cilíndricas com as adições de 3, 5 e 7% em massa. Foram preparadas também amostras referenciais de alumina sem adição (puras). Na tabela 1 são apresentadas as composições utilizadas.

Tabela 1 – Composição das pastilhas de alumina utilizadas nesse trabalho

Amostra	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2:\text{CuO}$ 4:1	
		$\text{TiO}_2$	$\text{CuO}$
CT3000SG pura	100%	0%	0%
CT3000SG + 3% <sub>aditivo</sub>	97%	2,4%	0,6%
CT3000SG + 5% <sub>aditivo</sub>	95%	4,0%	1,0%
CT3000SG + 7% <sub>aditivo</sub>	93%	5,6%	1,4%
CL370 pura	100%	0%	0%
CL370 + 3% <sub>aditivo</sub>	97%	2,4%	0,6%
CL370 + 5% <sub>aditivo</sub>	95%	4,0%	1,0%
CL370 + 7% <sub>aditivo</sub>	93%	5,6%	1,4%

Fonte: Autor.

As suspensões de alumina, cujas composições estão apresentadas na tabela 2, foram preparadas utilizando água destilada com concentração de 40% em massa de sólidos em suspensão, à temperatura ambiente e sob agitação mecânica no moinho de bolas por 24 horas. Com base de estudos anteriores do grupo de pesquisa, utilizou-se 1,5% e 0,21% em massa de dispersante para as aluminas CT3000SG e CL370, respectivamente.

Tabela 2 – Composição das suspensões utilizadas na colagem de barbotina

Amostra	$\text{H}_2\text{O}$ destilada (ml)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (g)	$\text{TiO}_2$ (g)	$\text{CuO}$ (g)	Acumer (g)
CT3000SG pura	48	126,4	0	0	1,869
CT3000SG 3%	48	123,3	3,050	0,762	1,906
CT3000SG 5%	48	121,1	5,101	1,275	1,191
CT3000SG 7%	48	119,0	7,166	1,791	1,919
CL370 pura	48	126,4	0	0	0,265
CL370 3%	48	123,3	3,050	0,762	0,267
CL370 5%	48	121,2	5,101	1,275	0,268
CL370 7%	48	119,0	7,166	1,791	0,269

Fonte: Autor.

Os aditivos foram inseridos na suspensão de alumina na forma de pó e, para garantir a homogeneidade, foi utilizado um agitador mecânico do tipo rotor-estator (Silverson L5M) por 5 minutos a 8000 rpm. Após a agitação, a suspensão foi deixada 5 minutos em repouso para retirar as bolhas e depois vertida em um molde de gesso, como visto na figura 18. As amostras ficaram 6 minutos e 50 segundos em contato com o molde antes de vertido o excesso de suspensão e foram deixadas para secagem por 8 horas.

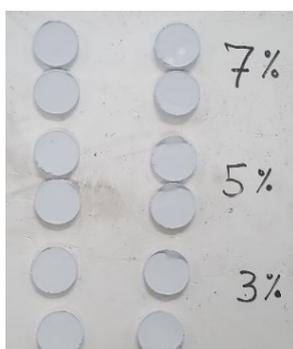
Figura 18 - Produção das amostras por colagem de barbotina em molde de gesso



Fonte: Autor.

Foram produzidas 32 pastilhas em dois pares de amostras de cada composição, como visto na figura 19, sendo uma pastilha sem queimar destinada para o ensaio de dilatométrica e as demais, após queima, para continuidade da caracterização, isto é, medição de densidade pelo método de Arquimedes e macrografia. Vale ressaltar que a dilatométrica utiliza uma pequena parcela da pastilha a verde.

Figura 19 – Amostras produzidas por colagem de barbotina e as respectivas porcentagens de aditivo



Fonte: Autor.

A sinterização das amostras foi realizada a 1350°C (de acordo com o determinado pela dilatometria) com patamar de 1 hora, taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento natural no forno (Fortlab, MEV-1700 V/E). Em seguida, mediu-se a massa seca das amostras, para então, serem submersas em água por 24 horas sob vácuo, para medições da massa com os poros saturados e da massa submersa. Como demonstrado na tabela 3, com essas medidas foi possível realizar a determinação das densidades volumétrica e aparente, bem como, da porosidade aparente pelo método de Arquimedes.

Tabela 3 - Método de cálculo por Arquimedes

<b>Termo</b>	<b>Símbolo</b>
Massa seca	Se
Massa saturada	Sa
Massa submersa	Su
<b>Propriedade</b>	<b>Equação</b>
Densidade volumétrica	$Se/(Sa-Su)$
Densidade aparente	$Se/(Se-Su)$
Porosidade aparente	$(Sa-Se)/(Sa-Su)$

Fonte: Autor.

A análise macrográfica foi realizada utilizando um estereoscópio (Zeiss stemi 2000-c) e sem preparo superficial da amostra.

A dilatometria (Setaran, DIL – 1600) foi realizada em atmosfera não controlada, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1400°C, mantido neste patamar por 10 minutos, seguido de resfriamento sem controle.

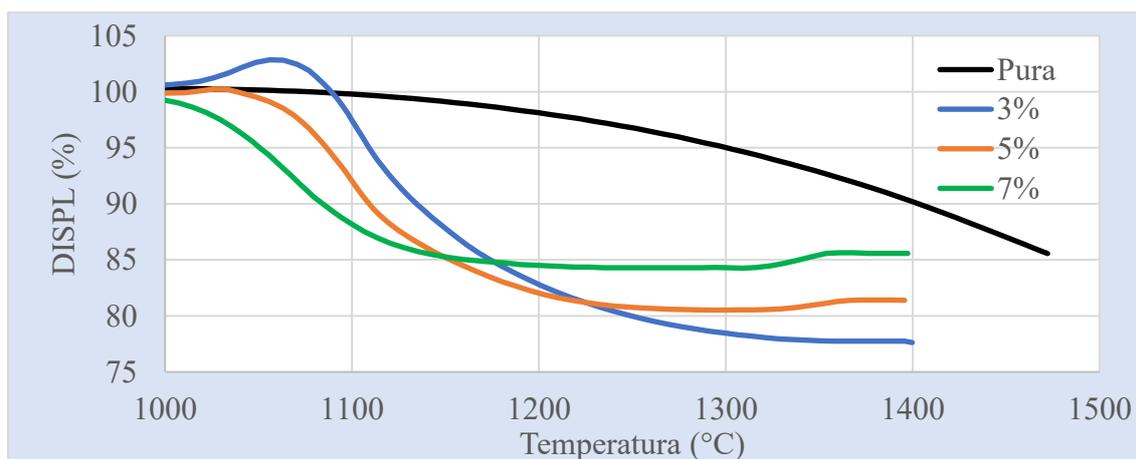
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados nas amostras estudadas.

### 5.1 DILATOMETRIA

Na figura 20 são apresentadas as curvas obtidas no ensaio de dilatométrica da CT3000SG, onde pode-se observar que as amostras aditivadas apresentaram contração a aproximadamente 1300°C, provavelmente ocasionado pelo processo de densificação e finalização da sinterização. Por outro lado, a amostra sem aditivo, apresentou uma contração mais significativa somente a 1450°C, sugerindo que a amostra não densificou completamente. A maior densificação foi observada na amostra com 3% de aditivo, com aproximadamente 22% de contração. Após 1300°C as amostras de 5 e 7% apresentaram uma expansão justificada pelo denominado *overfiring* que gera o crescimento anormal de grão.

Figura 20 – Dilatometria das amostras de alumina CT3000SG pura e com as respectivas proporções de aditivo.



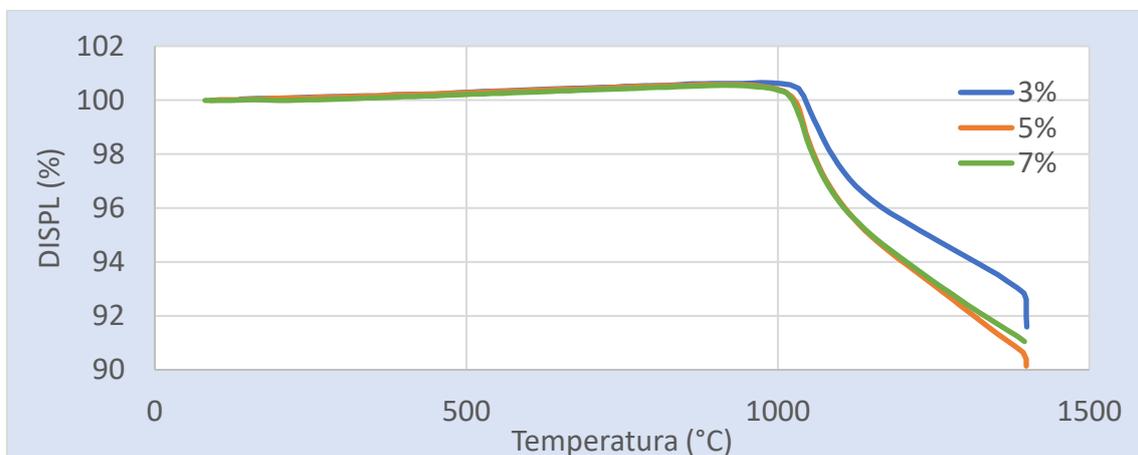
Fonte: Autor.

Caso seja desejada maior compactação das amostras aditivadas, deve-se evitar o fenômeno de *overfiring*, não fornecendo energia em excesso para o sistema, por meio do controle da temperatura e/ou do tempo de sinterização.

Todas as amostras de CT3000SG com adição de aditivo apresentaram uma expansão que antecede à densificação, tendo sido mais intensa quanto menor o teor de aditivo. Esta expansão ocorre provavelmente devido à formação de fase intermediária no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CuO}$ , provavelmente  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ .

Como visto na figura 21, as amostras de CL370 densificaram e sinterizaram em, aproximadamente,  $1350^\circ\text{C}$ , com 5% sendo o teor mais efetivo, contraindo em torno de 9 pontos percentuais. Observou-se uma expansão linear durante o aquecimento, justificada pela dilatação térmica. A densificação menor que a CT3000SG ocorre devido ao fato de possuir uma distribuição de tamanho de partículas bimodal e, conseqüentemente, já apresentar uma densidade a verde elevada, diminuindo a compactação durante a sinterização.

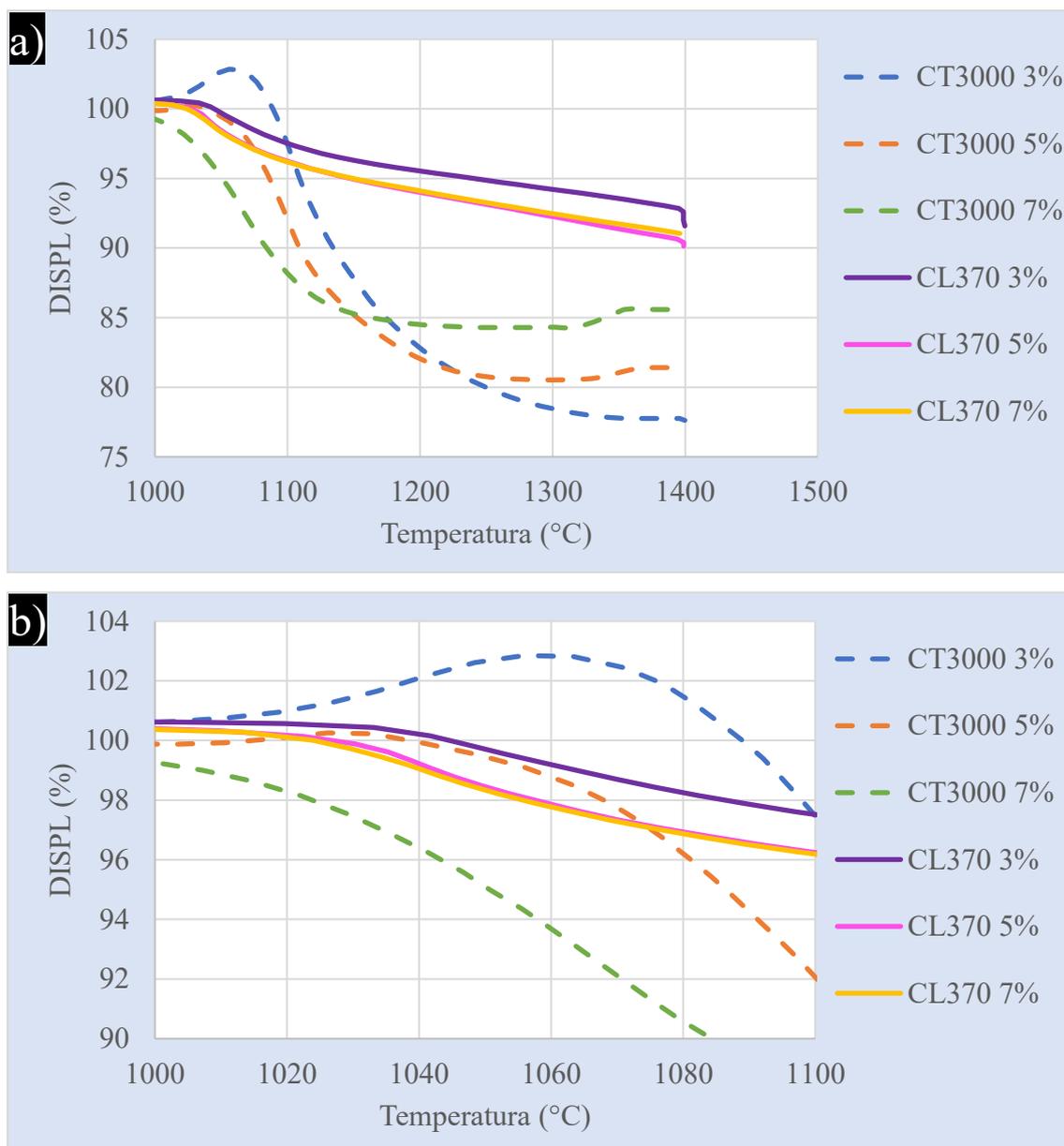
Figura 21 - Dilatometria das amostras de alumina CL370 com as respectivas proporções de aditivo.



Fonte: Autor.

Como observado na figura 22, ao comparar as curvas de dilatométrica das duas amostras de alumina, observou-se que as preparadas com CT3000SG apresentaram expansão que antecede à contração de sinterização. Por outro lado, aquelas preparadas com CL370 não apresentaram a curva característica associada à expansão, possivelmente, devido sua menor interação com o óxido, em razão da menor área superficial.

Figura 22 - Comparação entre as curvas de dilatométrica de todas as amostras ensaiadas: a) análise geral b) foco na expansão antes do início da densificação



Fonte: Autor.

Em relação à sinterização do sistema, percebe-se que, utilizando o sistema de aditivos proposto, é possível variar a concentração para obtenção de diferentes temperaturas de queima e/ou diferentes contrações.

Portanto, uma alternativa no processamento de sistemas que demandem temperatura de sinterização específica, como o caso de MGF, pode ser aplicada a referida variação dos aditivos a fim de sinterizar o conjunto com controle de porosidade.

Li et al. (2017) apresentaram resultados semelhantes aos constantes neste trabalho, utilizando o mesmo conjunto de aditivos em iguais proporções e com sinterizações de 900 a 1600°C, entretanto, em alumina de tamanho de partícula da ordem de  $D_{50} = 50 \mu\text{m}$ .

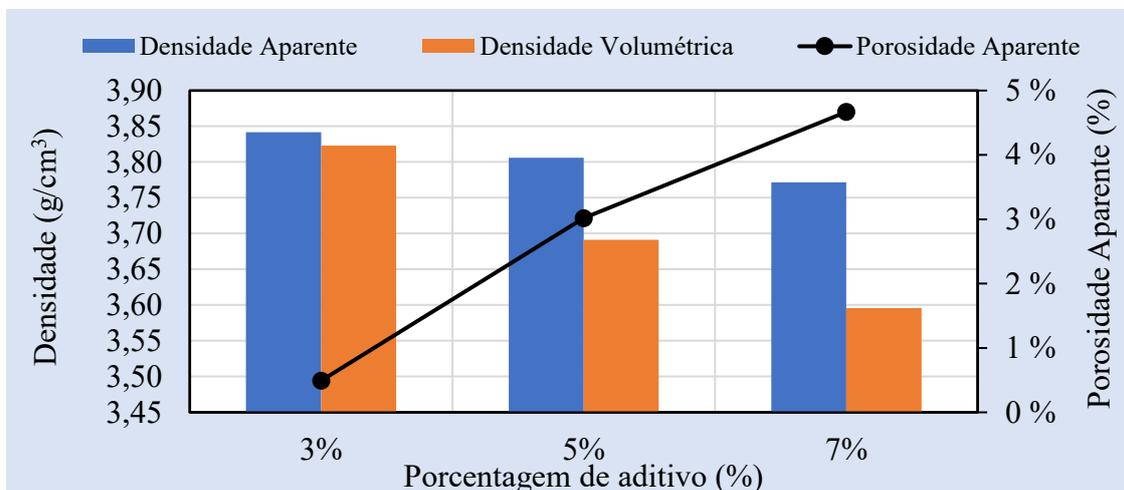
## 5.2 DENSIDADE

Para melhor compreensão da densificação das amostras após a sinterização, foram determinadas as densidades aparente e volumétrica, tanto quanto a porosidade aparente.

Os resultados da CT3000SG, apresentados na figura 23, mostraram que a amostra com adição de 3% atingiu o valor de  $3,823 \text{ g/cm}^3$  (97% da densidade teórica da alumina pura), o mais alto de densidade volumétrica. Já as amostras aditivadas com 5 e 7%, apresentaram valores de  $3,691 \text{ g/cm}^3$  (93% da densidade teórica) e  $3,596 \text{ g/cm}^3$  (91% da densidade teórica), respectivamente.

O eventual fenômeno *overfiring* causaria crescimento anormal de grão e, possivelmente, elevação da concentração de poros internos, o que justificaria o aumento da porosidade aparente e a diferença entre as densidades constatadas nos teores de 5 e 7%.

Figura 23 - Análise da densidade e porosidade das amostras de alumina CT3000SG sinterizadas



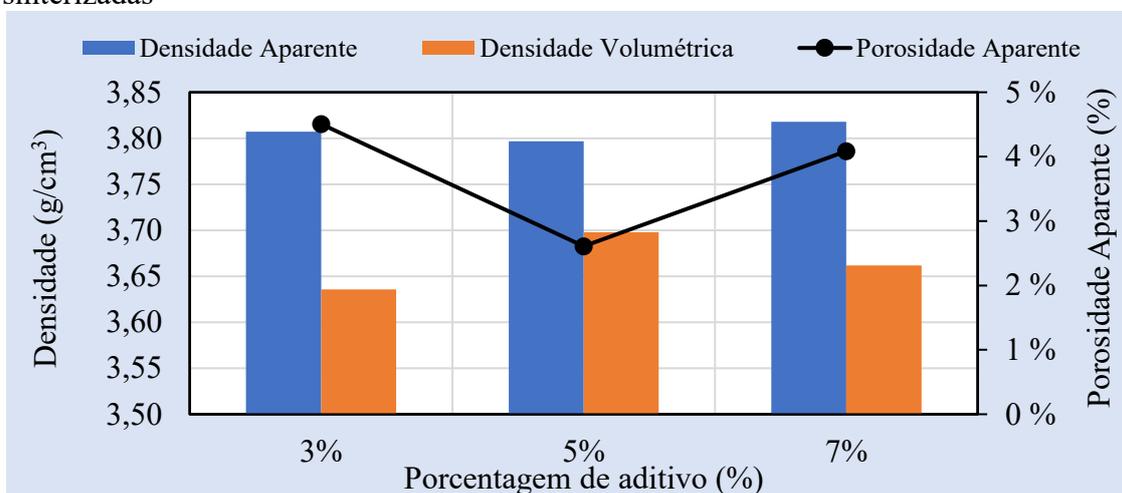
Fonte: Autor.

Os resultados da CL370, apresentados na figura 24, indicam que a amostra com adição de 5% atingiu o valor de  $3,698 \text{ g/cm}^3$  (94% da densidade teórica da alumina pura), o mais alto de densidade volumétrica. No caso das amostras aditivadas com 3 e 7%, foram apresentados os valores de  $3,636 \text{ g/cm}^3$  (92% da densidade teórica) e  $3,662 \text{ g/cm}^3$  (93% da densidade teórica), respectivamente.

Ainda que não tenha ocorrido o fenômeno de *overfiring*, como constatado na figura 21, houve elevada concentração de poros internos nas amostras de CL370, o que justifica a diferença entre a densidade volumétrica e a aparente demonstrada na figura 24. Tal fato sugere que o método de adição utilizado não favorece a interação dos aditivos com a matriz.

Diferentemente do ocorrido com as amostras produzidas com CT3000SG, as de CL370 não apresentaram relação monotônica entre o teor de aditivo e os valores de densidade e de porosidade. Ao contrário, o melhor resultado foi obtido com o teor intermediário de 5% de aditivo, atingindo 2,6% de porosidade aparente.

Figura 24 - Análise da densidade e porosidade das amostras de alumina CL370 sinterizadas



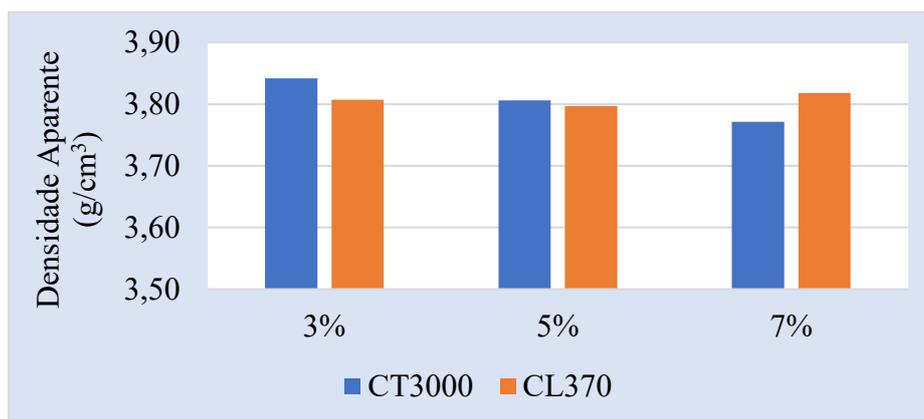
Fonte: Autor.

Quando comparados à densidade teórica, os resultados aqui apresentados de densidade aparente da porcentagem ótima de aditivo (maior densificação) de 97% para CT3000SG e 96% para CL370 são coerentes com os valores de densidade aparente (98%) para a concentração de 5% do mesmo sistema de aditivos, constantes no trabalho de Li et al. (2017).

Quando observada isoladamente a densidade aparente das amostras (figura 25), os resultados são semelhantes entre as aluminas e entre os teores de aditivos, por outro lado, a análise da densidade volumétrica (figura 26) apresenta diferença entre as aluminas no teor de 3%, não constatada nos de 5 e 7% devido à provável ocorrência do *overfiring*.

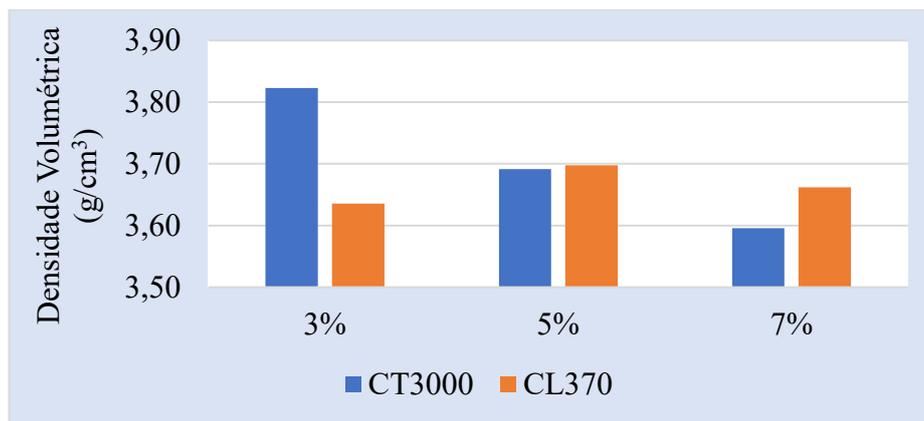
Essa diferença na densidade volumétrica no teor de 3%, corresponde à maior quantidade de poros na estrutura da CL370, como demonstrado na figura 27.

Figura 25 – Densidade aparente de todas as amostras estudadas



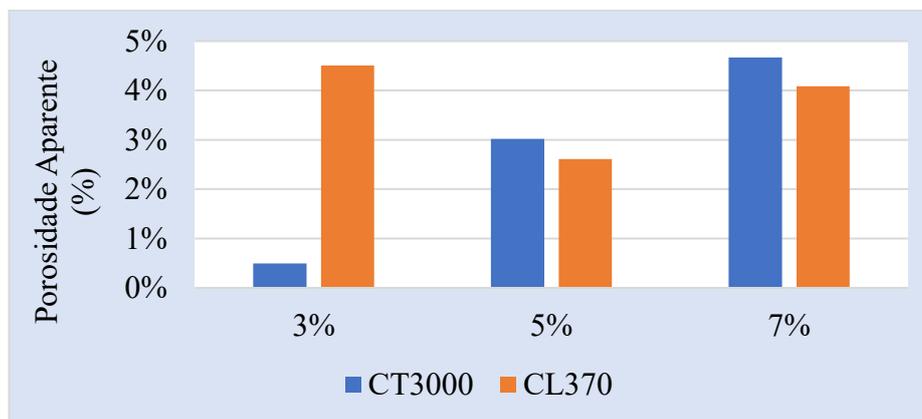
Fonte: Autor.

Figura 26 - Densidade volumétrica de todas as amostras estudadas



Fonte: Autor.

Figura 27 – Porosidade aparente de todas as amostras estudadas

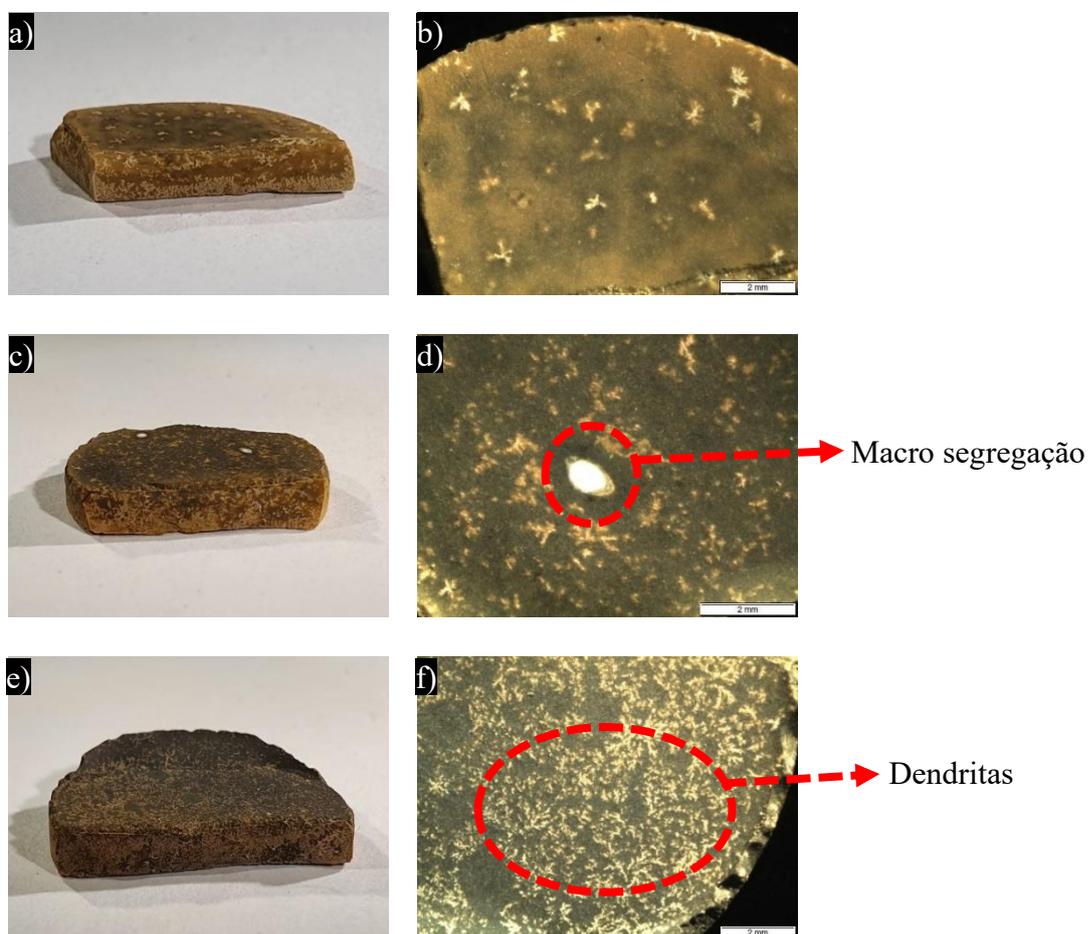


Fonte: Autor.

### 5.3 MACROGRAFIA

Nas macrografias das amostras de CT3000SG apresentadas na figura 28, são constatadas a formação de fase líquida devido ao crescimento dendrítico e a presença de macro segregação (pontos brancos). O maior escurecimento notado é, provavelmente, em razão da presença de algum teor de óxido residual.

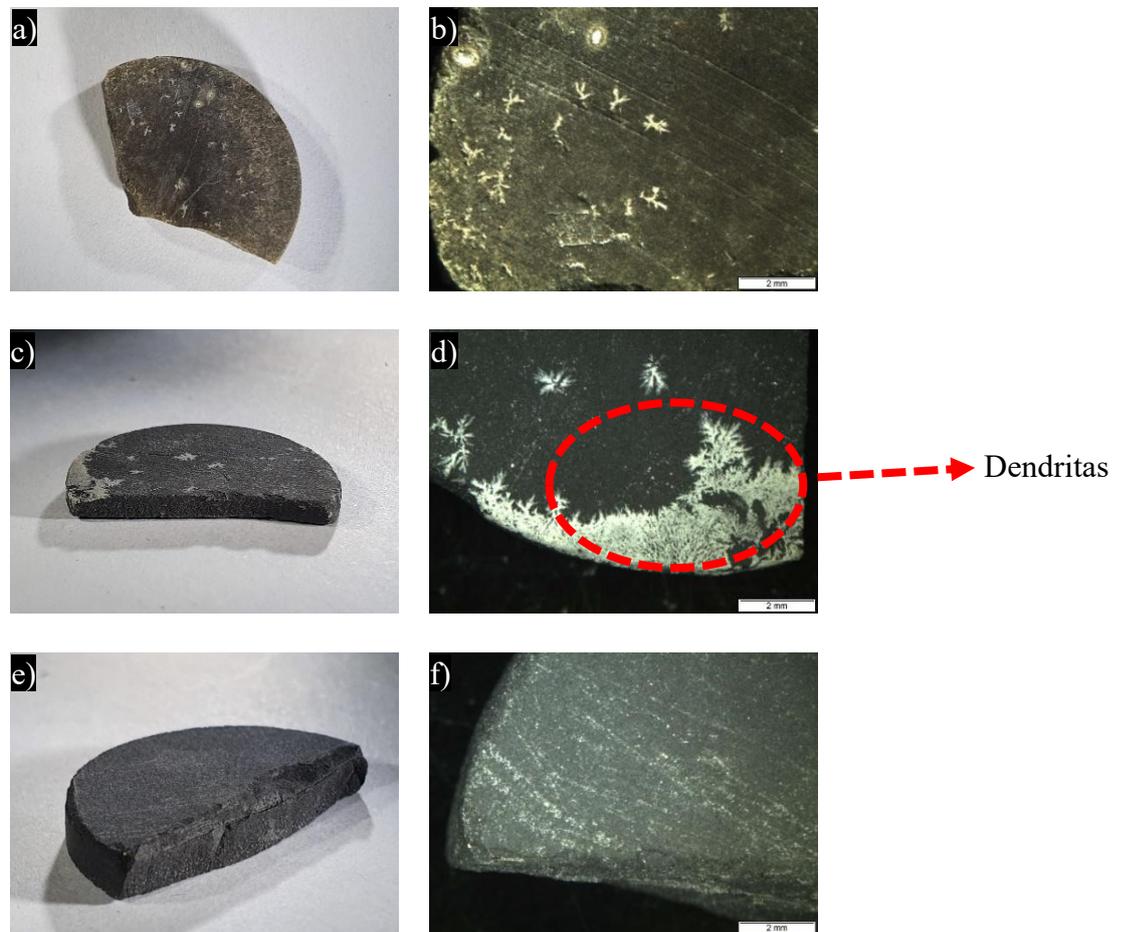
Figura 28 - Análise macrográfica das amostras de CT3000SG. Sendo a) amostra com 3%; b) amostra com 3% e 25x de aumento; c) amostra com 5%; d) amostra com 5% e 60x de aumento; e) amostra com 7%; f) amostra com 7% e 25x de aumento



Fonte: Autor.

No caso das macrografias das amostras de CL370 apresentadas na figura 29, também é constatada a formação de fase líquida devido ao crescimento dendrítico entretanto não foi observada a macro segregação (pontos brancos). A coloração mais escura pode ser atribuída ao tamanho médio de partícula que, devido menor interação com os aditivos, pode ter ocasionado a formação de teor mais elevado de óxido residual.

Figura 29 - Análise macrográfica das amostras de CL370. Sendo a) amostra com 3%; b) amostra com 3% e 25x de aumento; c) amostra com 5%; d) amostra com 5% e 25x de aumento; e) amostra com 7%; f) amostra com 7% e 25x de aumento



Fonte: Autor.

A presença de óxido residual e macro segregação em todas as amostras sugere que a adição de forma mecânica, isto é, inserção do pó na suspensão, não foi suficiente para produzir adequada dispersão dos aditivos. Tal fato pode ser evitado ao aditivar a matriz de forma iônica, como realizado por Xue, Chen (1991), que não relataram a presença de óxidos residuais e/ou macro segregação no referido método de adição.

Além disso, como sabido, a colagem de barbotina orienta a estrutura do material devido ao fluxo de retirada da água, podendo alterar os efeitos dos aditivos durante a sinterização. Portanto, é interessante que, em estudos futuros, outros métodos de conformação sejam considerados.

Vale destacar que todos os resultados apresentados decorrem da cinética de reação entre os aditivos de sinterização e a superfície das partículas de alumina aplicados no ciclo de queima empregado. Logo, alterações neste ciclo (tempo e/ou temperatura) produzirão diferentes resultados.

Os resultados do presente trabalho indicam que a adição do conjunto de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  na proporção aplicada é um potencial aditivo de controle da temperatura de sinterização da alumina, podendo trazer consideráveis benefícios em processos que sejam desejadas diferentes temperaturas de queima ou diferentes densificações.

No estudo que desenvolveu uma metodologia para obter materiais com gradação contínua de funcionalidade e consolidação por *gelcasting*, utilizando alumina e aço inoxidável particulado, Andrade (2020) também adicionou o sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  na alumina, por conta das diferentes temperaturas de sinterização dos materiais.

Para uso efetivo desse tipo de tecnologia é importante estudo aprofundado sobre: i) o sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  e suas variações de proporções entre os óxidos e/ou seus diferentes teores de adição; ii) as fases formadas durante a sinterização e após a queima; iii) diferentes métodos de adição e a influência na microestrutura; iv) a possibilidade da utilização de outros aditivos para controle da microestrutura, tais como  $\text{MgO}$  voltado ao controle do crescimento de grão, como estudado por Cutler et al (1957) e Xue e Chen (1991); v) o efeito da adição do sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  nas propriedades mecânicas do material cerâmico.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou o efeito da adição de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  em uma proporção de 4:1 em massa, na temperatura de sinterização da alumina. Essa análise foi realizada em dois tipos de alumina, aditivadas em teores de 3, 5 e 7% da referida mistura.

O sistema de aditivo utilizado levou à redução da temperatura de sinterização da alumina CT3000SG e CL370 para temperaturas próximas a  $1300^\circ\text{C}$  e  $1350^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para a primeira alumina, obteve-se 97% da densidade teórica com teor de 3% de aditivo, enquanto para CL370, 94% com 5% do aditivo. O material, após a queima, apresentou macro segregação, presença de dendritas e, devido óxido residual, coloração escura.

Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que o sistema de aditivo adotado,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  em uma proporção de 4:1 em massa, é uma possível alternativa para controle da temperatura de sinterização e/ou controle da densificação durante a queima, sendo vantajoso para aplicações industriais ou acadêmicas, como, por exemplo, a utilização em materiais com gradiente de funcionalidade (MGF).

## 7. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, J. **Desenvolvimento de uma metodologia de processamento para obtenção de materiais com variação contínua de funcionalidade**. 2020. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Universitário Fei, São Bernardo do Campo, 2020.
- BOCH, P. **Ceramic Materials: process, properties and applications**. London: Iste, 2007. 573 p.
- CUTLER, I.B; BRADSHAW, C.; CHRISTENSEN, C.J; HYATT, E.P. Sintering of Alumina at Temperatures of 1400oC. and Below. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 40, n. 4, p. 134-139, abr. 1957. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12589.x>.
- JHA, S.K.; LEBRUN, J.M.; RAJ, R. Phase transformation in the alumina–titania system during flash sintering experiments. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 36, n. 3, p. 733-739, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.006>.
- LI, H; XIUAN, X; MA, J; HUA, K; SHUI, A. Low-temperature sintering of coarse alumina powder compact with sufficient mechanical strength. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 6, p. 5108-5114, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.024>.
- MACÉA CERÂMICA TÉCNICA. Cerâmica industrial para aplicações térmicas. **Macéa**, 09 Maio 2016. Disponível em: <<https://www.macea.com.br/noticias/ceramica-industrial-para-aplicacoes-termicas-alumina>>. Acesso em: 16 Março 2020.
- RAHAMAN, N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. Nova Iorque: Crc Press, 2003. 875 p.
- SATHIYAKUMAR, M; GNANAM, F. Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> additives on density, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Ceramics International**, [s.l.], v. 28, n. 2, p. 195-200, jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0272-8842\(01\)00077-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0272-8842(01)00077-3).
- SONG, H; COBLE, R. L. Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 73, n. 7, p. 2086-2090, jul. 1990. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05272.x>.
- XUE, L.A; CHEN, I. Low-Temperature Sintering of Alumina with Liquid-Forming Additives. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 74, n. 8, p. 2011-2013, ago. 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x>.
- ZHANG, Q; YANG, H; ZOU, J; SUN, H. Sintering and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics doped by TiO<sub>2</sub> and CuO. **Journal Of Electroceramics**, [s.l.], v. 18, n. 3-4, p. 225-229, 23 fev. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9028-3>.