



V Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica
V EnICT
ISSN: 2526-6772
IFSP – Câmpus Araraquara
22 e 23 de outubro de 2020



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ACERCA DA SINTERIZAÇÃO E DA ANISOTROPIA DA MICROESTRUTURA

LUÍS H. VERCELINO, HUVRÁ E. ARAUJO²

¹ Bacharelado em Engenharia Mecânica, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Piracicaba, luis.vercelino@ifsp.edu.br.

² Doutor na área de Ciência e Engenharia dos Materiais, Orientador, IFSP, Câmpus Piracicaba, huvrastevao@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.03.05.02-0 Cerâmicos

RESUMO: Os materiais cerâmicos cada vez mais vem sendo utilizado para as mais variadas aplicações. A sinterização de um material cerâmico é datada de milhares de anos e com o avanço tecnológico, este processo vem sendo amplamente desenvolvido. O enfoque deste trabalho é trazer um estudo de caso sobre a sinterização, trazendo o foco do trabalho para a força motriz da sinterização, as energias de superfície e energias de contorno de grão. Assim, foi feita uma pesquisa bibliográfica sobre o assunto e será comparado duas metodologias de estudos diferentes, porém que se baseiam nos mesmos conceitos teóricos. Ao fim deste trabalho, será possível ver que as literaturas se complementam, amplificadas e gerar dados para validar novos estudos teóricos.

PALAVRAS-CHAVE: cerâmicas, energia livre; força motriz; sinterização.

INTRODUÇÃO

O processamento cerâmico são técnicas conhecidas desde os primórdios da humanidade, e, devido as suas propriedades as cerâmicas foram evoluindo e simultaneamente os estudos sobre elas ampliaram em função da compreensão sobre a estrutura da matéria. O processamento cerâmico passa pela etapa onde o pó cerâmico compactado precisa consolidar-se em um corpo denso, desta forma, pode-se definir a sinterização como a etapa a qual consiste em ceder energia térmica para o corpo a verde (comprimido) a uma temperatura que varia normalmente entre 50% e 80% da temperatura de fusão do material, a fim de obter a densificação do mesmo (RAHAMAN, 2007).

A força motriz que rege a sinterização é a redução da energia livre do sistema, pelas superfícies e pelas interfaces, por meio de movimentos de difusão atômica. Em geral, a energia de superfície (presente na interface sólido-vapor) é muito superior as energias de interfaces (energias de contorno de grão) e portanto, o tratamento térmico nas cerâmicas tendem a eliminar os poros e criar contornos de grão até que se atinja o equilíbrio termodinâmico (GOUVEA, 2004).

Desta forma, percebe-se a importância desta etapa, no entanto, visto a infinidade de parâmetros envolvidos é um desafio a compreensão plena do processo de sinterização e do avanço da microestrutura de cerâmica. Diversos são os modelos utilizados para estudar a sinterização, dentre eles aqueles que se baseiam nos conceitos de energia de superfície e de interfaces se apresentam promissores visto que é possível prescrever alguns modelos matemáticos para criar previsões de suas propriedades. O objetivo deste estudo é uma revisão bibliográfica dos mecanismos de sinterização sob a ótica dessas duas abordagens.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fabricação de materiais cerâmicos demanda uma série de preparações. O processo como um todo começa com a preparação do pó, especificando fatores como grau de pureza e granulometria. A segunda etapa consiste na conformação do pó para o formato desejado. Por último vem a etapa de queima desse pó, agora compactado. Todos os procedimentos citados anteriormente possuem sua importância e desafios, porém este trabalho dá um enfoque na etapa de queima do material.

A sinterização segundo RAHAMAN (2007) consiste em um tratamento térmico sobre uma peça conformada de pó cerâmico que tem o objetivo de desenvolver resistência mecânica a partir de sua densificação por difusão no estado sólido. Para isso, é possível descrever o processo da sinterização em 3 estágios:

1. **Estágio inicial:** Estágio na qual é formado um pescoço entre partículas, dando o primeiro sinal de contornos de grão. Este estágio vinga até que o raio do pescoço chegue a aproximadamente 40% do raio da partícula. A densificação relativa pode chegar até a 65% da densidade teórica nesta etapa.
2. **Estágio intermediário:** Este estágio se inicia quando os poros se encontram em sua forma de equilíbrio. Esta etapa chega a atingir até 90% da densidade teórica. Isto por que os poros se encolhem e diminuem sua seção transversal, ao passo que os grãos vão ficando facetados.
3. **Estágio final:** Este começa no momento quando os poros são exprimidos e se isolam nos contornos de grão. Nesta fase, os poros vão se encolhendo cada vez mais até que são eliminados. A densificação aqui é superior a 90% da teórica.

A figura 1 representa as transições entre os 3 estágios da sinterização:

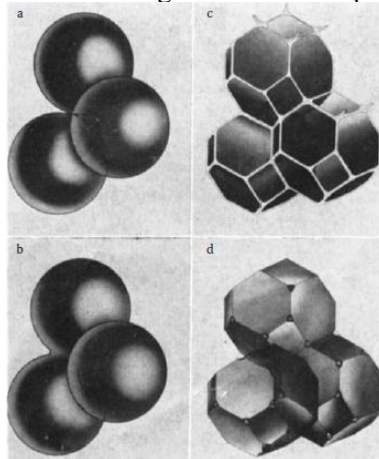


FIGURA 1: Etapas da sinterização: a-b (estágio inicial); b-c (estágio intermediário); c-d (estágio final)

FONTE: Rahaman, 2007.

A sinterização caracteriza-se por um processo termodinâmico irreversível que tende a diminuir a energia total livre no sistema. Segundo Rahaman (2004), o contorno de grão dita o equilíbrio do formato dos poros e também dos grãos em um material policristalino. Uma maneira de diminuir a energia do sistema é diminuindo a área das superfícies livres e criando novas áreas de contorno de grão, encontrando sempre um equilíbrio de tensões entre a interface sólido-vapor e sólido-sólido. Este equilíbrio é dado pela seguinte fórmula:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos(\psi/2) \quad (1)$$

Em que:

γ_{gb} – Energia relativa ao contorno de grão;

γ_{sv} – energia relativa de superfície (poro);

ψ – ângulo diedral.

Portando, ao passo que a energia de superfície for maior do que a energia de contorno de grão, o poro irá sendo progressivamente encolhido e até eliminado e, assim, a densificação ocorre.

METODOLOGIA

Este trabalho foi feito com base em leituras bibliográficas com o objetivo de adquirir sustentação teórica para a discussão. Além disso, foram selecionados 2 trabalhos diferentes que tem como objetivo mútuo, investigar o comportamento das energias de contorno de grão e de superfícies durante o processo de sinterização.

O primeiro trabalho estudado foi o trabalho feito por D. Gouvêa, que estuda a influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização. Este estudo possui uma abordagem teórica, na qual foram previstas equações matemáticas que estão em função da dimensão do grão para relacioná-los com variações das energias livre do sistema. A equação utilizada para sustentar a discussão é:

$$dG = \gamma_P * dA_P + \gamma_{CG} * dA_{CG} \quad (2)$$

Em que,

G – Energia livre relativa;

γ_{CG} – Energia relativa ao contorno de grão

γ_P – Energia relativa de superfície (poro);

A_P – Área do poro;

A_{CG} - área do contorno de grão.

A figura 2 mostra a representação gráfica utilizada pelo autor para sustentar suas expressões matemáticas:

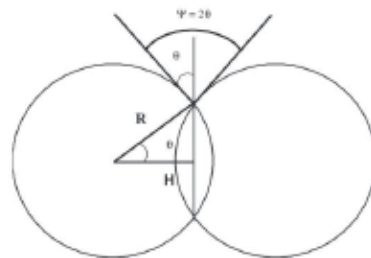


FIGURA 2: modelo geométrico usado por D Gouvêa.

FONTE: Gouvêa, 2004

Todas as expressões matemáticas utilizadas no trabalho estão em função de H (distância entre o centro do grão e a o contorno de grão) e R (raio do grão). D. Gouvêa fez 3 simulações diferentes para gerar uma discussão abrangente. A primeira simulação considerou número e grãos constante e volume constante; a segunda considerou crescimento de grãos com a razão H/R constante; a terceira e última simulação considerou que há o crescimento de grãos e que H/R não é constante mas que H varia linearmente com R, em uma taxa muito menor.

O segundo trabalho que foi estudado foi o trabalho de Shen J. Dillon e colaboradores (2010). Seu trabalho estudou as energias relativas entre grãos com crescimento normais e grãos com crescimento anormal com enfoque na microestrutura do contorno de grão. A abordagem do autor tem como base analisar as transições de microestrutura nos contornos de grão e relacioná-lo com o balanço energético antes e depois das transições. O trabalho de Dillon (2010) teve uma abordagem puramente prática, pegando varias amostras de alumina com diferentes tipos de dopagem para analisar crescimentos de grãos anormais, assim como o comportamento do contorno do grão ao longo do processo de sinterização. A figura 3 representa a variação da energia total do sistema variando-se a microestrutura no contorno do grão:

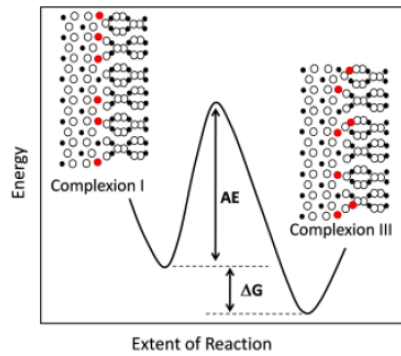


FIGURA 3: variação da energia relativa referente a mudança de microestrutura no contorno de grão
FONTE: Dillon et al, 2010

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo realizado por D. Gouvêa (2004) estabelece uma relação termodinâmica entre a razão H/R com as energias $\gamma_{cg}/2\gamma_p$, expressa na equação 1. As simulações feitas no trabalho mostraram que a evolução do processo de sinterização sempre tende a obtenção de um ângulo diedral que equilíbrio, mostrando que o sistema como um todo tem menor energia total. Além disso, seu trabalho ilustrou que no processo de sinterização, nem sempre a densificação é atingida, por mais que a energia total do sistema. Este é o caso que ocorre na simulação cuja qual a razão H/R é constante, implicando também que a razão $\gamma_{cg}/2\gamma_p$ também é constante. Este processo é chamado de coalescência e, portanto, os grãos crescem na mesma proporção que os poros.

Variando-se a razão H/R durante a sinterização, é possível observar grande densificação nos momentos iniciais aumentando a área do contorno de grão. Isso mostra no final das contas que as energias relativas de superfície e de contorno de grão são de essencial importância para a densificação de um corpo sinterizado.

O trabalho de Dillon et al (2010) pôde mostrar a variação de energia livre do sistema no momento da transição entre uma mudança de microestrutura nos contornos de grão. Os dados foram obtidos entre 2 amostras de alumina dopado com neodímio que tiveram sua microestrutura na interface solido-solido alteradas de para um estado de maior entropia. No caso da primeira amostra, sua microestrutura inicial foi chamada de I (adsorção de monocamada), enquanto que na segunda camada, sua microestrutura inicial foi chamada de IV (adsorção de multicamadas). Ambas experimentaram aumento da entropia e diminuíram a energia relativa total, entretanto, a variação de energia livre no caso da primeira amostra foi muito mais expressiva. A imagem a seguir mostra esta variação:

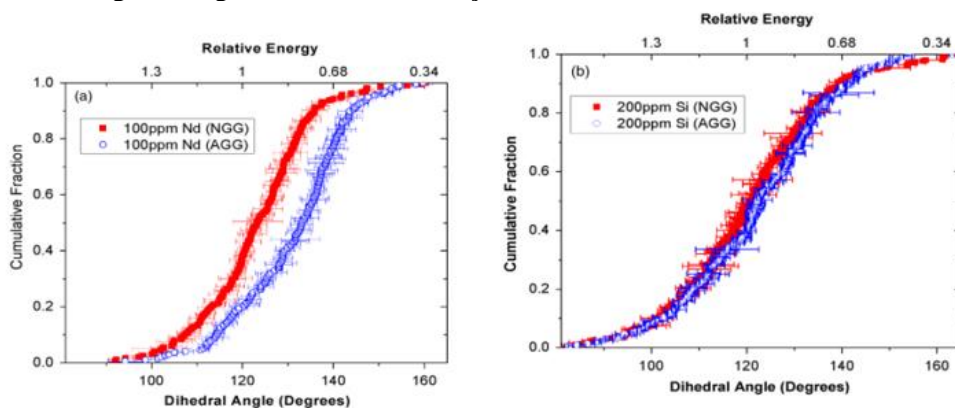


FIGURA 4: Variação da energia relativa. A esquerda, transição a partir da microestrutura I. A direita, transição a partir da microestrutura IV

FONTE: Dillon et al, 2010.

A figura 4 sugere que a o balanço energético nos contornos de grão podem ser diminuídos apenas pela mudança de suas características internas. O trabalho enfatiza que é possível, em certos casos, reduzir a energia do contorno do grão em até 45%, ao mesmo tempo que diz que é necessário grande temperatura para vencer a energia de ativação para que a transição ocorra.

Assim, ambos os trabalhos citados anteriormente usam de abordagens diferentes para tentar explicar e/ou entender o processo de sinterização. Enquanto D. Gouvêa utiliza uma premissa de uma simulação modelada matematicamente com base nas alterações dimensionais e energéticas de suas amostras, o trabalho de Dillon usa uma premissa prática para o cálculo de balanço energético em suas amostras. Entretanto, como sugere Bordia, Kang e Olevsky (2017), os objetivos principais para próximas pesquisas dentro deste universo seria exatamente a previsão das velocidades de sinterização e da evolução microestrutural, tendo precisão similar a aquelas encontradas em sinterização pó compactos amorfos. Da mesma forma, de acordo com Manière et al (2019), com o entendimento maior sobre o crescimento de grão e a consecutiva densificação, ajudaria a entender melhor o comportamento anisotrópico de corpos sintetizados.

Portanto, a perspectiva de grande desafio neste contexto surge em justamente unir os conhecimentos apresentados por Dillon e por Gouvêa com maior precisão, ou seja, a perspectiva futura para próximos trabalhos envolve a caracterização microestrutural do corpo sinterizado, inclusive das microestruturas existentes no interior do contorno de grão por meio de inteligência artificial, que utilizaria de análises físicas e geométricas para traçar padrões que se relacionariam com o histórico de processamento do material, bem como suas características pós-sinterização.

CONCLUSÕES

A partir dos dados observados nos trabalhos estudados, é esperado dizer que o processo de sinterização sempre diminui o estado energético geral do corpo cerâmico. Dessa forma, o trabalho de D. Gouvêa (2004), indica que a densificação mais acentuada se dá quando a razão H/R é variável com o tempo, de modo que as energias de superfície diminuem e as de contorno de grão aumentam com mais intensidades. Entretanto, Dillon et al (2010) mostrou que é possível reduzir a energia de contorno de grão sem que haja a presença da ação dos poros. Ou seja, mesmo com abordagens diferentes, é possível dizer que existe um objetivo comum que interligam as duas premissas de trabalho, que classifica a microestrutura do material de acordo com suas características físicas e a utilização de inteligência artificial, como ferramenta para esta classificação, se mostra como desafio para próximos trabalhos.

AGRADECIMENTOS (Opcional)

Agradecimentos ao professor Dr. Huyrá Estevão de Araújo e ao Instituto Federal de São Paulo.

REFERÊNCIAS

BORDIA, Rajendra K.; KANG, Suk-joong L.; OLEVSKY, Eugene A Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. **Journal**, Clemson, SC, v. 1, n. 1, p. 2315-2354, mar. /2017.

DILLON, Shen J.; HARMER, Martin P.; ROHRER, Gregory S. The Relative Energies of Normally and Abnormally Growing Grain Boundaries in Alumina Displaying Different Complexions. **The American Ceramic Society**, Pennsylvania, v. 93, n. 6, p. 1796-1802, jun./2010.

GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização: um modelo geométrico. **Cerâmica** 50, São Paulo, p. 81-88, mai./2004.

RAHAMAN, Mohamed N.; **Sintering of ceramics**. CRC Press, 2007. p.1-57

MANIÈRE, Charles; KERBART, Gabriel; MARINEL, Sylvain. Modeling sintering anisotropy in ceramic stereolithography of silica. *Acta Materialia*, França, v. 182, n. 1, p. 163-171, out./2019.