

# Sinterização ou Queima dos Materiais Cerâmicos

Prof. Eduardo Bellini Ferreira  
SMM0194 - Engenharia e Ciência dos Materiais 2

# Queima

---

- Nesse estágio da fabricação, o corpo à verde é aquecido para produzir a microestrutura desejada.
- As mudanças que ocorrem podem ser muito complexas, dependendo da complexidade dos materiais iniciais.

# Queima

---

- Em geral, o termo **“queima”** é utilizado para se referir ao estágio à quente do processo de fabricação de cerâmicas de composições muito complexas, como é o caso das cerâmicas tradicionais baseadas em argilas.
- Nos casos menos complexos, o termo **“sinterização”** é mais utilizado. Esse último caso tem sido acompanhado teoricamente com grande sucesso, permitindo acúmulo de grande conhecimento.

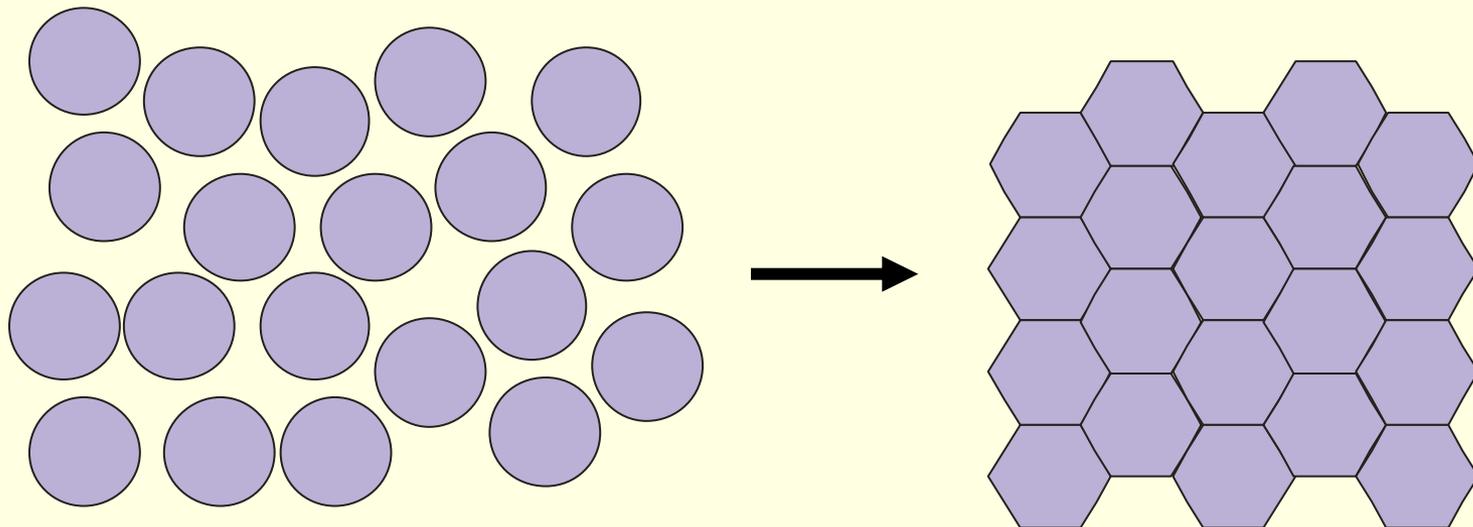
# Queima

---

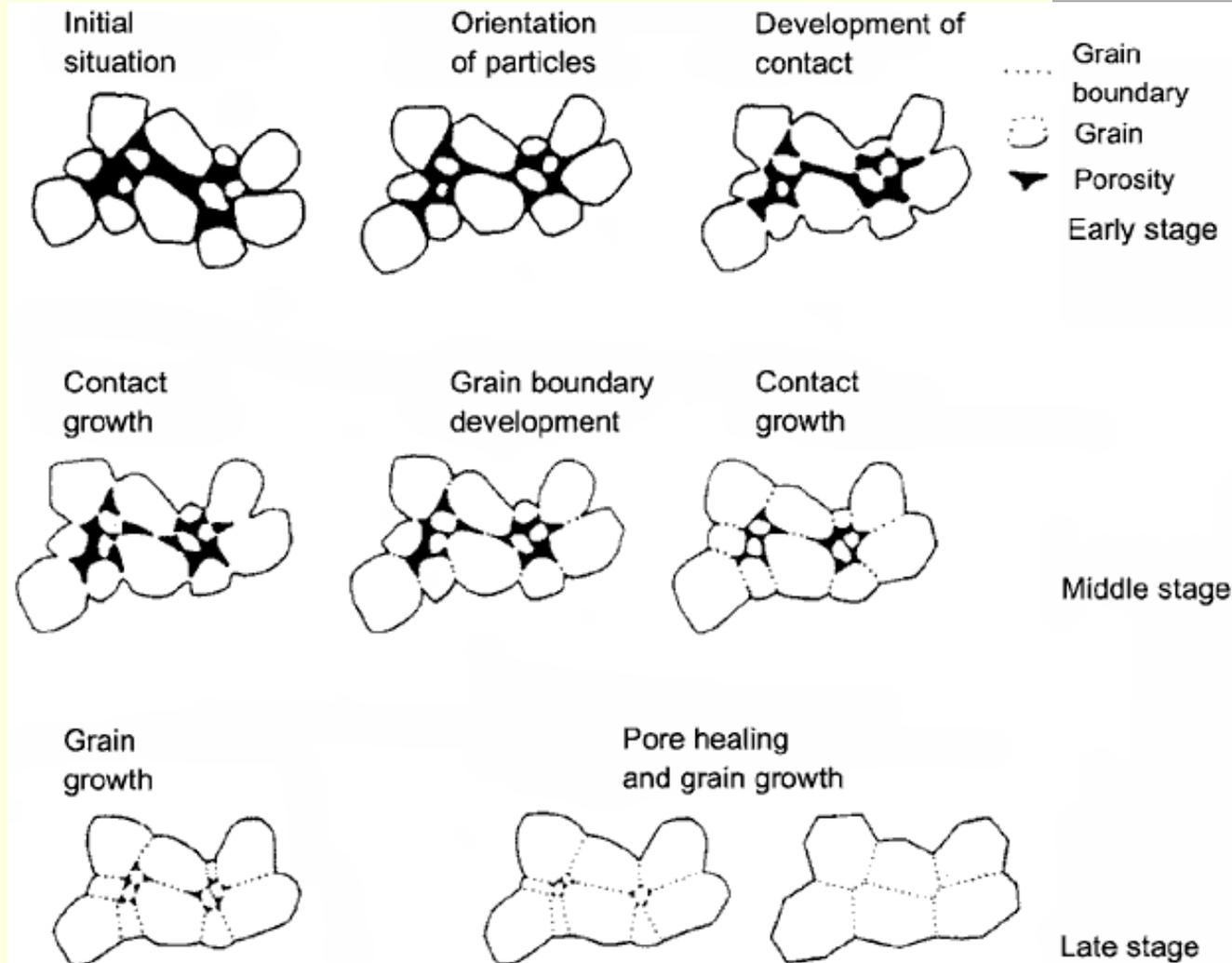
- No caso mais simples, uma substância pura, de uma única fase, é aquecida à aproximadamente 0,5-0,75 da temperatura de fusão para sinterizar.
- Ex.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aquecido à 1400-1650°C ( $T_f = 2073^\circ\text{C}$ ).
- Mesmo sendo o caso mais simples, vários processos podem ocorrer simultaneamente e a interação entre eles pode ser muito complexa.
- No caso da **sinterização no estado sólido**, o pó **não funde!** Os processos de união das partículas e redução de porosidade ocorrem por difusão de átomos no estado sólido.

# Sinterização no estado sólido

- Na ausência de um líquido, dizemos que a sinterização ocorre no estado sólido, por diferentes mecanismos de transporte de material.



# Sinterização no estado sólido



# Sinterização no estado sólido

---

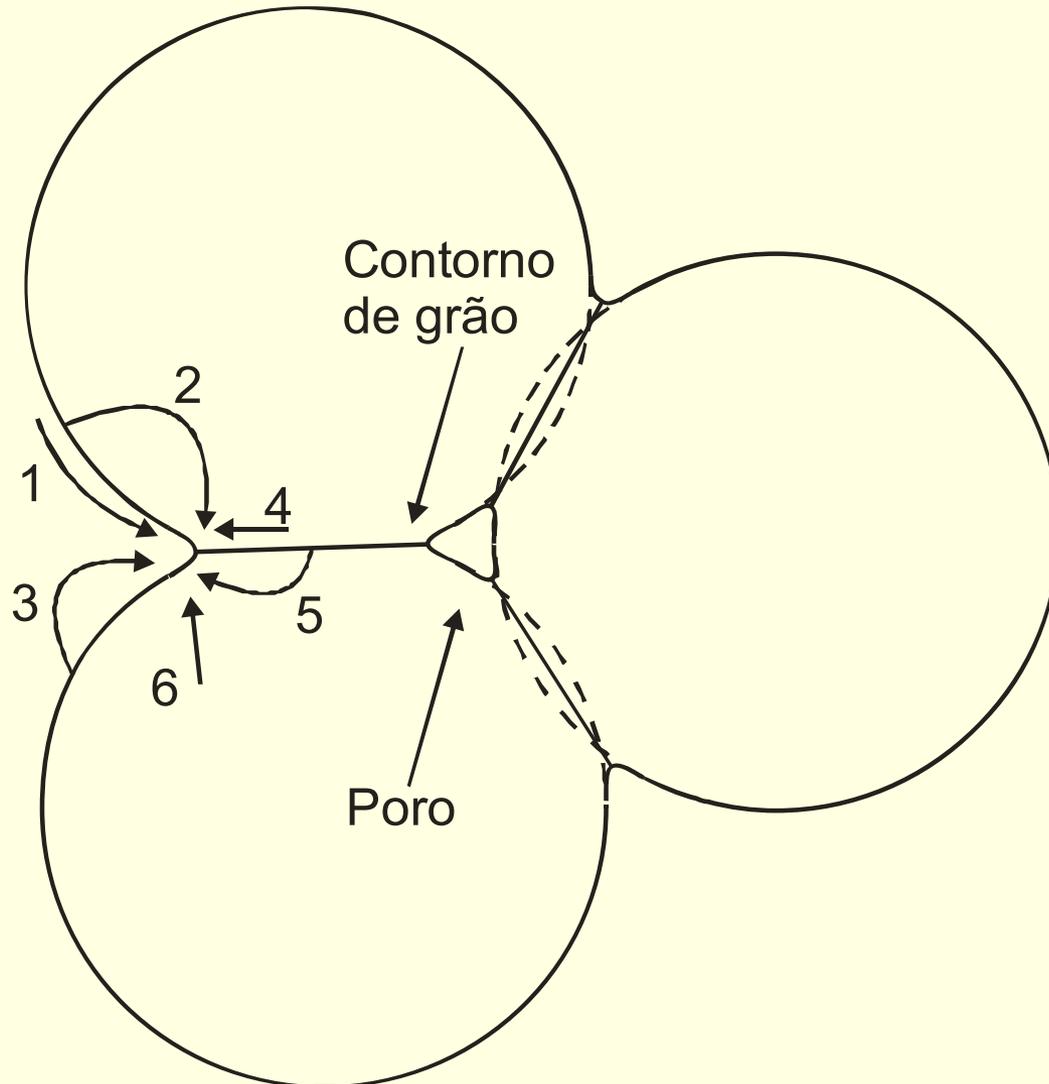
- A **força motriz** para sinterização é a redução da energia de superfície no compacto de partículas.
- A redução de energia ocorre através de processos que envolvem difusão atômica, que levam a dois fenômenos diferentes:
  - **Densificação**: transporte de materiais para dentro dos poros e conseqüente diminuição do seu tamanho, podendo ocorrer até a total eliminação desses poros
  - **Crescimento de grãos ou poros** (*coarsening*), rearranjo de matéria na superfície dos poros, causando arredondamento, sem densificação.

# Sinterização no estado sólido

---

- As mudanças que ocorrem durante o processo de queima são relacionadas a
  - 1) mudanças no tamanho, número e formato dos grãos;
  - 2) mudanças no tamanho, número e formato dos poros, diminuindo a porosidade.
  - <https://www.youtube.com/watch?v=ah1Q6yqTdpA>
- Também podem ocorrer decomposição das matérias-primas, reações químicas, transformações polimórficas, etc.

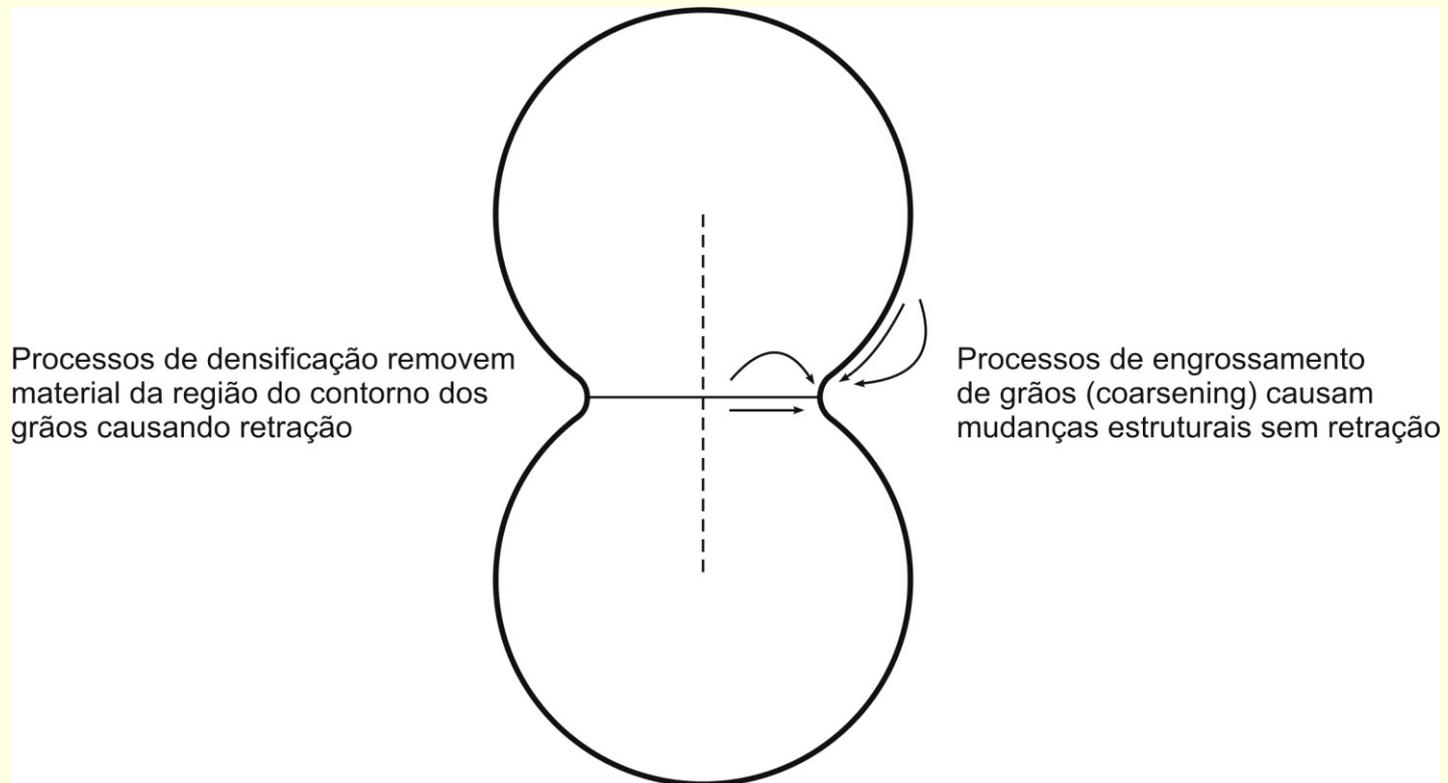
# Mecanismos de sinterização no estado sólido



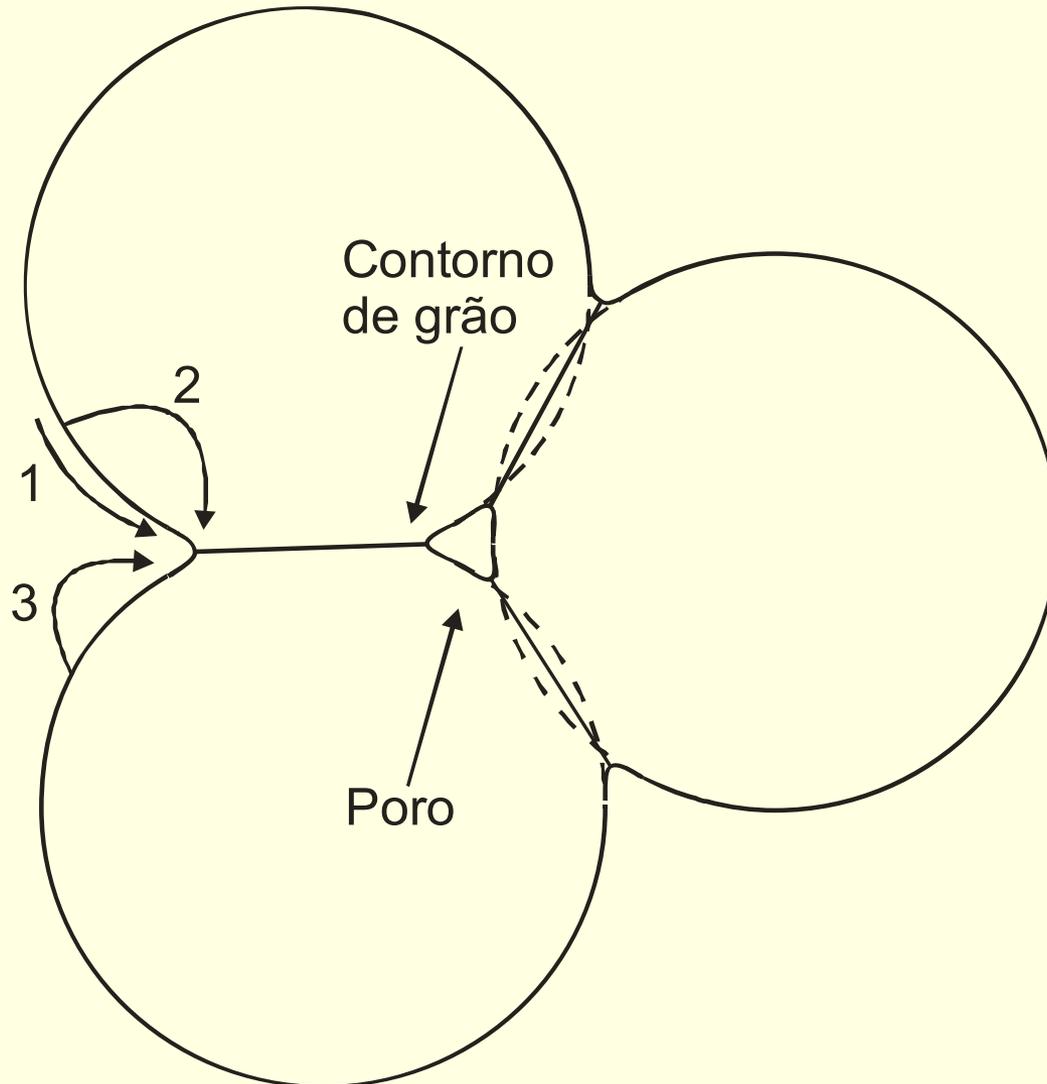
- 1- Difusão pela superfície;
- 2- Difusão pela rede (a partir da superfície);
- 3- Transporte por vapor (evaporação e condensação);
- 4- Difusão pelos contornos de grão;
- 5- Difusão pela rede (a partir dos contornos);
- 6- Fluxo por deformação plástica (linhas de discordância – em metais).

# Mecanismos que causam densificação vs. mecanismos sem densificação

- Apenas os mecanismos cujo material transportado vem do contorno de grãos causam retração e densificação (eliminação de poros).



# Mecanismos que não causam densificação (em azul)



1- Difusão pela superfície;

2- Difusão pela rede (a partir da superfície);

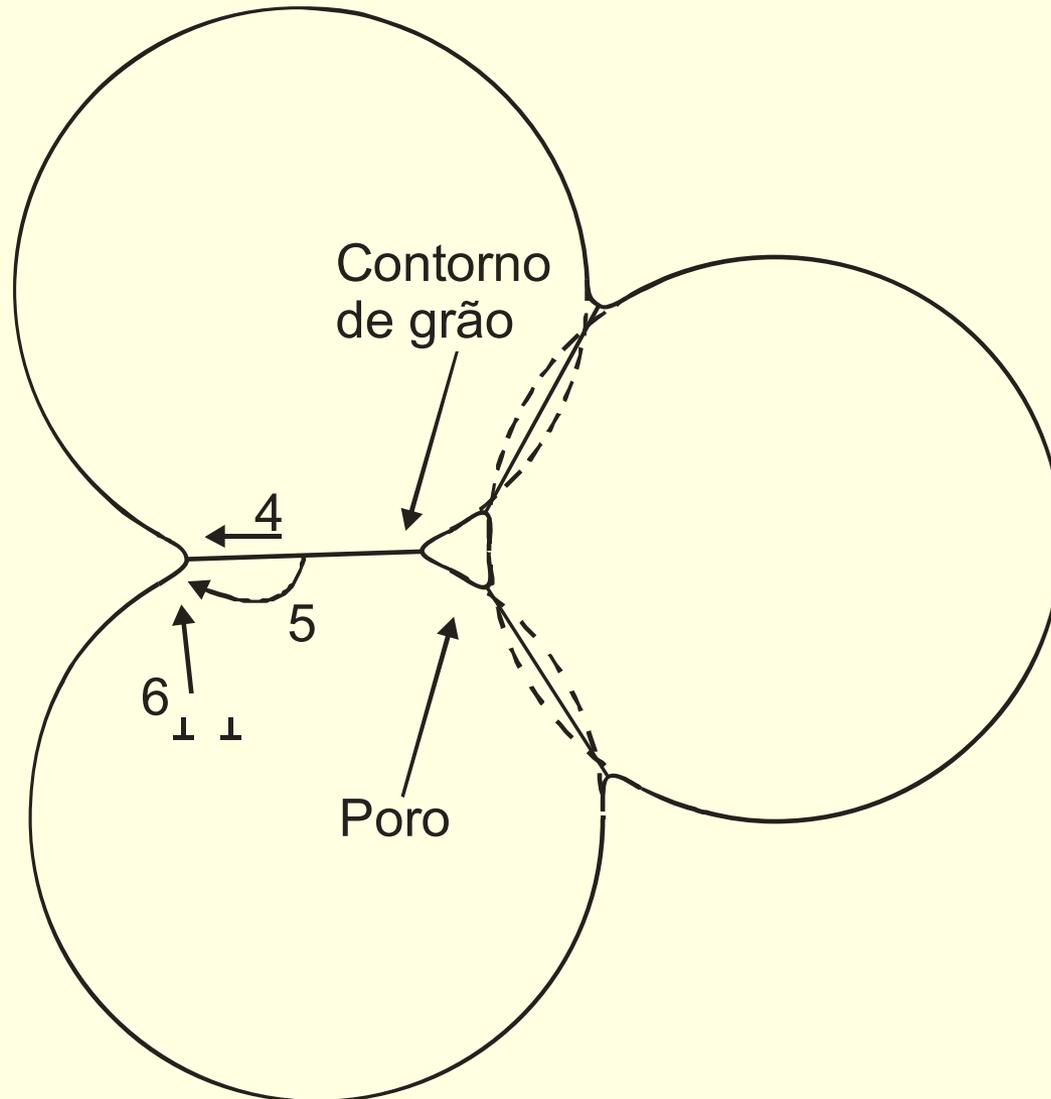
3- Transporte por vapor (evaporação e condensação);

4- Difusão pelos contornos de grão;

5- Difusão pela rede (a partir dos contornos);

6- Fluxo por deformação plástica (linhas de discordância – em metais).

# Mecanismos que causam retração e densificação (em azul)



1- Difusão pela superfície;

2- Difusão pela rede (a partir da superfície);

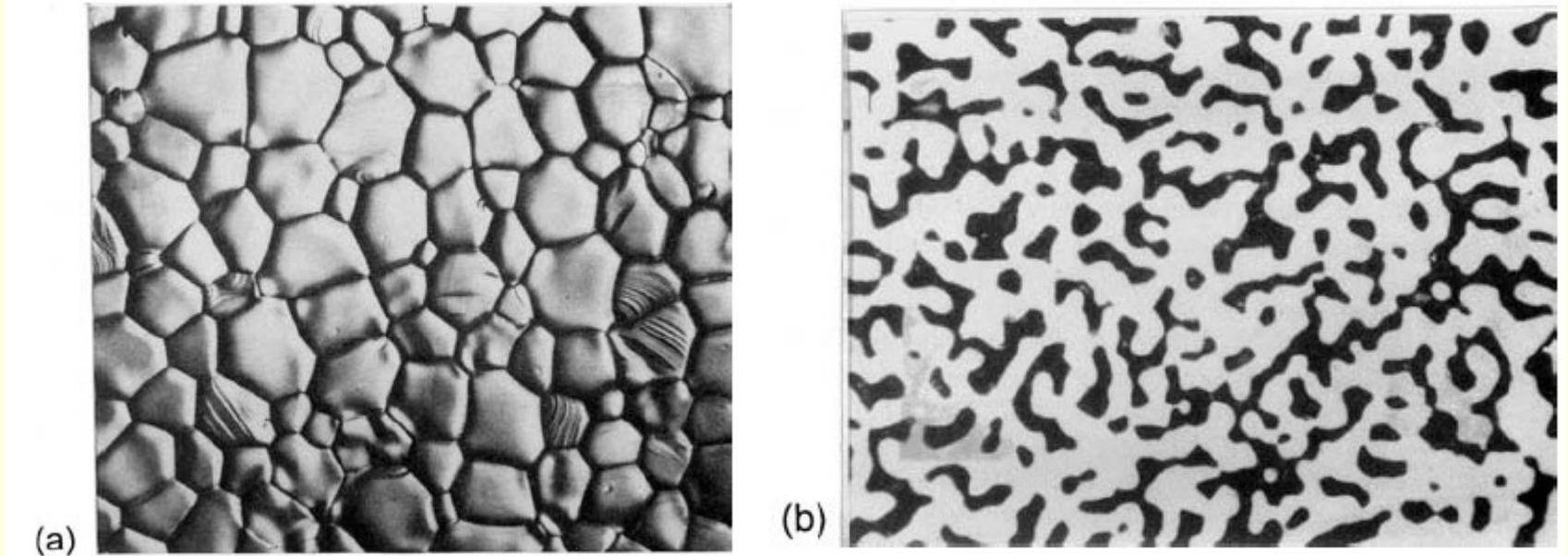
3- Transporte por vapor (evaporação e condensação);

4- Difusão pelos contornos de grão;

5- Difusão pela rede (a partir dos contornos);

6- Fluxo por deformação plástica (linhas de discordância – em metais).

# Sinterização no estado sólido



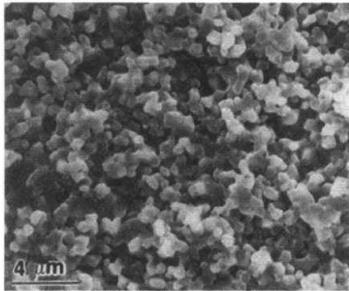
- (a) A superfície de uma cerâmica de alumina da qual toda a porosidade foi removida durante a queima do pó; a microestrutura consiste de grãos cristalinos regulares e contornos de grãos (interfaces) entre eles.
- (b) A sinterização de silício resulta na formação de uma rede contínua de material sólido (branco) e porosidade (preto); essa mudança microestrutural não é acompanhada de retração.

# *Coarsening* (crescimento de grãos)

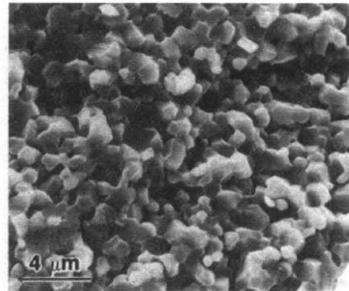
---

- O maior problema para a obtenção da máxima densidade (mínimo de poros) é o crescimento de grãos, que reduz a força motriz para densificação.
  - Vídeo 1: crescimento de grãos
  - Vídeo 2: crescimento de grãos e poros, sem densificação
- Ocorre “competição” entre densificação e crescimento de grãos, durante a queima, ambos com redução de energia superficial.

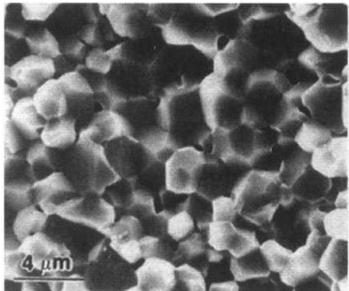
# Sinterização no estado sólido



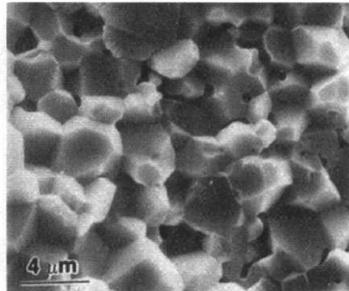
(a)



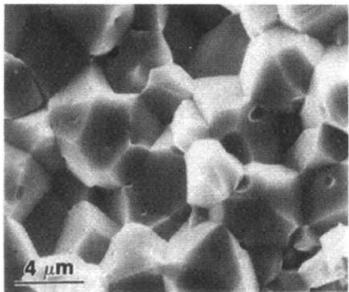
(b)



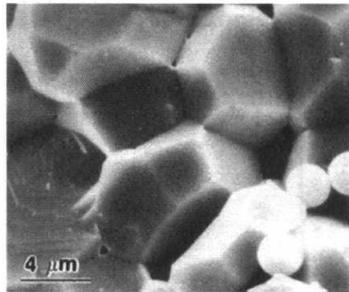
(c)



(d)



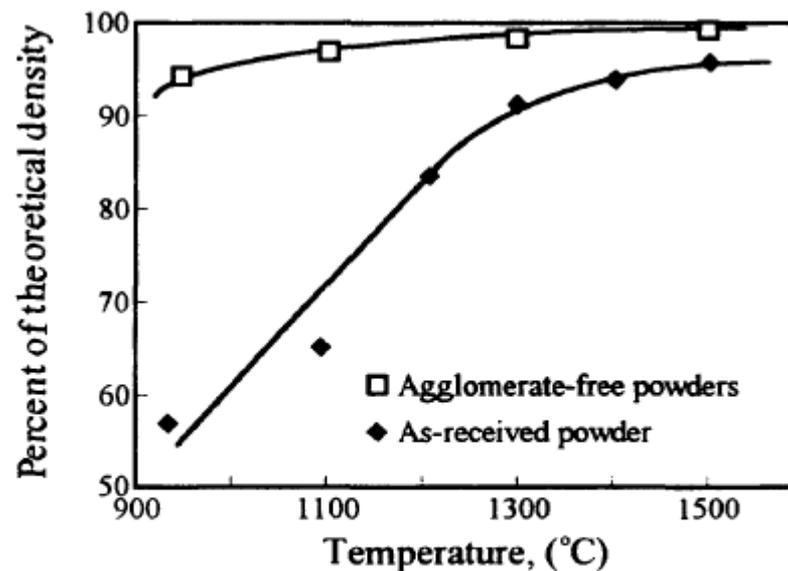
(e)



(f)

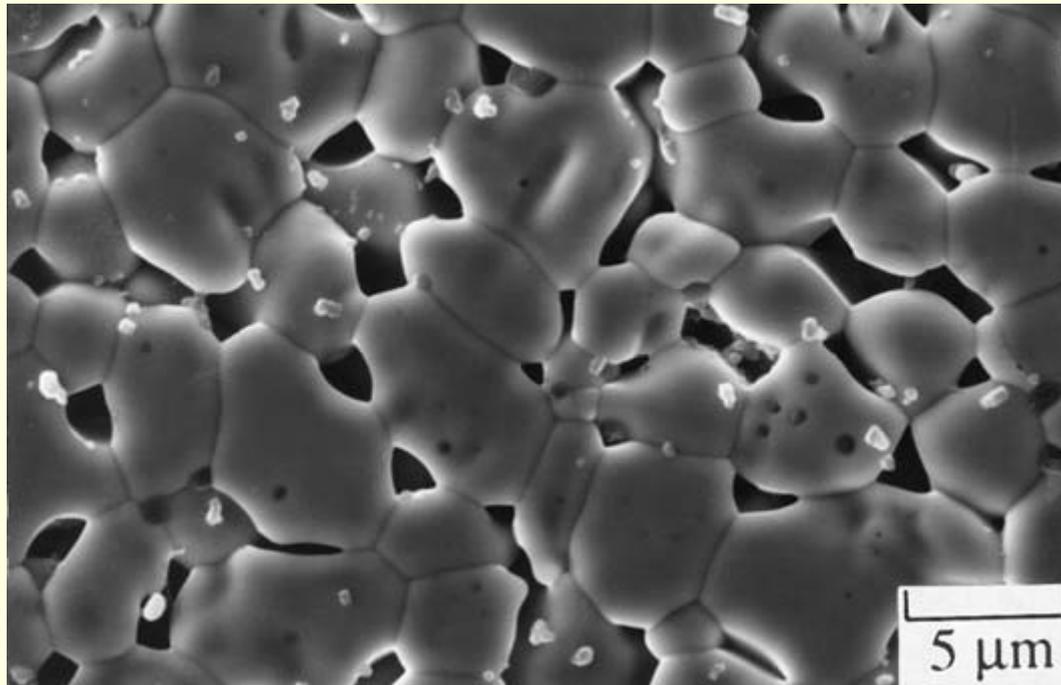
Desenvolvimento da microestrutura de uma alumina dopada com MgO sinterizada em ar a 1600°C em função do tempo. (Barsoum)

# Microestruturas cerâmicas



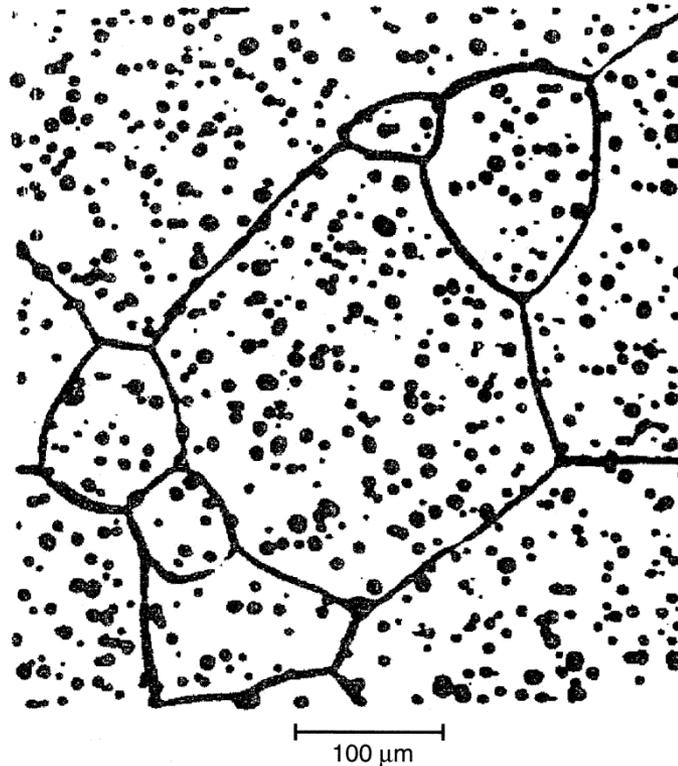
**Figure 10.10** Temperature dependence of sintered density for an agglomerated or “as-received” and agglomerate-free yttria-stabilized zirconia powder (1 h). Eliminating the agglomerates in the green body resulted in a powder compact that densified much more readily.<sup>157</sup>

# Microestruturas cerâmicas



Remoção incompleta da porosidade durante a sinterização no estado sólido de  $\text{CeO}_2$  resulta em uma microestrutura consistindo de grãos, contornos de grãos e poros.

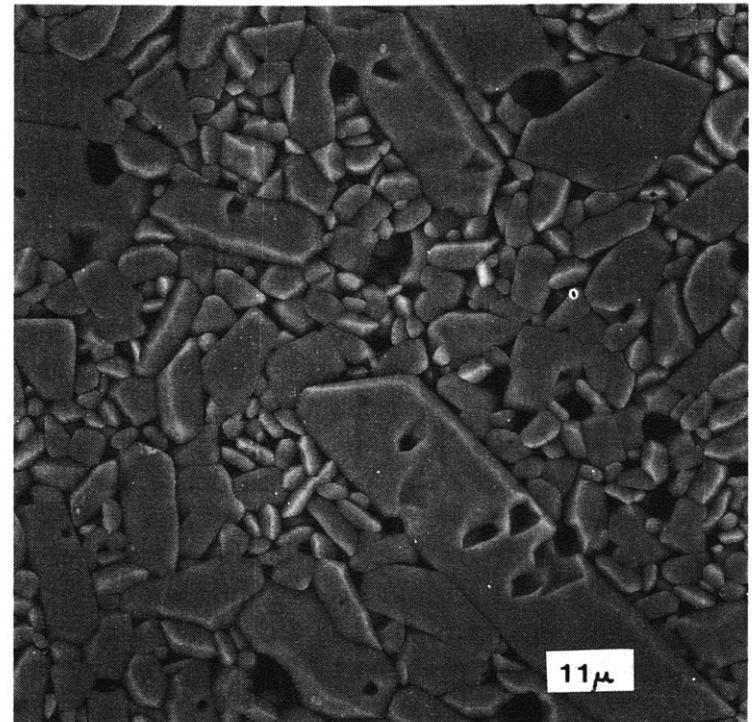
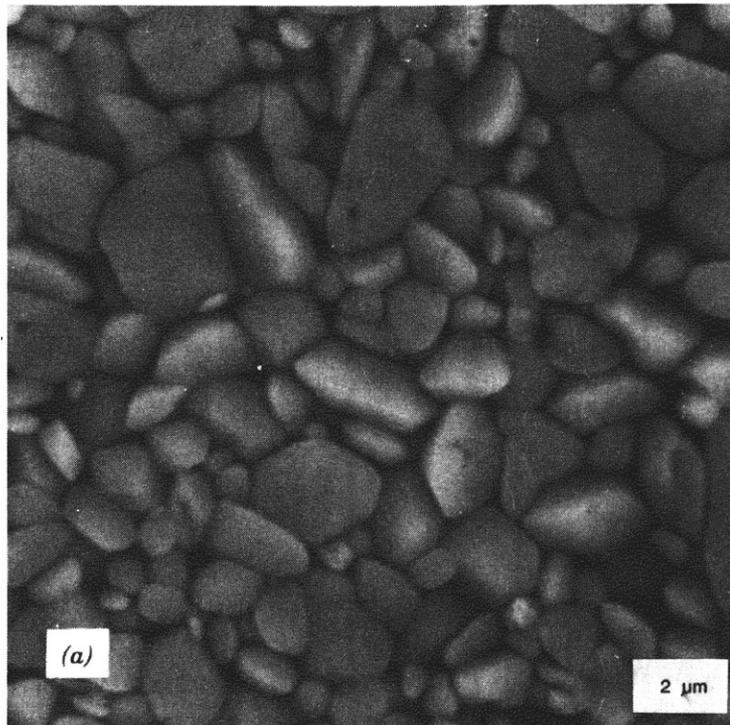
# Microestruturas cerâmicas



Grãos cresceram muito rápido e se destacaram dos poros.

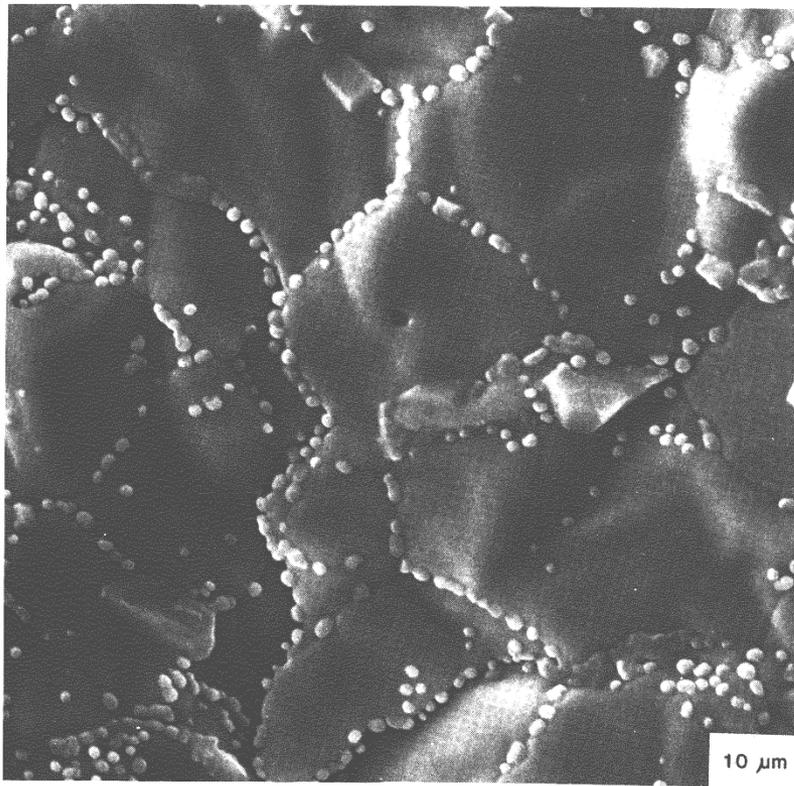
**FIGURE 14.8** Example of exaggerated grain growth in sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  where all the grains have grown large and trapped porosity within the grains. (Line drawing after a microstructure from Coble, R. and Burke, J., Sintering in ceramics, in *Progress in Ceramic Science*, Vol. 3, Pergamon Press, New York, 1963.)

# Microestruturas cerâmicas



**Fig. 29.12** Scanning electron micrographs of sintered alumina showing (a) regular grain growth and (b) exaggerated grain growth. (From D. Miller, MS Thesis, Alfred University, 1986.)

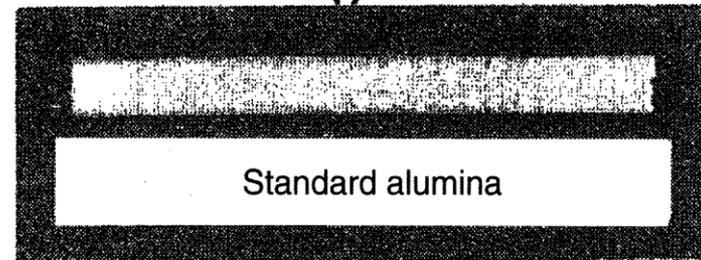
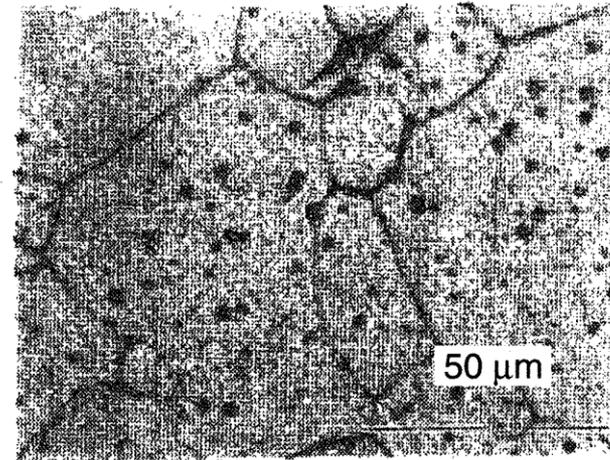
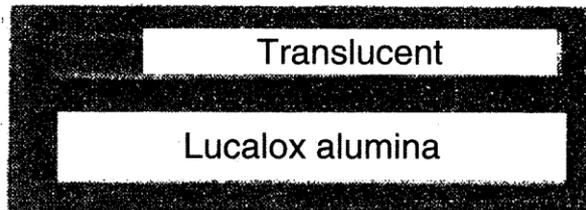
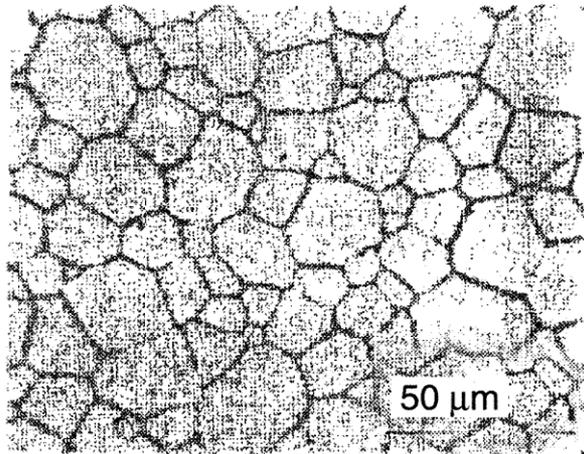
# Microestruturas cerâmicas



Inibição do crescimento de grãos devido à presença de uma segunda fase nos contornos.

**Fig. 29.13** Grain growth inhibiting inclusions segregated in the grain boundaries of alumina doped with strontium zirconate. (From C. Scott, MS Thesis, Alfred University, 1974.)

# Efeitos de poros na transparência



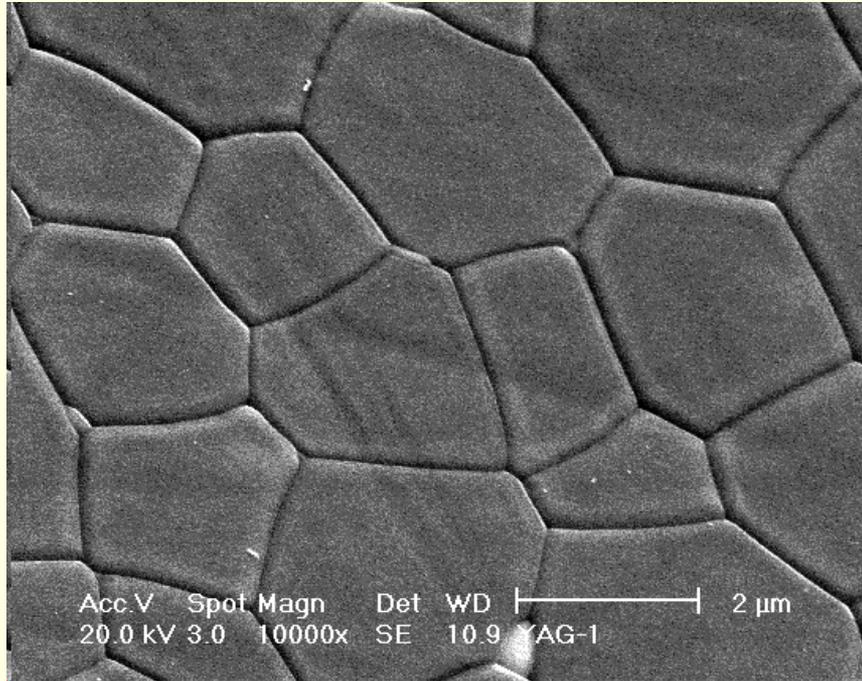
# Uso de $\text{Al}_2\text{O}_3$ translúcido



(c)

**FIGURE 14.9** Comparison of the microstructure and translucency of relatively pore-free  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) with that of opaque  $\text{Al}_2\text{O}_3$  containing pores trapped in grains. (b) Translucent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubes are used in sodium vapor lamps that provide energy efficient street lights. (Courtesy of General Electric.)

# Microestruturas cerâmicas

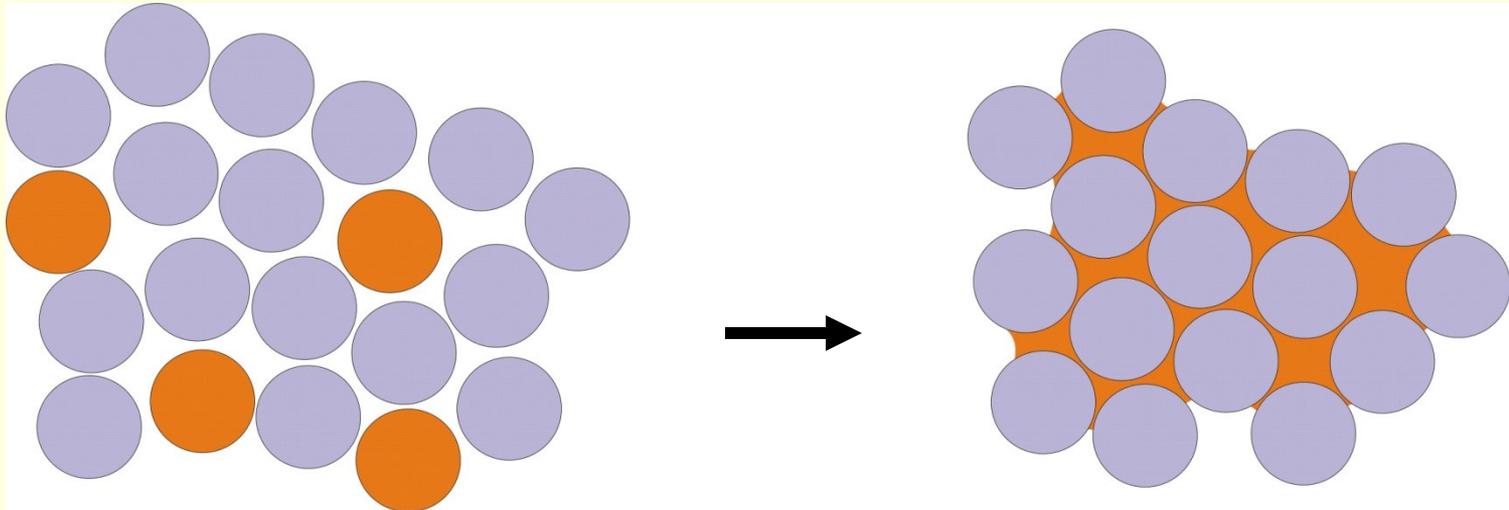


# Sinterização por fase líquida

---

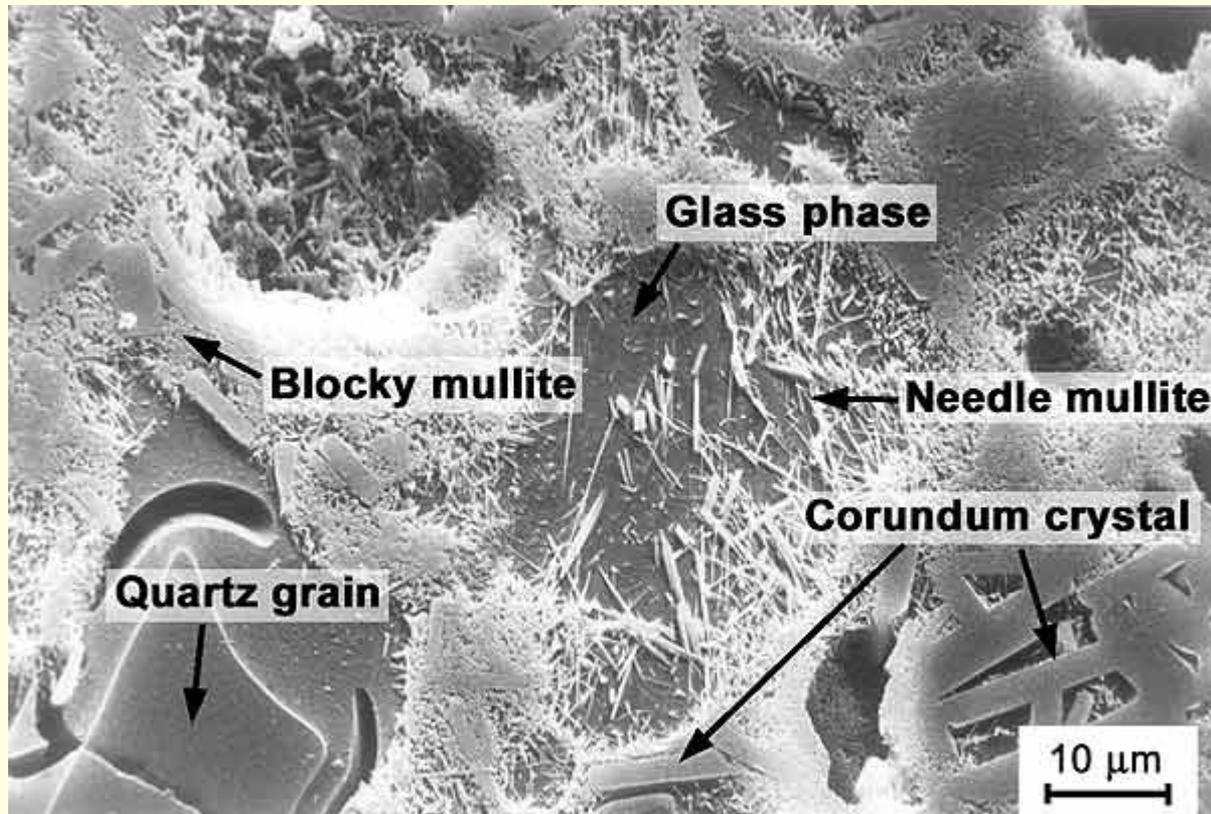
- Nesse caso a sinterização ocorre na presença de uma fase líquida.
- A composição do material e a temperatura de queima são escolhidas de maneira a ocorrer fusão total ou parcial, formando uma fase líquida durante o processo.
- A fase líquida pode ser relativamente inerte, vitrificando ou recristalizando no resfriamento e gerando uma fase intermediária, que serve de “cola” para a adesão de partículas ou grãos de outras fases mais inertes.

# Sinterização por fase líquida



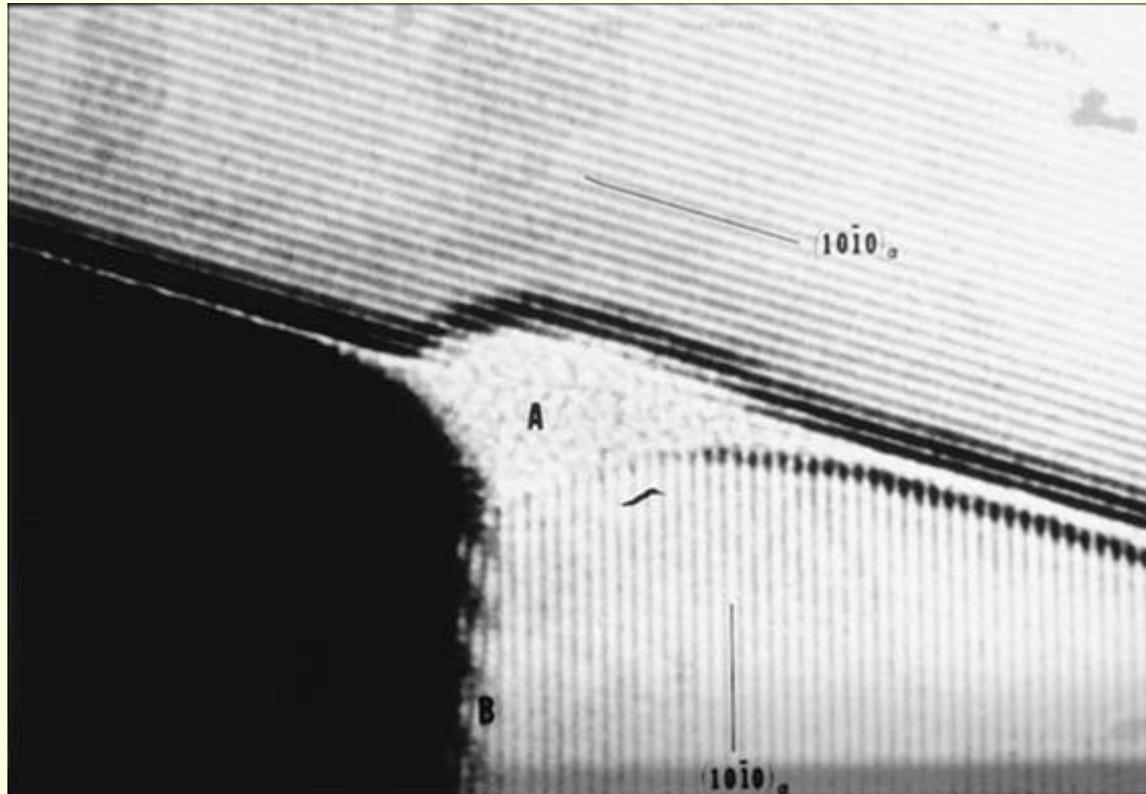
A fase líquida pode ainda ser reativa, gerando um caminho de difusão para a sinterização no estado sólido, ou formar toda a fase presente no sistema – nesse último caso ocorre então **sinterização por fluxo viscoso**, em vidros e vidrados.

# Microestruturas cerâmicas



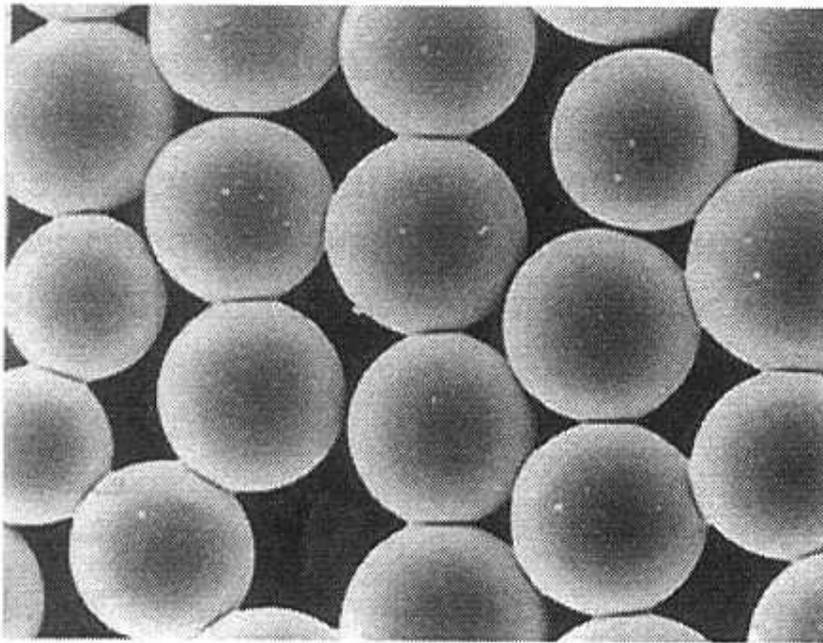
Microestrutura de uma porcelana de alumina ( $\%Al_2O_3$  é alta) para aplicação elétrica, polida e atacada, observada por microscopia eletrônica de varredura. <http://sembach.com/porcelain.html>

# Sinterização por fase líquida

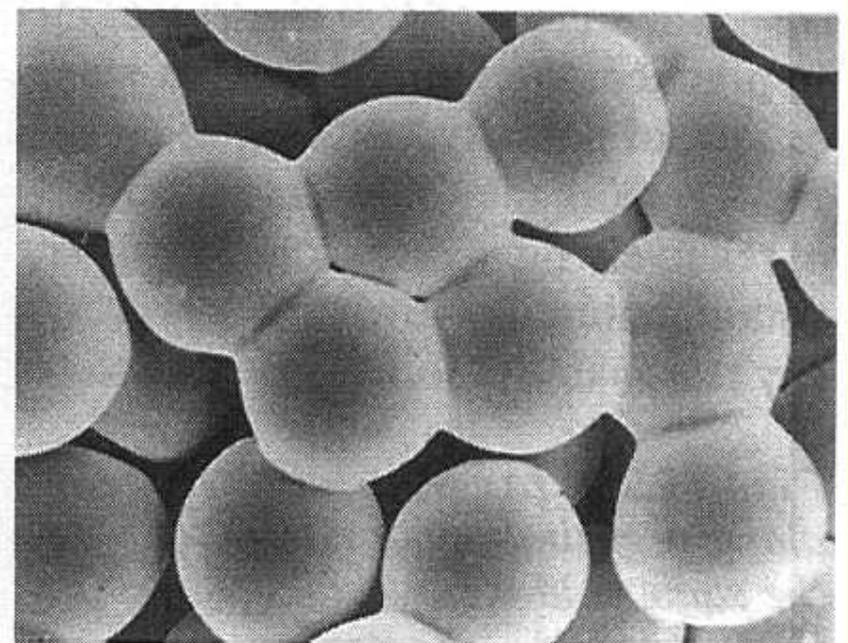


Microestrutura produzida por sinterização por fase líquida sob pressão de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com MgO como aditivo. Uma fase vítrea contínua, de ~0,8 nm de espessura, separa os grãos cristalinos.

# Sinterização por fase líquida



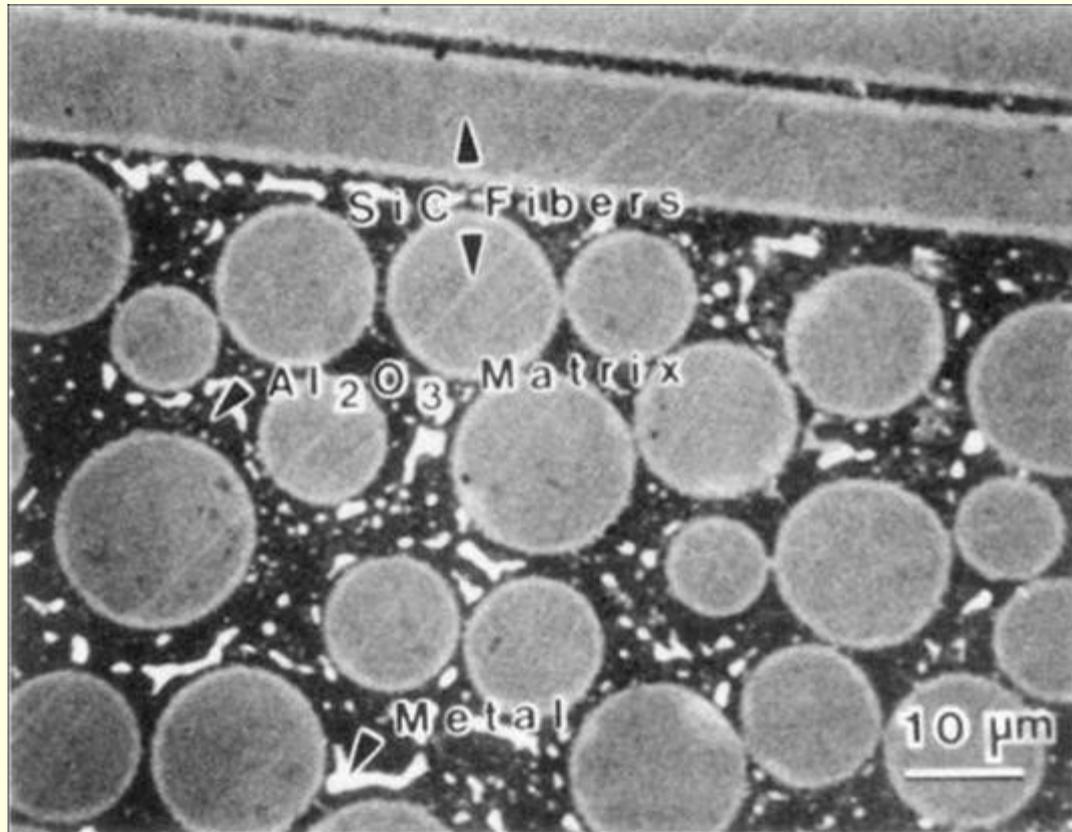
(a)



(b)

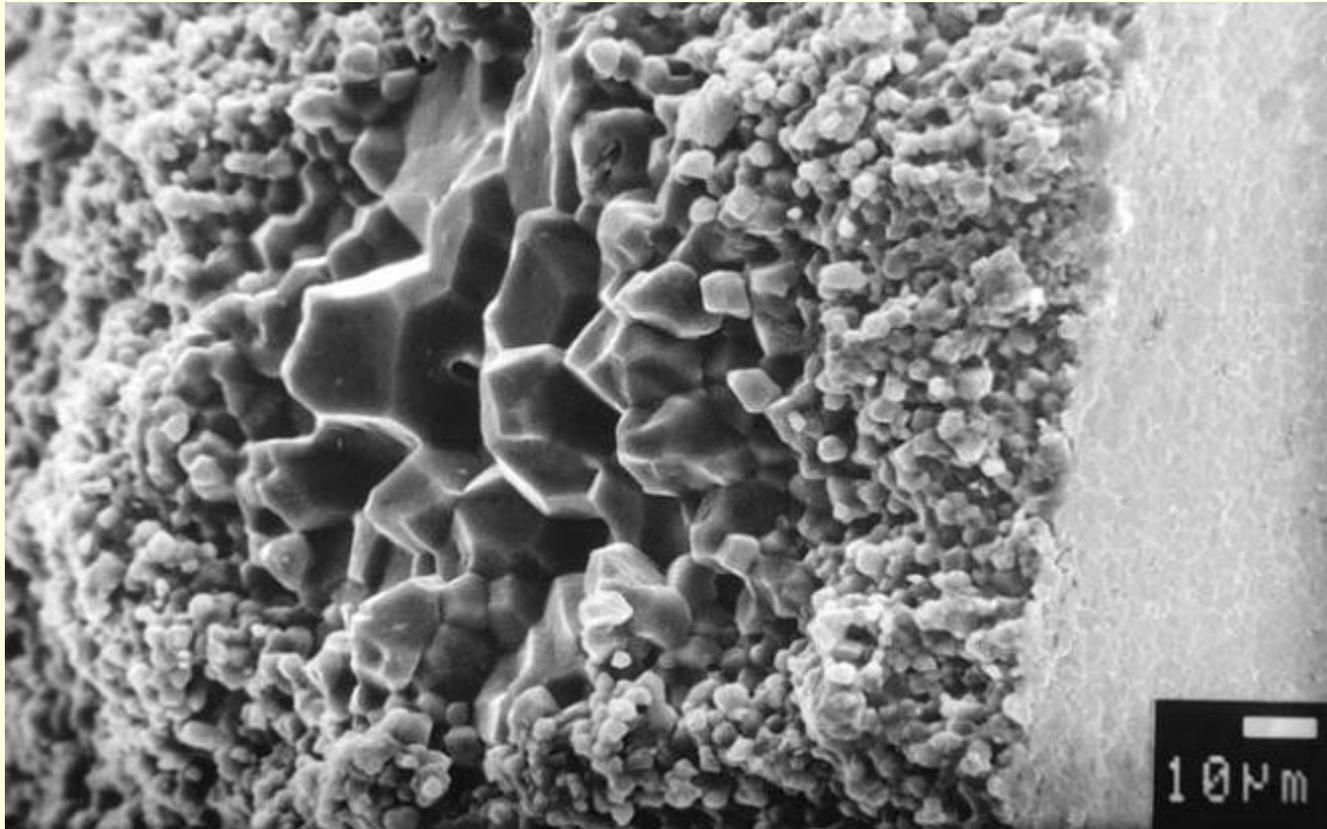
Micrografia de esferas de vidro (a) e as mesmas após sinterização (b) após tratamento térmico em ar, acima da temperatura de transição vítrea.

# Microestruturas cerâmicas



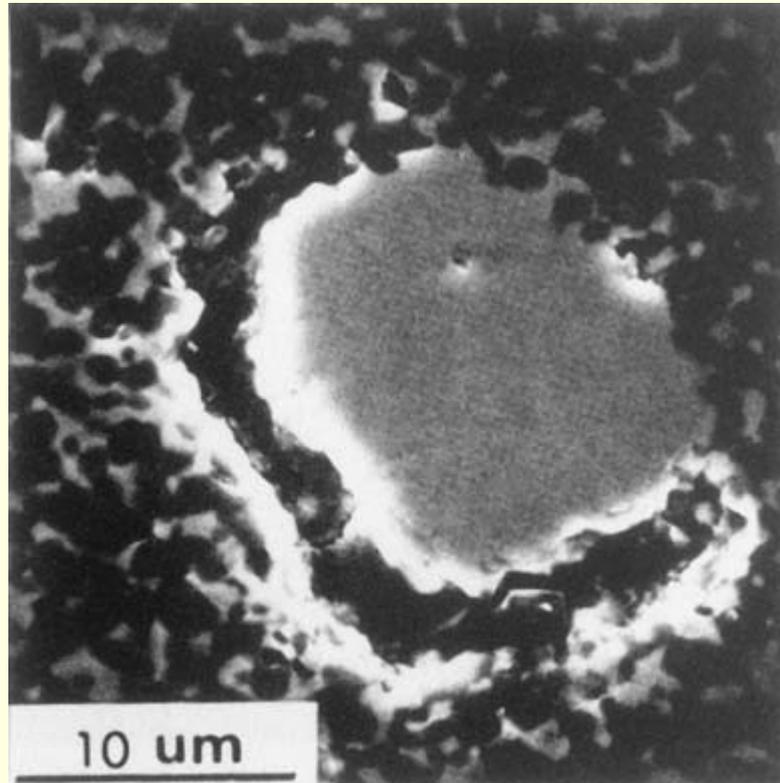
Micrografia óptica de uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  reforçada com fibras de SiC produzida pela oxidação direta do metal.

# Microestruturas cerâmicas



Região com grandes grãos, produzindo uma heterogeneidade microestrutural, resultado de uma impureza durante a prensagem a quente da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

# Microestruturas cerâmicas



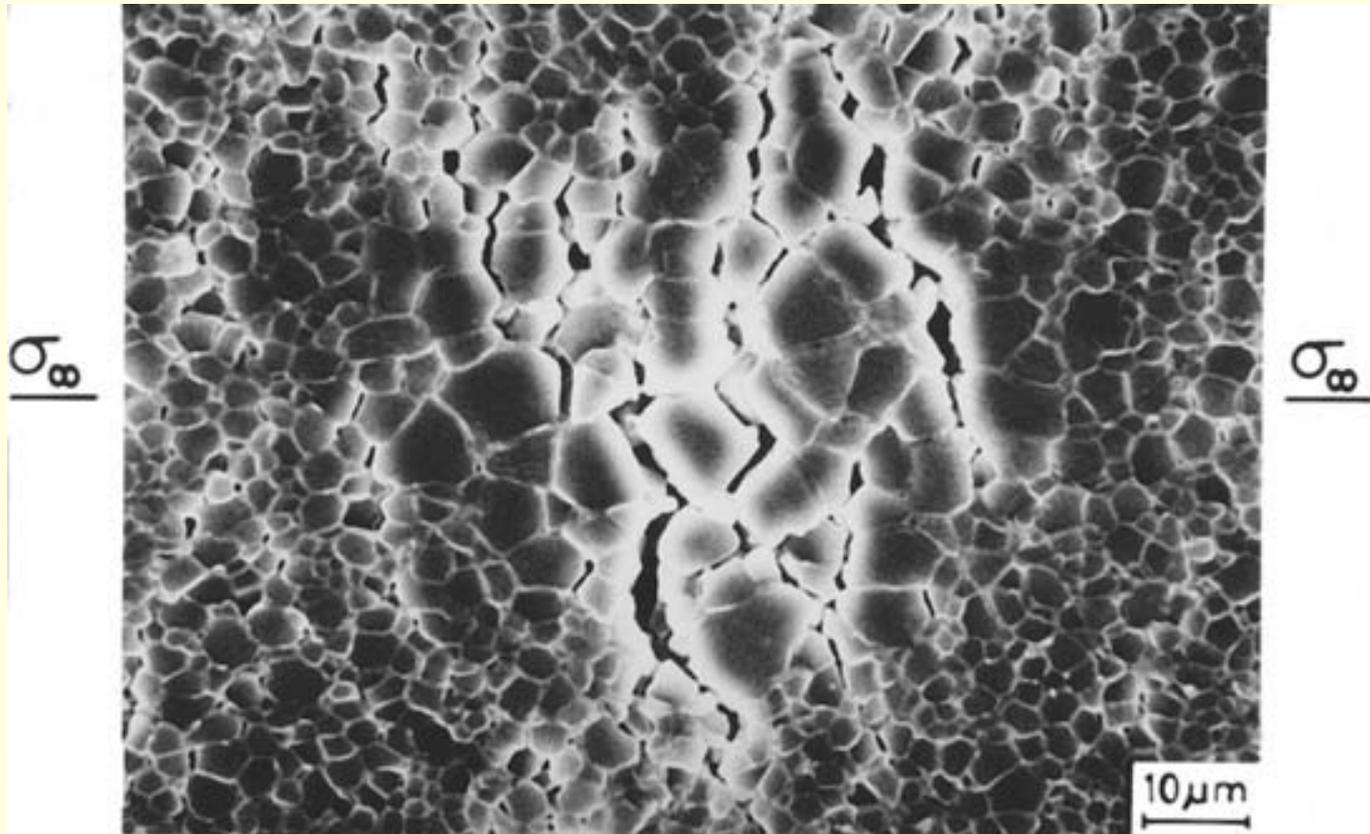
Vazio da forma de trinca produzido por um aglomerado de  $ZrO_2$  retraindo e destacando-se da matriz de  $Al_2O_3/ZrO_2$  ao redor, durante a queima.

# Microestruturas cerâmicas



Observa-se que a distribuição não uniforme de partículas finas de  $ZrO_2$  (fase clara) em  $Al_2O_3$  (fase escura) resulta em uma região de crescimento não controlado de grãos durante a queima.

# Microestruturas cerâmicas



Nucleação de trincas em uma heterogeneidade de grandes grãos durante a deformação de um corpo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prensado a quente.