

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUANA PATRICIA BEZERRA SILVA

**EFEITO DO NIOBATO DE ALUMÍNIO (AlNbO_4) COMO ADITIVO NA
SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E *FLASH* DE COMPÓSITOS
ALUMINA/ZIRCÔNIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

LUANA PATRICIA BEZERRA SILVA

**EFEITO DO NIOBATO DE ALUMÍNIO (AlNbO_4) COMO ADITIVO NA
SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E *FLASH* DE COMPÓSITOS
ALUMINA/ZIRCÔNIA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

LUANA PATRICIA BEZERRA SILVA

EFEITO DO NIOBATO DE ALUMÍNIO ($AlNbO_4$) COMO ADITIVO NA SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E *FLASH* DE COMPÓSITOS ALUMINA/ZIRCÔNIA

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 22 de novembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Marcio Florian
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, devo agradecer a Deus por sempre ter colocado as pessoas certas no meu caminho, pois sem o apoio delas seria impossível concretizar mais esse sonho. Agradeço de todo o coração aos meus pais Rosineide e Robson, e ao meu irmão Luan, que sempre estiveram comigo em cada etapa desse processo, sei que não era um sonho só meu, e sim, uma conquista da nossa família, obrigada por mesmo de longe, estarem comigo em cada gesto de amor.

Tenho profunda gratidão a minha avó Maria que sempre soube falar as palavras certas nos momentos de incerteza e que sempre acreditou em mim, independente das circunstâncias.

Agradeço ao meu amigo e namorado Bolívar, por todo amor, tempo e por ter se tornado a minha família, sempre cuidando e me dando apoio.

Acredito fielmente que existe um anjo me guiando em todos os meus passos, por isso, devo agradecer ao meu anjo/avô Mané que acreditou que essa data chegaria, tenho certeza que está em festa por ver mais essa etapa sendo concluída.

Agradeço aos que contribuíram diretamente para o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

O orientador Prof^o. Dr^o. Raphael Euclides Prestes Salem por toda compreensão, palavras de incentivo, todo o tempo e comprometimento na elaboração desse projeto.

Aos professores membros da banca, Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa e Prof^o. Dr^o. Marcio Florian, por todas as contribuições feitas para a melhoria deste trabalho.

Em especial, agradeço também:

- Ao Laboratório Multiusuário (LabMulti) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina, pela realização da difratometria de raios X;

- Ao Complexo de Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLabMU), ao Prof. Dr. Adilson Chinelatto e à Profa. Dra. Adriana Chinelatto, pela realização da microscopia eletrônica de varredura e ensaios para tenacidade;

- Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de São Paulo/FZEA, à Profa. Eliria Pallone, à Dra. Christiane Lago Ojaimi e ao doutorando Fábulo Ribeiro Monteiro, pela realização da sinterização *flash*;

- À Dra. Christiane Lago Ojaimi e ao doutorando Fábulo Ribeiro Monteiro pela ajuda na interpretação dos resultados da sinterização.

RESUMO

SILVA, Luana P. B. **Efeito do niobato de alumínio ($AlNbO_4$) como aditivo na sinterização convencional e *flash* de compósitos alumina/zircônia**. 2019. 47f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

A alumina é um material cerâmico amplamente utilizado em diversas aplicações que requerem uma alta resistência mecânica. Aliado a isso, é um material com baixo custo quando comparado a outras cerâmicas avançadas. O que limita o seu uso em algumas aplicações é sua fragilidade, assim, houve a necessidade da criação de uma nova gama de materiais, os compósitos. Eles são capazes de reunir diferentes propriedades úteis num mesmo material. Uma combinação possível que tende a reduzir a fragilidade da alumina é a sua mistura com a zircônia, material que possui uma mudança de estrutura que proporciona o aumento da tenacidade à fratura da alumina. Esse trabalho tem como objetivo analisar duas formulações de compósitos: uma amplamente conhecida pelo mercado, composta por alumina e zircônia e outra contendo alumina, zircônia e niobato de alumínio. O niobato de alumínio tem a função de atuar como um formador de fase líquida no processo de sinterização, reduzindo assim o gasto energético para produzir uma mesma densificação, fazendo com que seja possível baratear o produto. Nesse estudo, foi possível analisar a possibilidade de produzir esses materiais por *flash sintering* e a sua influência na microestrutura do compósito. Observou-se que com 1% de aditivo foi possível produzir as amostras por *flash sintering*, é possível obter um aumento na dureza e a na densidade dos compósitos produzidos por sinterização convencional.

Palavras-chave: alumina, zircônia, niobato de alumínio, *flash sintering*, compósito, cerâmica.

ABSTRACT

SILVA, Luana P. B. **Effect of aluminium niobate (AlNbO_4) as an additive on conventional and flash sintering of alumina/zirconia composites.** 2019. 47f. Completion of course work – Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2019.

Alumina is a ceramic material widely used in many applications that require high mechanical strength. Allied to this, it is a low cost material when compared to other advanced ceramics. What limits its use in some applications is its fragility, so there was a need to create a new range of materials, the composites. They are capable of bringing together different useful properties in the same material. A possible combination that tends to reduce alumina brittleness is its admixture with zirconia, a material that has a change in structure that provides increased fracture toughness of alumina. This paper aims to analyze two composite formulation: one widely known in the market, composed of alumina and zirconia and another containing alumina, zirconia and aluminium niobate. Aluminium niobate has the function of acting as a liquid phase former in the sintering process, thus reducing energy consumption to produce the same densification, making it possible to cheapen the product. In this study, it was possible to analyze the possibility of producing these materials by flash sintering and their influence on the composite microstructure. It was observed that with 1% additive it was possible to produce the samples by flash sintering. It was possible to obtain an increase in hardness and density of the composites produced by conventional sintering.

Keywords: alumina, zirconia, aluminium niobate, flash sintering, composite, ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Polimorfismo da zircônia	16
Figura 2- Estrutura cristalina do niobato de alumínio	17
Figura 3- Transformação martensítica da zircônia	18
Figura 4- Diagrama de fase do sistema Al_2O_3/Nb_2O_5	20
Figura 5- Mecanismos de difusão que ocorrem durante a sinterização: (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) e (6) fluxo por deformação plástica.	21
Figura 6- Representação da sinterização via fase líquida.....	22
Figura 7- Curvas de sinterização convencional e por <i>flash sintering</i>	24
Figura 8- Fluxograma de atividades	25
Figura 9- Representação da sequência da mistura feita em moinho de bolas.....	27
Figura 10- Rampa de aquecimento: (a) para a sinterização convencional e (b) para <i>flash sintering</i>	28
Figura 11- Forno adaptado para o processo de <i>flash sintering</i>	29
Figura 12- Amostra embutida, lixada e polida	31
Figura 13- Resultados de DRX para a amostra de ZrO_2	32
Figura 14- Resultados de DRX para a amostra de Al_2O_3	33
Figura 15- Resultados de DRX para amostra de $AlNbO_4$	33
Figura 16- Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície polida dos compósitos sinterizados: (a) AZ 1400°C, (b) AZ 1500°C, (c) AZN 1400°C e (d) AZN 1500°C	37
Figura 17- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados: (a) AZ 1400°C, (b) AZN 1400°C e (c) AZN 1400°C sinterizados por <i>flash sintering</i>	38
Figura 18- Imagens obtidas por elétrons secundários através de microscopia eletrônica de varredura sinterizados convencionalmente: (a) AZ 1400°C e (b) AZN 1400°C	39
Figura 19- Curvas de retração linear dos compósitos sinterizados no forno de <i>flash sintering</i>	40
Figura 20- Imagem da amostra que apresentou fusão localizada (AZN 0,3 A)	41

Figura 21- Gráficos de retração, corrente e tensão para as amostras: (a) AZ 0,3 A; (b) AZN 0,1 A e (c) AZN 0,3 A.....	42
Figura 22- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas no modo de elétrons secundários: (a) AZN 1400°C <i>flash sintering</i> 0,3 A e (b) AZN 1400°C sinterização convencional	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Lista de reagentes com as especificações do fabricante.	26
Tabela 2- Composição de cada formulação de compósito e sua sigla.....	26
Tabela 2- Valores de densidade dos compósitos.....	34
Tabela 3- Resultados do ensaio de microdureza Vickers	35
Tabela 4- Resultados do ensaio de tenacidade à fratura por indentação	36
Tabela 5- Resultados de densidade relativa e retração para as amostras obtidas por <i>flash sintering</i>	41

LISTA DE SIGLAS

Al_2O_3	Alumina
ZrO_2	Zircônia
AlNbO_4	Niobato de alumínio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AZ	Compósito alumina/zircônia
AZN	Compósito alumina/zircônia/niobato de alumínio
PABA	Ácido para-aminobenzóico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização.....	12
1.2 Objetivo Geral	13
1.3 Objetivos Específicos.....	13
1.4 Justificativa.....	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS	14
2.1.1 Alumina.....	14
2.1.2 Zircônia.....	15
2.1.3 Niobato de alumínio.....	16
2.2 COMPÓSITOS.....	17
2.2.1 Compósitos alumina-zircônia	17
2.3 SINTERIZAÇÃO.....	19
2.3.1 Via fase sólida	19
2.3.2 Via fase líquida	21
2.3.3 Sinterização não convencional	22
2.3.3.1 <i>flash sintering</i>	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES.....	24
3.2 MATERIAIS.....	25
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
3.3.1 Preparação dos pós.....	25
3.3.2 Conformação	26
3.3.3 Sinterização	27
3.3.4 Caracterização.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5 CONCLUSÃO	43
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Uma cerâmica pode ser definida como todos os materiais inorgânicos obtidos com tratamento térmico em temperaturas elevadas, exceto os metálicos (ANFACER, 2019). Dentro dessa classe, existem materiais utilizados em aplicações especiais que exigem rigoroso controle de processo, são eles denominados como cerâmicas avançadas.

Entre as principais cerâmicas avançadas, destaca-se a alumina devido a sua alta resistência mecânica e seu baixo custo quando comparada às outras cerâmicas. Este material, quando combinado com outros materiais, torna-se ainda mais atrativo em diversos segmentos.

A combinação de um ou mais materiais é denominado compósito, onde é possível aliar as propriedades úteis de diferentes fontes. A alumina é comumente utilizada com a zircônia, pois é um material que oferece tenacidade à fratura, e, quando combinada com a dureza da alumina aumenta a gama de aplicações desses materiais.

A produção desses compósitos consiste em sinterizar a mistura dos pós já conformados. Para isso, são utilizadas altas temperaturas. Uma alternativa a essa “desvantagem” é a utilização de materiais que atuam como aditivos pra facilitar a sinterização do compósito, reduzindo a temperatura necessária para densificação (CHEN, et al., 2016).

Através do rigoroso controle de qualidade, é possível obter materiais cada vez mais acessíveis, com propriedades mecânicas excelentes e, dependendo da composição, com diferentes aplicações no mercado.

Portanto, este estudo teve como objetivo verificar a influência da adição de niobato de alumínio na sinterização convencional e *flash* com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas desses compósitos e determinar a viabilidade de utilização desse aditivo para gerar uma maior economia na fabricação desses materiais.

1.2 Objetivo Geral

Estudar a influência do niobato de alumínio (AlNbO_4) como aditivo de sinterização convencional e *flash* de um compósito alumina/zircônia.

1.3 Objetivos específicos

- Produzir compósitos de alumina/zircônia e de alumina/zircônia/niobato de alumínio;
- Realizar a sinterização dos compósitos em forno convencional e *flash sintering*;
- Caracterizar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compósitos sinterizados convencionalmente
- Avaliar a ocorrência da técnica de sinterização *flash* nos compósitos de alumina/zircônia e de alumina/zircônia/niobato de alumínio e seus efeitos nos parâmetros de sinterização.

1.4 Justificativa

São conhecidas as diversas aplicações dos compósitos de α -alumina com t-zircônia (pilares cerâmicos dentários, ferramentas de corte, produtos auxiliares para a indústria de solda, blindagem cerâmica, entre outros) por suas excelentes propriedades, como a alta tenacidade à fratura e alta resistência mecânica. Porém, a produção desses compósitos se torna cara (devido ao consumo de energia), pois está ligada a uma sinterização via fase sólida que exige elevadas temperaturas para a consolidação do material (SANTANA, 2015; SILVA, 2014).

Por isso, a ideia do estudo é usar niobato de alumínio como aditivo de sinterização. Esse elemento altera a forma de consolidação do material, formando fase líquida, o que reduz a temperatura em que ocorre a densificação e a eliminação de poros, fazendo assim com que seu custo seja reduzido devido à diminuição de gasto energético. Ainda nessa ênfase, busca-se também comparar os compósitos produzidos por *flash sintering* a fim de encontrar uma redução ainda maior nos custos de produção desse material, já que essa é uma técnica de fabricação que

visa reduzir a temperatura de sinterização por meio da aplicação de um campo elétrico sobre a amostra durante o processo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Segundo Callister (2002), os materiais cerâmicos são encontrados na forma de compostos (óxidos, nitretos e carbetos, entre outros). Entre as suas características estão o seu caráter isolante, alta resistência mecânica e o seu frequente comportamento quebradiço.

Algumas aplicações específicas dos materiais cerâmicos exigem um maior controle na fabricação. Isso constitui uma classe de materiais cerâmicos denominada de cerâmicas avançadas. Estes materiais são conhecidos por serem produzidos por meio de matérias-primas sintéticas, com rigoroso controle de processo, além de possuírem alto valor das propriedades úteis para determinadas aplicações (CALLISTER, 2002).

2.1.1 Alumina

Segundo Harper (2001), a alumina é um material com excelente resistência ao ataque químico, resistente em altas temperaturas, e é considerado um dos materiais mais duros e de baixo custo em relação a outras matérias-primas especiais. É amplamente utilizada em diversas aplicações, como revestimento refratário, abrasivo, como ferramenta de corte, entre outras.

A alumina pode ser produzida de diversas maneiras. Em laboratório pode ocorrer por meio de variadas técnicas de síntese (CARTAXO et al., 2011; BARROS, 2008; ZAO et al., 2007). As principais diferenças entre os métodos são, primeiramente, o custo, e também propriedades fundamentais como: pureza, tamanho de partícula e morfologia. O processo Bayer, comumente utilizado em produções de larga escala, produz uma alumina com tamanho superior e morfologia irregular, além de haver uma grande quantidade de sódio (oriundo do processo) que

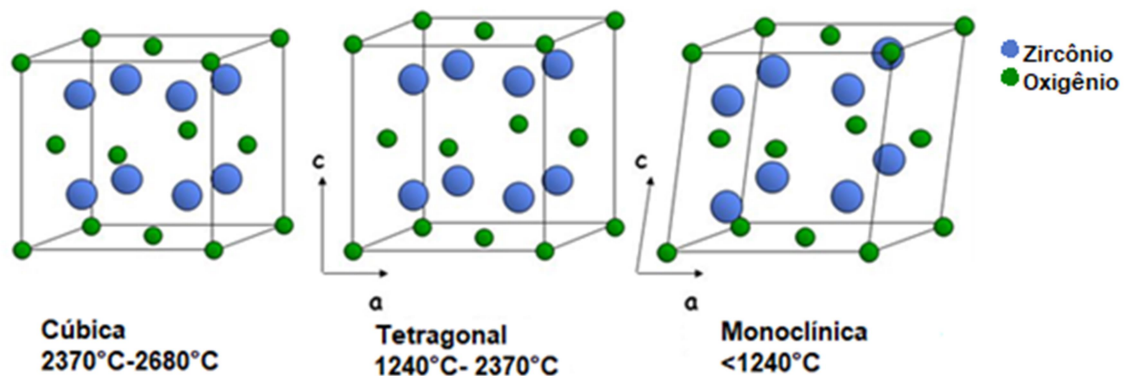
pode resultar em problemas na fabricação de cerâmicas com alto controle de processamento (ABCERAM, 2016).

A forma mais estável termodinamicamente da alumina é conhecida por *corundum* (α -alumina), que se apresenta com uma rede hexagonal e estrutura cristalina romboédrica, e, devido às ligações serem predominantemente direcionais, esse material responde com alto módulo de elasticidade e dureza (ARAÚJO, 2015).

2.1.2 Zircônia

Classificada como uma das cerâmicas com maior tenacidade à fratura, a zircônia é um material amplamente utilizado em diversos setores da engenharia, destacando principalmente aplicações como células a combustível de óxido sólido, revestimentos de barreira térmica e bombas de oxigênio. Possui três fases de baixa pressão que se tornam estáveis com temperaturas mais altas: a monoclinica, a tetragonal e a cúbica (SHACKELFORD, 2008). Na Figura 1 estão representadas as diferentes configurações que podem ser encontradas na zircônia.

Figura 1- Polimorfismo da zircônia



Fonte: Adaptado de <https://slideplayer.com/slide/10197585/34/images/25/Mechanical+properties.jpg>

de

As principais propriedades interessantes da zircônia se encontram nas fases não estáveis à temperatura ambiente (cúbica e tetragonal). Assim, faz-se necessário o uso de aditivos estabilizantes, como por exemplo o óxido de ítrio (Y_2O_3), o óxido de magnésio (MgO) e alguns óxidos de terras raras (YOSHIMURA et al., 2007; BELO et al., 2013).

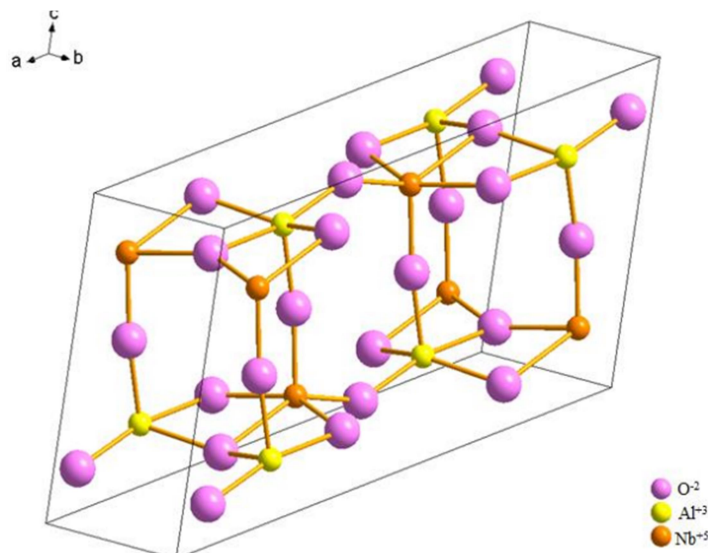
A zircônia pode ser obtida através do minério badeleíta e zirconita e por diversos processos laboratoriais. Entre eles, destacam-se a coprecipitação, sol-gel e a cloração (SILVA, et al. 2013).

2.1.3 Niobato de alumínio

O niobato de alumínio é obtido com reações entre o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e a alumina. Em contato com outros materiais (como a alumina) pode apresentar uma grande importância com relação ao controle de crescimento de grãos. É aplicado em diversos segmentos como catalisadores, sensor de detecção de gases alcoólicos, entre outros (GOMES, 2016).

Marçal (2017) provou em seu trabalho que a adição de pequenas quantidades de AlNbO_4 pode reduzir a temperatura de sinterização de compósitos contendo alumina. Além disso, relatou que a dureza tem um resultado satisfatório até a adição de 2% em peso desse material, indicando a importância de estudos nessas configurações para que se possa obter um avanço, já que o Brasil possui a maior reserva de nióbio do mundo (GARATTONI, 2017). Na Figura 2 está representada a estrutura cristalina observada no niobato de alumínio.

Figura 3- Estrutura cristalina do niobato de alumínio



Fonte: Gomes, 2016 apud Efremov et al., 1981.

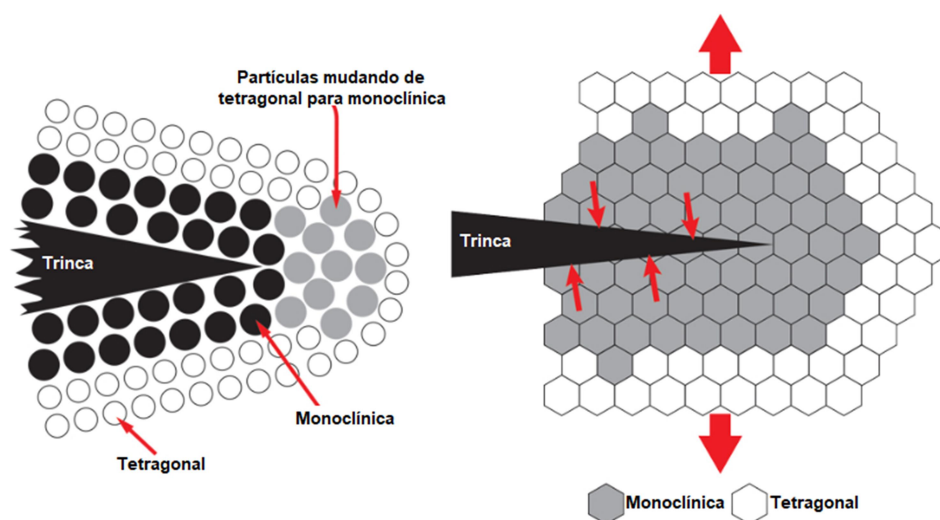
2.2 COMPÓSITOS

Os materiais compósitos surgiram há milhares de anos para suprir a demanda de melhor gerenciamento das propriedades dos materiais. Um compósito é formado por constituintes distintos que possuem uma interface entre si. Geralmente, esses materiais são formados por dois constituintes: uma fase contínua (chamada de matriz) e uma fase dispersa (reforço), e as propriedades resultantes desses materiais são um balanço de suas configurações medidas separadamente (CALLISTER, 2002).

2.2.1 Compósitos alumina-zircônia

Em presença de uma matriz de alumina, a característica de interesse da zircônia torna-se a alta tenacidade e está ligada ao fato de que quando uma trinca começa se propagar, a fase próxima à trinca (tetragonal) sofre uma transformação martensítica para a fase monoclinica (termodinamicamente estável). Essa mudança de fase provoca uma expansão do material de 3 a 5% em volume, fazendo com que a trinca seja comprimida e dificulte a sua propagação, como visto na Figura 4 (CAMERINI, 2013).

Figura 3- Tenacificação da zircônia



Fonte: Adaptado de Glidewell Laboratories <<https://glidewelldental.com/education/chairside-dental-magazine/volume-11-issue-3/bruxzir-full-strength-vs-anterior>>.

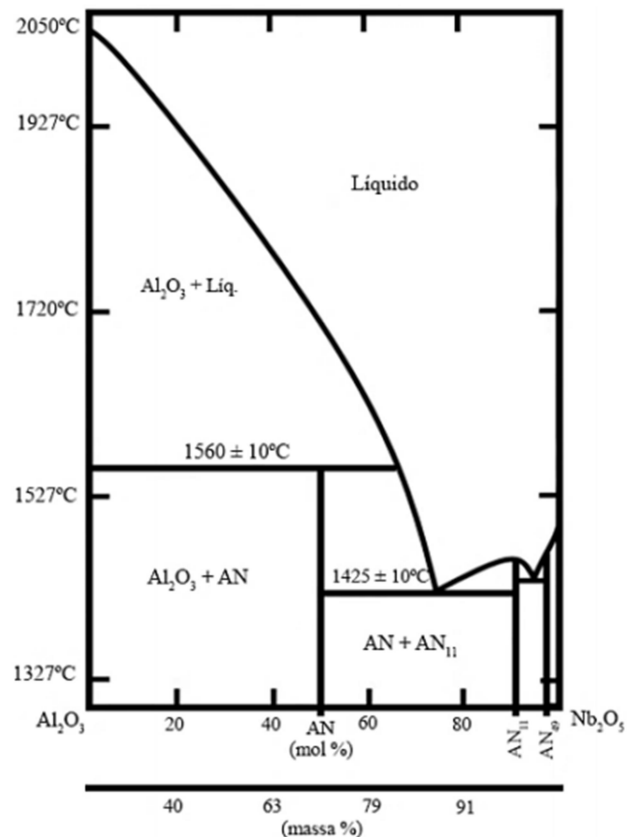
A zircônia tem grande importância também por possuir a capacidade de diminuir o crescimento de grão da alumina. Dentre as aplicações desse tipo de composto, destacam-se o uso em pilares cerâmicos dentários, ferramentas de corte, produtos auxiliares para a indústria de solda, blindagem cerâmica, entre outras (SANTANA, 2015; SILVA, 2014; MACEA, 2019).

2.3 SINTERIZAÇÃO

Embora utilizada há muitos anos, a sinterização só começou a ser estudada em 1940. Essa é uma técnica de processamento em que os materiais são consolidados a partir de pós. Por meio dela, é possível controlar a porosidade do produto final, por meio dos parâmetros de processo, tais como tempo, taxa de aquecimento, temperatura e grau de compactação. Esses fatores, em grande parte, são determinados a partir do estudo do diagrama de fase dos constituintes da amostra (KANG, 2005). Na Figura 4 está apresentado o diagrama de fase do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em que é possível observar que a formação de AlNbO_4 ocorre exatamente na composição de 50% de Al_2O_3 e 50% de Nb_2O_5 .

Marçal, et al. (2017) sintetizou o niobato de alumínio utilizando a razão estequiométrica de 1:1 após realizar a mistura dos pós em moinho de bolas por 8 horas. A sinterização foi realizada com um patamar de 1200°C .

Figura 4– Diagrama de fase do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: GOMES, 2016 apud ROTH et al., 1981. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DO AlNbO_4 NO SISTEMA $(x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ POR TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MICROSCOPIA ELETRÔNICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO.** 2016, 181 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Doutorado em Engenharia), Porto Alegre-RS.

2.3.1 Sinterização via fase sólida

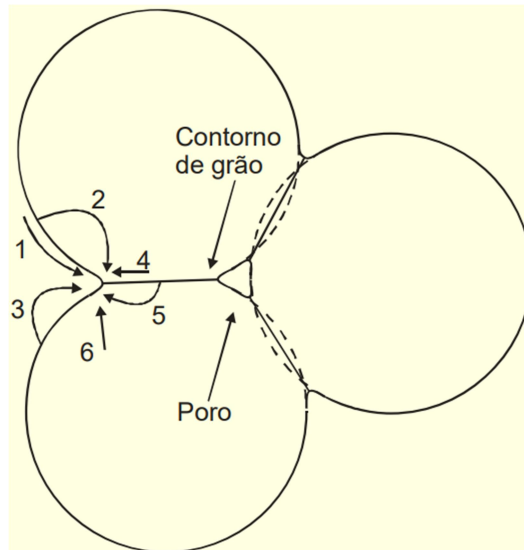
A sinterização via fase sólida é caracterizada por haver um empescoamento no ponto de contato entre partículas quando estas são aquecidas suficientemente para ativar mecanismos de difusão. Após o empescoamento, no outro estágio, tem-se o aumento do contato entre as partículas, formando os contornos de grão e diminuindo os vazios da peça. É nessa etapa que as propriedades do material se desenvolvem. No último estágio os poros são fechados e vão sendo eliminados com o aumento do tamanho de grão. Por isso, esse processo é altamente sensível aos cuidados de preparação do material a verde (BARSOU, 2003).

Alguns dos mecanismos presentes nas etapas de sinterização, segundo Barsoum (2003) são: evaporação-condensação, difusão na superfície para o pescoço, escoamento e difusão atômica.

Na etapa de evaporação-condensação, ocorre a evaporação na parte convexa do grão, que é condensado em seguida na superfície côncava do pescoço formado entre os grãos. Na difusão ocorre a passagem do material para as regiões mais pobres, aumentando a densidade. A etapa de escoamento trata-se da movimentação do líquido que é formado na superfície do grão e possui alta viscosidade, pode ser visto macroscopicamente através do transporte de massa.

Na Figura 5 são mostrados os diferentes mecanismos de difusão que ocorrem durante a sinterização para o efetivo aumento de densidade.

Figura 5- Mecanismos de difusão que ocorrem durante a sinterização: (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) e (6) fluxo por deformação plástica.



Fonte: FERREIRA, E. B. **Sinterização ou Queima de Materiais Cerâmicos**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4413471/mod_resource/content/1/3-Materiais%20Cer%C3%A2micos%20-%20Sinteriza%C3%A7%C3%A3o%20ou%20queima.pdf>. Acesso em 13 de novembro de 2019.

A soma desses mecanismos descritos na Figura 5, leva ao aumento da densificação pelo transporte de material entre os grãos. Os fatores que interferem nesse tipo de sinterização são a temperatura, a densidade a verde (grau de compactação), a uniformidade da microestrutura verde do material, a atmosfera do forno, a presença de impurezas e a distribuição de tamanhos de partícula (BARSOUM, 2003).

2.3.2 Sinterização via fase líquida

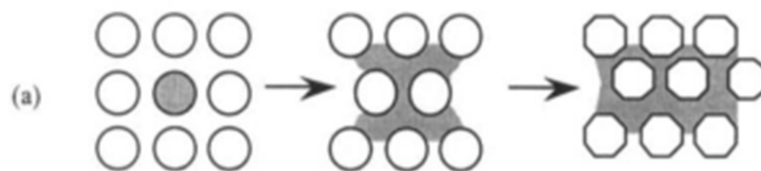
Na sinterização via fase líquida, tem-se a formação de líquido durante o processo, causada pela fusão de algum componente da amostra ou pela reação entre dois ou mais componentes (SILVA, JÚNIOR, 1998). Segundo Furlan (2013) a formação de líquido faz com que a cinética seja aumentada, aumentando assim a densificação e a evolução microestrutural.

A sinterização via fase líquida se desenvolve, basicamente, em três estágios. O primeiro estágio, rearranjo, é onde se inicia a penetração do líquido entre as partículas. A molhabilidade do líquido é de suma importância, pois ela que ditará a velocidade da sinterização, devido às forças capilares do líquido sobre as partículas. A resposta do material nesse estágio é como um sólido viscoso (FURLAN, 2013).

Furlan (2013) descreve que, no segundo estágio (solução/reprecipitação), há transporte de material da matriz para o líquido, com a formação de um esqueleto, aumentando os contatos e iniciando a coalescência de partículas. O fenômeno é ilustrado na Figura 6. No último estágio ocorre pouco aumento na densificação do material, podendo ocorrer aumento do grão, fazendo com que as propriedades mecânicas sejam diminuídas.

Esse tipo de sinterização, em comparação com o via fase sólida é mais rápido e possibilita maior densificação do material sinterizado, além de exibir uma atratividade muito grande quando se deseja produzir um material compósito (SILVA e JÚNIOR, 1998).

Figura 6- Representação da sinterização via fase líquida



Fonte: Adaptado de BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor and Francis, 2003.

2.3.3 Sinterização não convencional

Em busca de aumentar a gama de aplicações e aprimorar as cerâmicas já existentes, surgiram alguns métodos para a realização da sinterização. Entre eles,

destacam-se as técnicas de sinterização assistida por campo (*field-assisted sintering techniques* – FASTs), nas quais a amostra é aquecida através da passagem de corrente elétrica (SALEM, 2017).

2.3.3.1 *Flash Sintering*

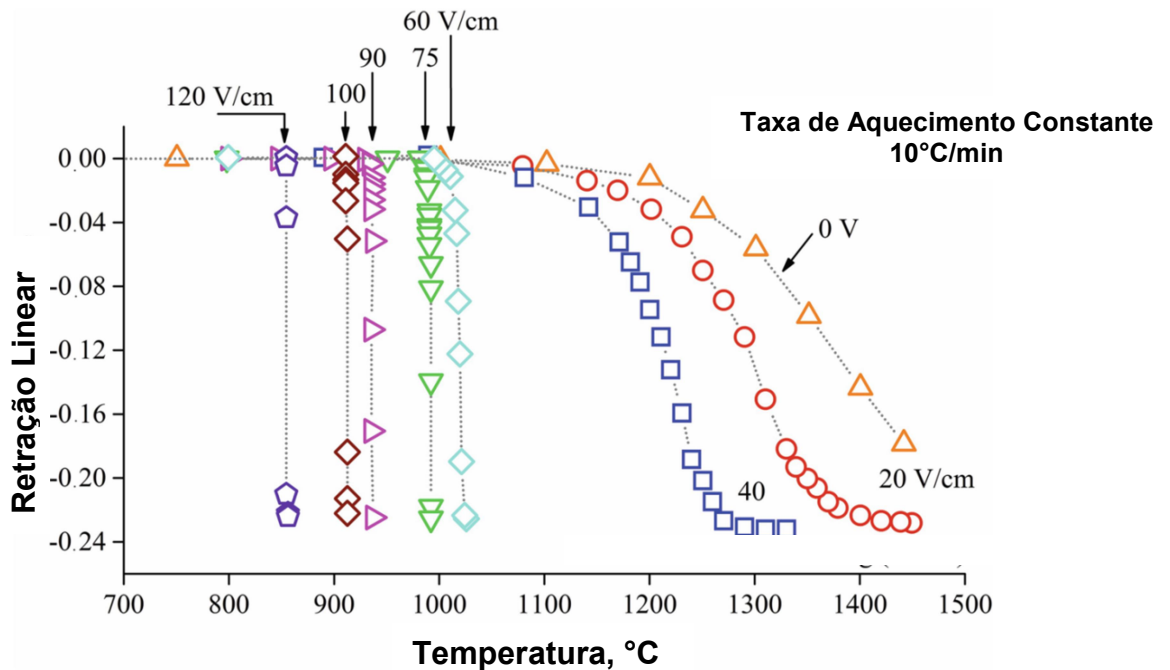
Para Raj et al. (2013), o *flash sintering* pode ser definido como “um método de sinterização de um material que compreende simultaneamente a exposição do material a um campo elétrico e ao calor, de forma tal que o material é sinterizado, enquanto o campo elétrico é entre 7,5 e 1000 V/cm, e a ocorrência da sinterização é acompanhada por uma dissipação de potência entre 10 e 1000 mW.mm⁻³. Essa sinterização é acompanhada por um aumento não linear na condutividade do material, e onde o tempo entre o início e final da sinterização é menos do que um minuto”.

Segundo Cologna (2011), o *flash sintering* é caracterizado principalmente por dois fenômenos: o aumento repentino na taxa de sinterização (que ocorre em alguns segundos) a uma determinada temperatura e campo elétrico aplicado, e um aumento acentuado na condutividade elétrica da amostra. O fenômeno pode ser observado na Figura 9, em que na sinterização convencional, há uma inclinação da curva, explicado pelo tempo demorado para que ocorra a retração do material; por outro lado nas curvas por *flash*, tem-se a retração ocorrendo em poucos segundos, sinalizando uma sinterização ultrarrápida. É possível ver também a influência da intensidade do campo elétrico aplicado, sendo que, quanto maior, menor é a temperatura necessária para ocorrer a sinterização.

Embora a maioria dos estudos com relação ao *flash sintering* sejam em relação a zircônia, atualmente as pesquisas estão sendo voltadas para materiais compósitos. Esses estudos têm o intuito de verificar a possibilidade de obter materiais com matriz não condutora e pequenas frações de um condutor iônico através de *flash sintering*. Com o avanço dessa tecnologia, será possível obter produtos mais competitivos e aumentar a gama de aplicações (SALEM, 2017; OJAIMI, 2019).

A Figura 7 apresenta curvas típicas de *flash sintering* com a variação do campo elétrico aplicado para uma amostra de zircônia.

Figura 9- Curvas de sinterização convencional e por *flash sintering*



Fonte: Adaptado de DUDINA, D. V.; OLEVSKY, E. A. **Flash Sintering**. Springer, 2018.

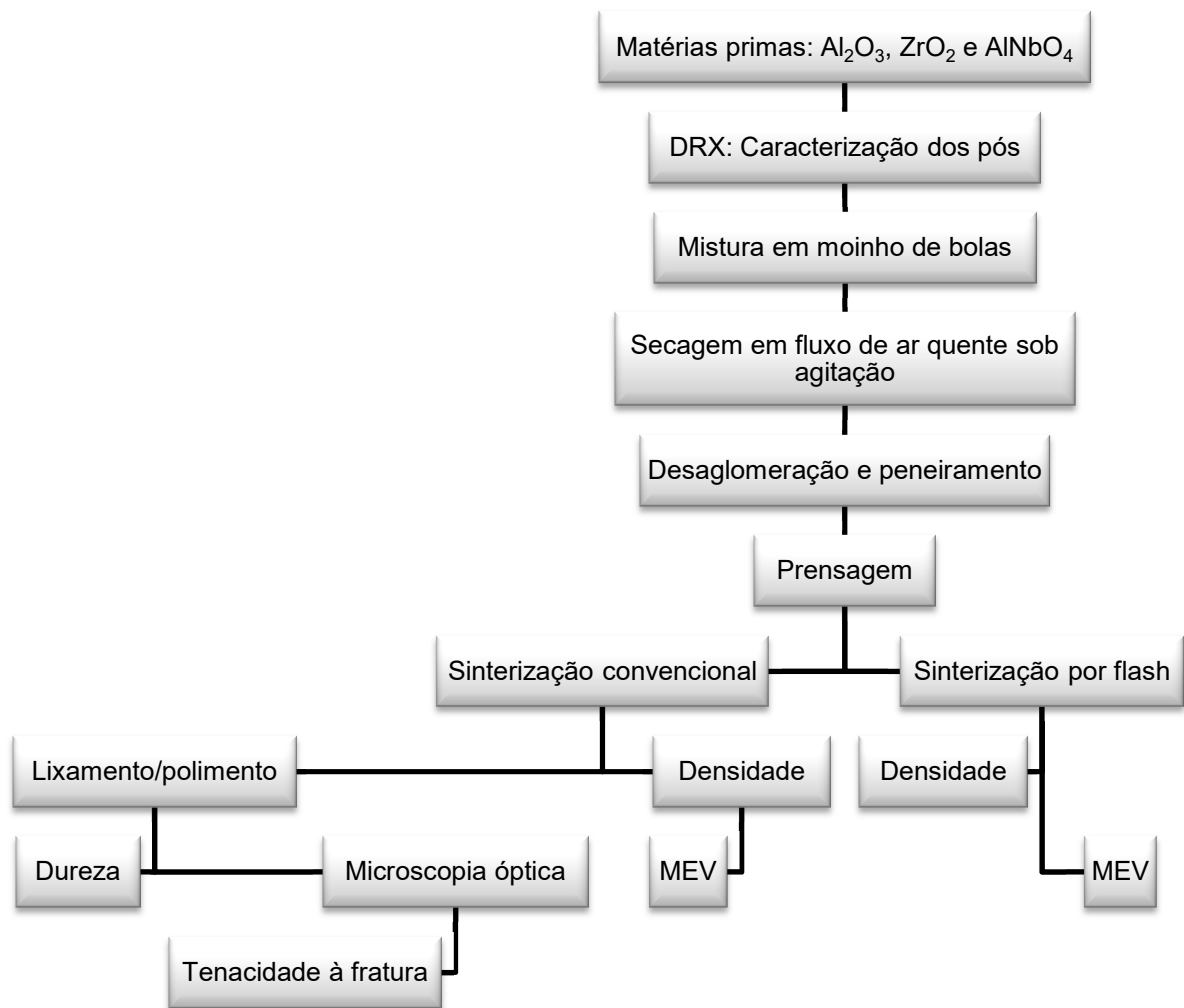
Embora ainda seja muito discutido, acredita-se que o evento de *flash* ocorre devido o aquecimento pelo efeito Joule, onde a energia elétrica se transforma em energia térmica em um condutor, estabelecendo uma corrente (PASSOS, 2009). Essa técnica de consolidação vem sendo muito estudada, em especial para óxidos que são condutores em altas temperaturas, pois pode proporcionar uma diminuição nos gastos de produção, pois não é necessário atingir elevadas temperaturas para produzir o material. Além disso, por acontecer o fenômeno muito rapidamente é possível obter uma microestrutura mais refinada, pois não há espaço de tempo para ocorrer o crescimento dos grãos (RAJ, 2012; FRANCIS, 2012; DONG, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as atividades que foram realizadas, assim como os materiais e metodologia que foram aplicados para obtenção dos resultados. O fluxograma da metodologia aplicada é apresentado na Figura 8.

3.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

Figura 8– Fluxograma da metodologia aplicada



Fonte: Autoria própria.

3.2 MATERIAIS

Na Tabela 1 estão listados os materiais usados para a elaboração dos corpos de prova para pesquisa.

Tabela 1- Lista de reagentes com as especificações do fabricante.

Cerâmicos	Marca	Densidade (g/cm³)
Alumina, (Al ₂ O ₃) AKP-53	Sumimoto Chemicals, Japão	3,98
Niobato de alumínio, (AlNbO ₄)	Cedido pela Universidade de São Paulo	4,60
Zircônia, (ZrO ₂) TZ-3Y-E	Tosoh, Japão	6,05

Fonte: Autoria própria.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Preparação dos pós

Na Tabela 2, estão apresentadas as composições utilizadas em cada compósito e a sigla correspondente.

Tabela 2- Composição de cada formulação de compósito e a sigla correspondente

Composição (Volume)	Sigla
95% Al ₂ O ₃ e 5% ZrO ₂	AZ
94% Al ₂ O ₃ , 5%ZrO ₂ e 1% AlNbO ₄	AZN

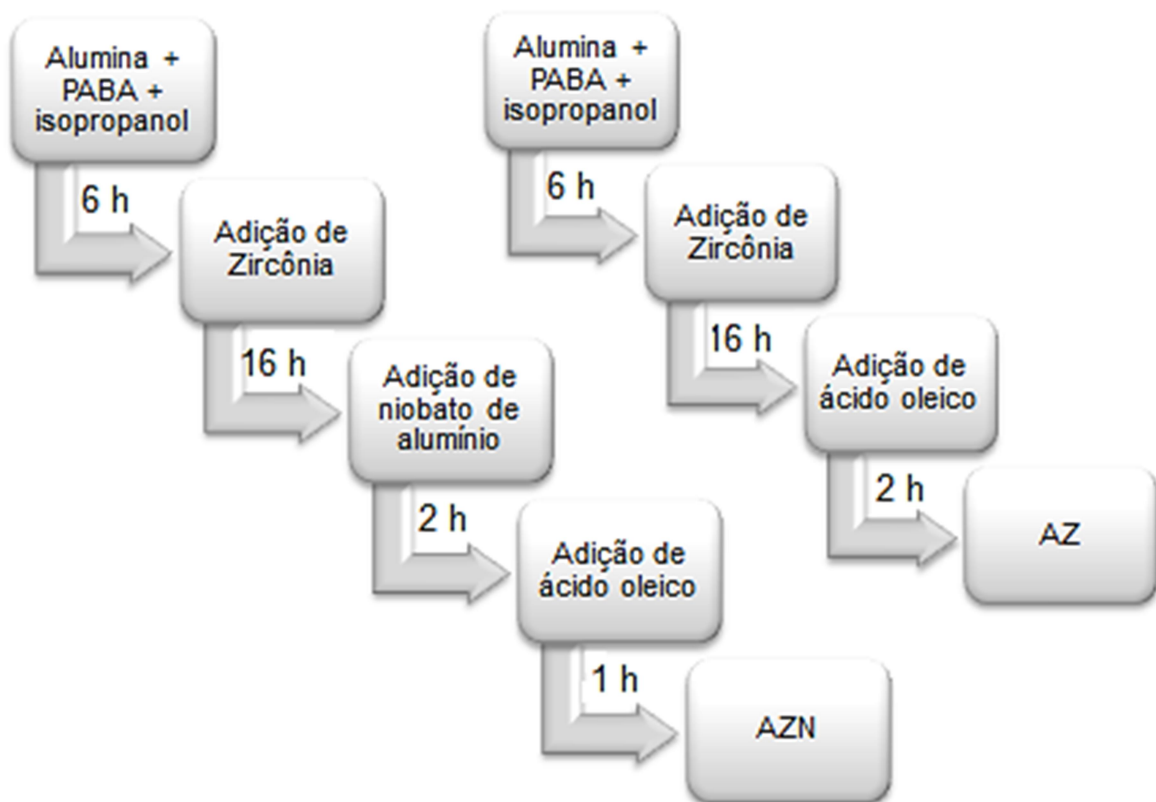
Fonte: Autoria própria.

Os pós foram primeiramente caracterizados por meio da técnica de difração de raios X, que permitiu confirmar as fases presentes nos materiais de partida. Depois, os pós foram pesados utilizando a balança digital Shimadzu UX620H de acordo com as proporções volumétricas de 95% de α -alumina, 5% de t-zircônia para a primeira composição, e 94% de α -alumina, 5% de t-zircônia e 1% de aluminato de nióbio para a segunda composição.

Depois de pesados, os pós foram misturados em moinho de bolas (Solab, SL34) utilizando um jarro de HDPE (marca Nalgene) e bolas de zircônia estabilizada de 5 mm de diâmetro em meio alcoólico utilizando isopropanol. Na função de

defloculante, foi utilizado 0,5% em peso de ácido para-aminobenzoico (PABA) que foi misturado com a alumina por 6 horas com uma razão de 3:1 bola:material. Passada as 6 horas, adicionou-se a zircônia que foi misturada por mais 16 horas, e, posteriormente, 0,5 ml de ácido oleico (lubrificante), por 2 horas. Para a segunda composição, o processo foi o mesmo até a adição de zircônia, após, foi adicionado o niobato de alumínio que foi misturado por 2 horas. Por último, adicionou-se ácido oleico que se manteve no moinho por mais 1 hora. Uma representação esquemática da sequência e tempo em que cada componente foi inserido na mistura é apresentado na Figura 9.

Figura 9- Representação da sequência da mistura feita em moinho de bolas



Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Conformação

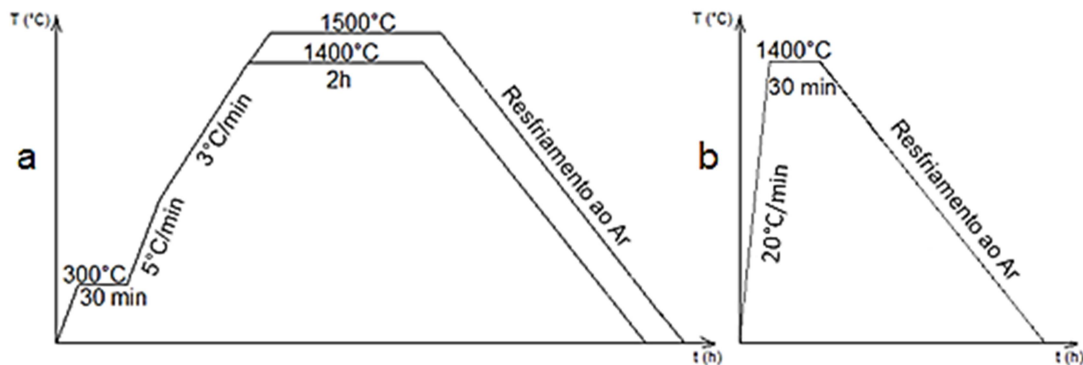
Ao final da mistura dos pós, os mesmos foram sujeitos a secagem com fluxo de ar quente sob agitação. Depois de seca, a mistura de pós foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em uma peneira de *nylon* de malha 200 *mesh*. Os pós foram submetidos a prensagem uniaxial na forma de pastilhas cilíndricas em

um molde com 10 mm de diâmetro, onde se utilizou uma tensão de 60 MPa na prensa hidráulica Skay 30 ton.

3.3.3 Sinterização

As pastilhas prensadas nas duas composições foram encaminhadas a um forno convencional de alta temperatura com resistência de siliceto de molibdênio (marca Inti, modelo 54/2011) com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir 300 °C, onde houve uma isoterma por 30 minutos para que ocorresse a eliminação dos materiais orgânicos. Na temperatura de 800°C a taxa de aquecimento foi alterada para 3 °C/min e se manteve contínua até a temperaturas de patamar selecionadas para sinterização, que foram de 1400°C e 1500 °C por 2 horas. Após isso, o resfriamento ocorreu de forma natural. Um esquema da rampa de aquecimento para a sinterização convencional e *flash sintering* é apresentado na Figura 10.

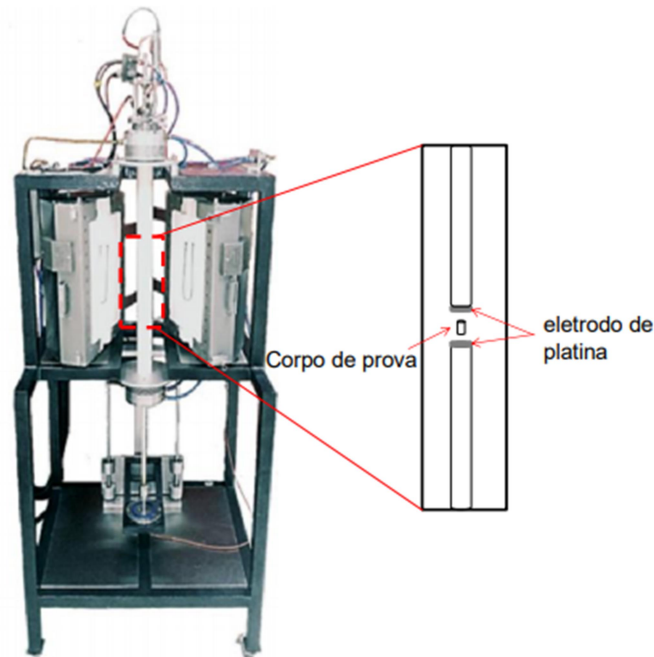
Figura 10 – Rampa de aquecimento: (a) para a sinterização convencional e (b) para *flash sintering*.



Fonte: Autoria própria

Os compósitos foram submetidos também a uma sinterização não convencional, a fim de observar o fenômeno *flash sintering* e se as amostras seriam capazes de sofrer esse tipo de sinterização. Para isso, foi utilizado um forno tubular adaptado conforme a Figura 11.

Figura 11- Forno adaptado para o processo de *flash sintering*



Fonte: OJAIMI, C. L. apud CAMPOS, J. V. **Comportamento de compósitos ZrO_2 / Al_2O_3 usando os processos de *flash sintering* e sinterização convencional.** Universidade de São Paulo (Doutorado em Ciências), Pirassununga, 2019.

As amostras AZ foram programadas para a temperatura de 1400°C com patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 20°C/min, e corrente de 0,3 A ligados a uma fonte de tensão de 750 V/cm, já nas AZN, foi programado para 1400°C por 30 minutos, porém com correntes de 0,3 A e 0,1 A e mesma tensão para verificar a diferença de retração entre elas. Nas amostras que ocorreu o *flash sintering*, o forno e o forno foram desligados imediatamente para que não houvesse crescimento de grão indesejado.

3.3.4 Caracterização

Posteriormente as amostras foram medidas e pesadas para a determinação da densidade volumétrica (obtida por meio da Equação (1)), seguidas pelo ensaio de densidade aparente segundo a norma ASTM C373-18.

$$D = \frac{m}{v} \quad (1)$$

A norma ASTM C373-18 prevê a utilização do Princípio de Arquimedes para a

obtenção da densidade aparente de materiais cerâmicos. Para isso, foi necessário deixar as amostras imersas por 24 h em água destilada, e, após, obter a massa úmida e imersa. Continuando o procedimento da norma, as amostras foram secas em estufa por 24 h e pesadas para a obtenção da massa seca. A partir das medidas, a densidade foi calculada utilizando a Equação (2).

$$DA = \frac{ms}{mu-mi} \times \rho_a \quad (2)$$

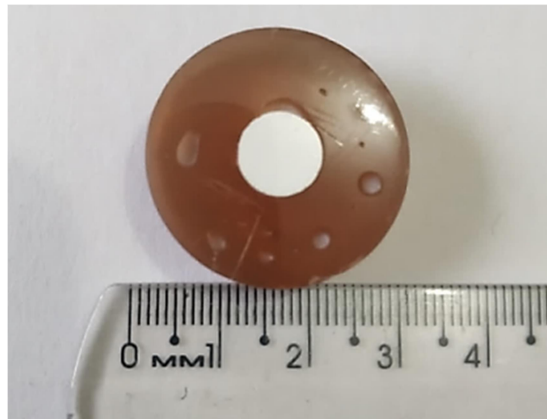
Em que, DA é a densidade aparente, ms é a massa seca, mu é a massa úmida, mi é a massa imersa e ρ_a é a densidade da água na temperatura do ensaio. Nesse tipo de ensaio, consideram-se os poros abertos da amostra, ou seja, é possível obter um resultado mais próximo do valor real. Comumente a densidade é expressa em termos da densidade relativa à densidade teórica do material, como mostra a Equação (3).

$$DR = \left(\frac{DA}{DT} \right) \times 100 \quad (3)$$

Na Equação (3), DR é a densidade relativa, DA é a densidade aparente e DT é a densidade teórica do compósito segundo a sua composição.

Após as medições, as amostras com maior densidade (nas duas composições e temperaturas) foram embutidas em resina poliéster para facilitar o manuseio nas operações de lixamento/polimento (Figura 12). O lixamento foi feito com o auxílio da politriz (marca Fortel, modelo PLF), com uma série de lixas, começando na grana 80, seguido pelas granas 220, 400 e 600. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 0,25 μm .

Figura 12– Amostra embutida, lixada e polida



Fonte: Autoria própria.

Com as amostras polidas, realizou-se o desembutimento e as mesmas foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers utilizando o microdurômetro Vickers de marca Future-Tech Corp., modelo FM800. As indentações foram feitas em posições aleatórias na superfície polida da amostra. No equipamento, foi utilizada uma carga de 9,81 N (1 kgf) por 10 s, sendo 10 indentações por amostra.

Após os ensaios de dureza, as amostras foram levadas ao microscópio óptico de marca Zeiss, modelo Scope A1, a fim de obter um perfil dos poros presentes no material e comparar as diferentes composições/temperaturas.

A fim de determinar a tenacidade à fratura do compósito, as amostras foram ensaiadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa, utilizando um microdurômetro Vickers (marca Leica, modelo VMHT MOT), com uma carga de 19,62 N (2 kgf) por 60 s, de forma que as indentações gerassem trincas em suas pontas. Utilizando o *software* de análise de imagem ImageJ® determinou-se o comprimento das quatro meias-diagonais de cada indentação, até a ponta da trinca formada nos seus vértices e, utilizando a Equação (4), (CASTRO apud EVANS, 2016) foi possível obter um valor empírico para K_{IC} .

$$K_{IC} = 0,15(H\sqrt{a}) \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (4)$$

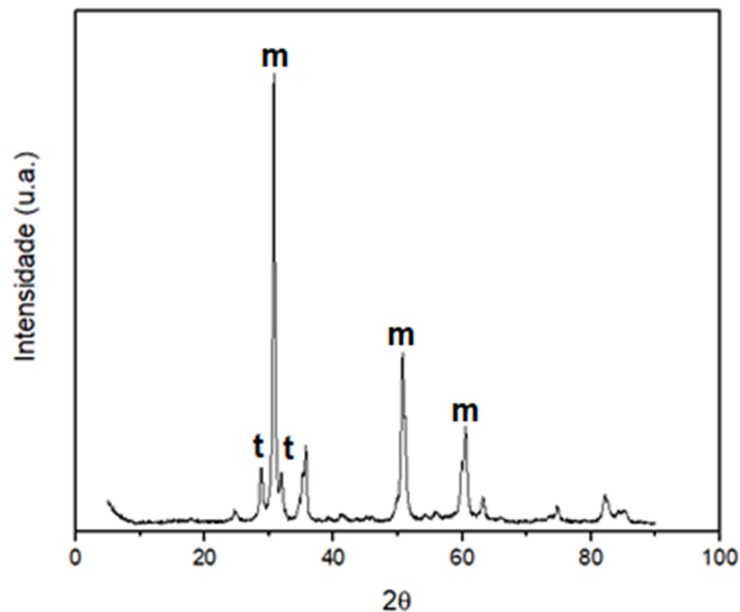
Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura, H é a dureza Vickers (MPa), c é o comprimento médio das trincas radiais medidas a partir do centro (m), e a é o comprimento médio da metade da diagonal da indentação Vickers (m).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos a partir da análise da difração de raios X confirmaram os materiais propostos no trabalho através da comparação dos picos de difração com as fichas JCPDS.

Na Figura 13 tem-se o difratograma da amostra de ZrO_2 , que foi confirmada a partir da ficha 88-1007 e 86-1451, contendo duas fases presentes no material: tetragonal e monoclinica, respectivamente.

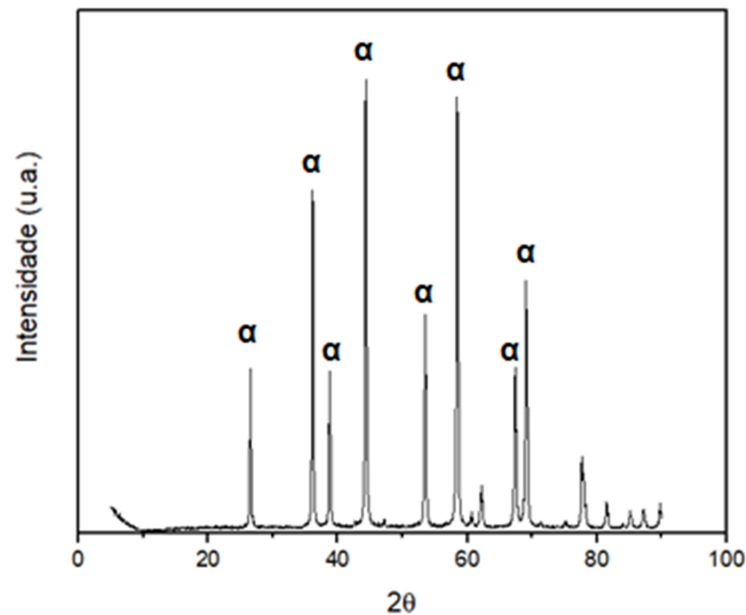
Figura 13- Resultados de DRX para a amostra de ZrO_2



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14 são apresentados o resultados da difração de raios x para a amostra de alumina. Foram detectados os picos através da ficha 88-0826, confirmando que trata-se de um material com sistema cristalino romboédrico.

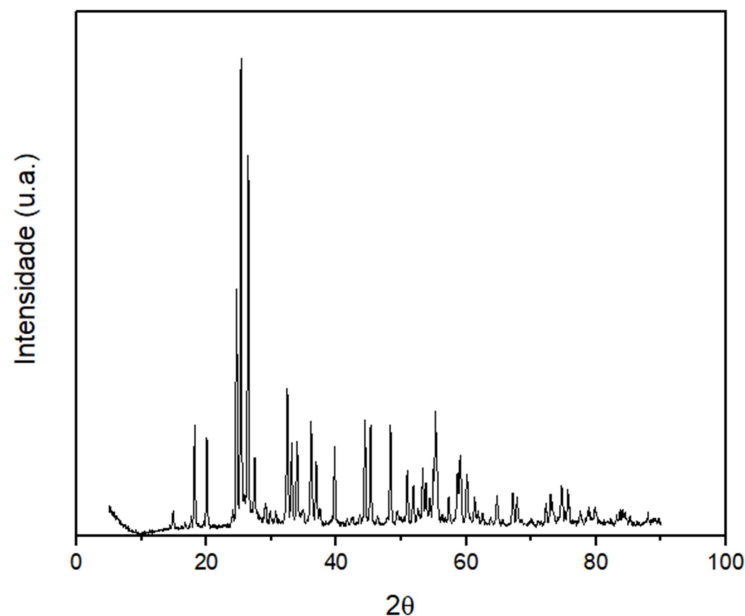
Figura 14- Resultados de DRX para a amostra de Al_2O_3



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 15 está representado o difratograma da amostra de AlNbO_4 , que foi confirmado também a partir das fichas JCPDS. Nesse material que foi sintetizado em laboratório, foram encontrados também picos de alumina e de óxido de nióbio (fichas 88-0826, 16-0545 e 87-1249), indicando que a transformação desses materiais em niobato de alumínio não foi completa (MARÇAL; SANTOS; LOURO, 2017).

Figura 15- Resultados de DRX para amostra de AlNbO_4



Fonte: Autoria própria.

As análises de difração de raios X determinaram que os materiais de partida eram os mesmos que estavam previstos no projeto.

Na Tabela 3 são apresentados os valores encontrados para densidade dos compósitos sinterizados convencionalmente.

Tabela 3- Valores de densidade dos compósitos obtidos por sinterização convencional

Temperatura (°C)	Material	Densidade Volumétrica (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
1400	AZ	3,469 ± 0,067	4,084	3,727 ± 0,069	91,263
1500	AZ	3,820 ± 0,071	4,084	4,070 ± 0,148	99,661
1400	AZN	3,730 ± 0,081	4,090	3,990 ± 0,025	97,559
1500	AZN	3,799 ± 0,007	4,090	4,094 ± 0,060	100,000

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados de medida de densidade, é possível observar que a maioria das combinações composição/temperatura de sinterização obtiveram uma alta densidade relativa, indicando que a sinterização chegou ao estágio final na maioria dos compósitos. Inclusive, o compósito com adição de niobato de alumínio sintetizado a 1500°C atingiu a densidade teórica, virtualmente isenta de porosidade. O compósito com a densidade mais baixa foi o AZ (1400°C). Neste caso, a temperatura e o tempo de sinterização podem não ter sido suficientes para atingir o estágio final de sinterização.

Observou-se que os resultados obtidos na dureza (Tabela 4) e densidade relativa foram de encontro com o trabalho de Naglieri et al. (2013), em que mostra a densidade relativa e a dureza do compósito AZ sinterizado a 1500°C. A variação desses resultados é pequena, mas pode se dar, entre outros fatores, pelo tamanho dos pós de partida, que tem influência direta na reatividade, e, portanto, nas propriedades finais da amostra. A Tabela 4 contém os resultados do ensaio de microdureza Vickers.

Tabela 4- Resultados do ensaio de microdureza Vickers

Material	Microdureza (GPa)
AZ	9,46 ± 0,85
AZ	18,93 ± 0,50
AZN	16,14 ± 0,45
AZN	16,45 ± 0,89

Fonte: Autoria própria

Os resultados de microdureza mostraram que a diferença de temperatura na sinterização apresenta um efeito muito grande nos compósitos AZ, isso porque, como dito anteriormente, a temperatura usada no patamar de 1400°C não é suficiente para densificar a amostra completamente.

Como Moreira, et al. (2003) citou em seu trabalho, a fase líquida tem uma grande importância no aumento de densidade da cerâmica, porém, a partir de valores de aproximadamente 10% em volume, essa parte pode prejudicar consideravelmente a dureza do material. Com isso, é possível entender o decréscimo da dureza comparando AZ com a AZN (1500°C).

A baixa influência da temperatura nos resultados obtidos para as amostras AZN pode ser explicada também por esse fator, em que pode ter havido a formação de fase líquida suficiente para não aumentar consideravelmente a dureza, e sim, só a densidade. O material que possui a maior formação de fase líquida apresenta menores valores de dureza pois tem menor resistência a deformação, devido a um maior volume de fase amorfa no material, quando comparado a um material que possui maior cristalinidade (KREIDLER, 2008).

O compósito com menor densidade (AZ 1400°C) também apresentou o maior erro dentre as outras amostras, isso porque é muito mais provável que o indentador do durômetro atinja um poro ou uma vizinhança próxima dele, podendo causar maior variação nos valores de dureza (YOSHIMURA et al., 2005).

Por meio das medidas de dureza e dos tamanhos de trinca, obtiveram-se os valores descritos na Tabela 5 para a tenacidade à fratura.

Tabela 5- Resultados do ensaio de tenacidade à fratura por indentação das amostras obtidas convencionalmente

Temperatura (°C)	Composição	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})
1400	AZ	2,494 \pm 0,009
1500	AZ	3,187 \pm 0,003
1400	AZN	3,380 \pm 0,005
1500	AZN	3,947 \pm 0,006

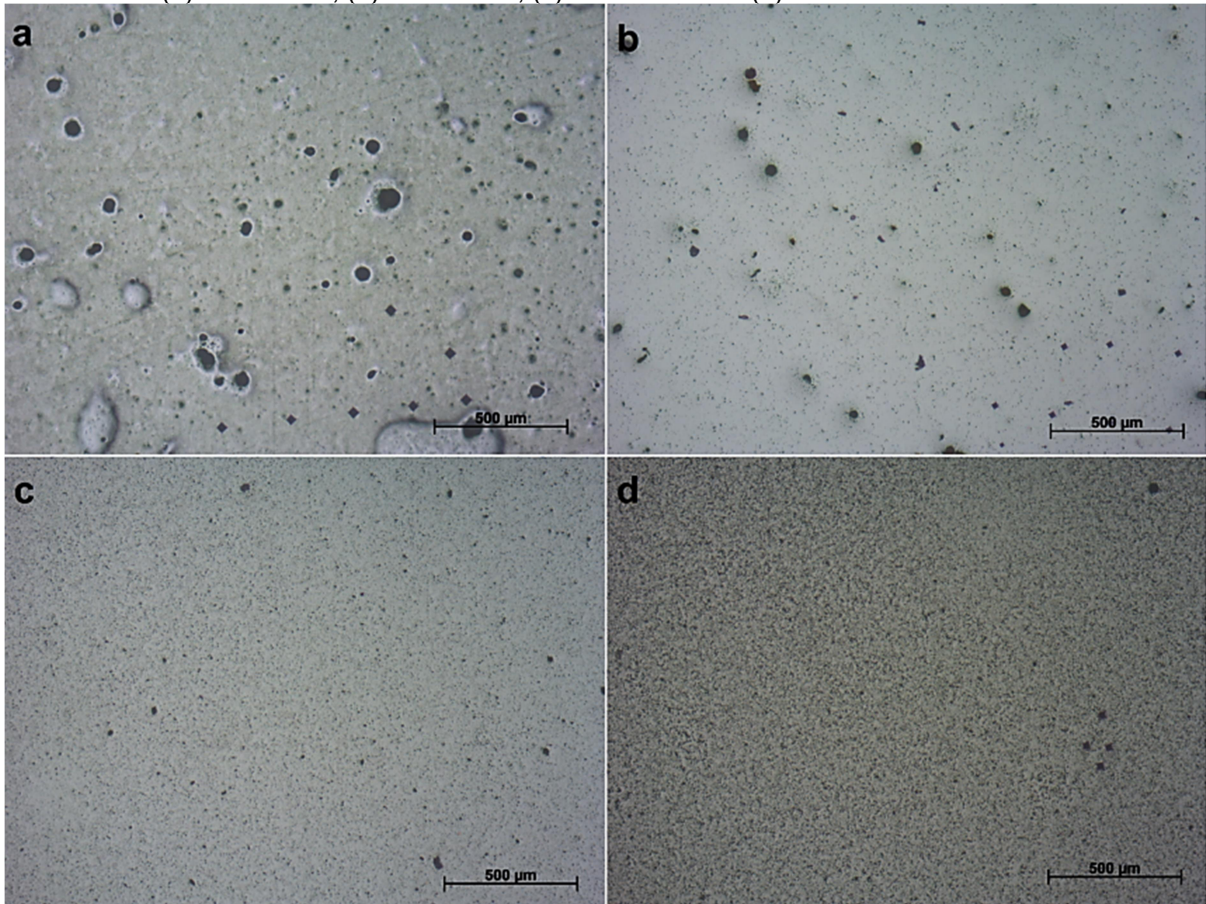
Fonte: Autoria própria.

Esses resultados mostraram que a adição de $AlNbO_4$ provocou um aumento na resistência à propagação de trinca do compósito. No entanto, dentre as amostras mais densas, as AZN foram as que obtiveram maior erro, isso porque as trincas são medidas indiretamente através de *software* de imagem, e esse material apresentou as menores trincas, sendo mais difícil de medi-las.

Como discutido anteriormente, os materiais com maior temperatura de patamar apresentaram um valor maior de tenacidade à fratura, que pode ser explicado pela densificação mais efetiva das amostras. Como resultado, tem-se o aumento da dificuldade de propagação da trinca.

Na Figura 16 estão contidas as micrografias das diferentes amostras para melhor visualização da morfologia dos poros.

Figura 16- Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície polida dos compósitos sinterizados: (a) AZ 1400°C, (b) AZ 1500°C, (c) AZN 1400°C e (d) AZN 1500°C.



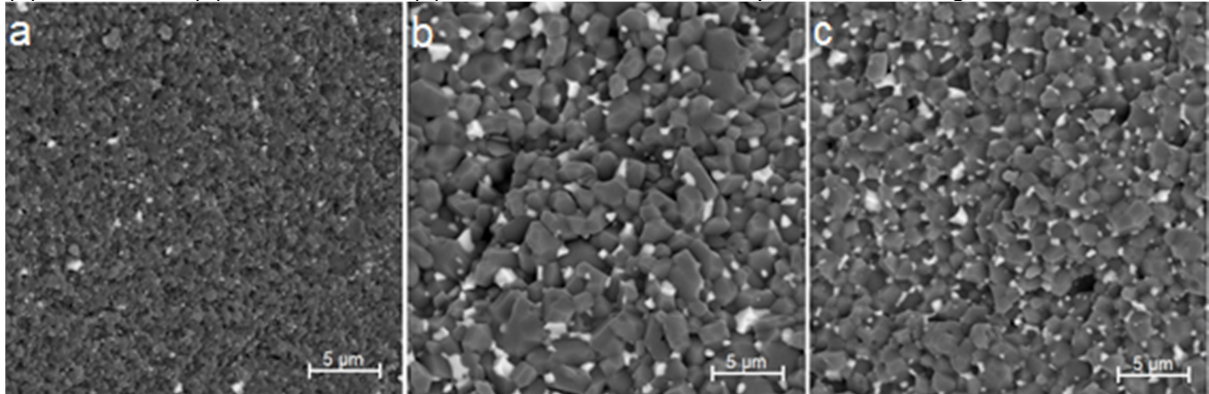
Fonte: Autoria própria.

Por meio das imagens obtidas por microscopia óptica (Figura 16), é possível comparar visualmente o efeito da adição de AlNbO_4 no compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Na temperatura de 1400°C o efeito é observado mais facilmente, sendo que na Figura 17 (a) existem vazios muito grandes no material, isso porque a alumina precisa de temperaturas maiores para completar a densificação da amostra. Já na presença de 1% em volume do aditivo (Figura 17 (c)), é perceptível a diminuição de poros, indicando que houve formação de fase líquida, tornando a densificação mais efetiva, que fez com que os poros fossem diminuídos.

As micrografias (a) e (b) confirmaram o efeito da temperatura na densificação do material, já que mesmo tendo a mesma composição, ambas apresentaram muita diferença em relação ao tamanho e morfologia dos poros.

A seguir, nas Figuras 17 e 18 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 17- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados: (a) AZ 1400°C, (b) AZN 1400°C e (c) AZN 1400°C sinterizados por *flash sintering*

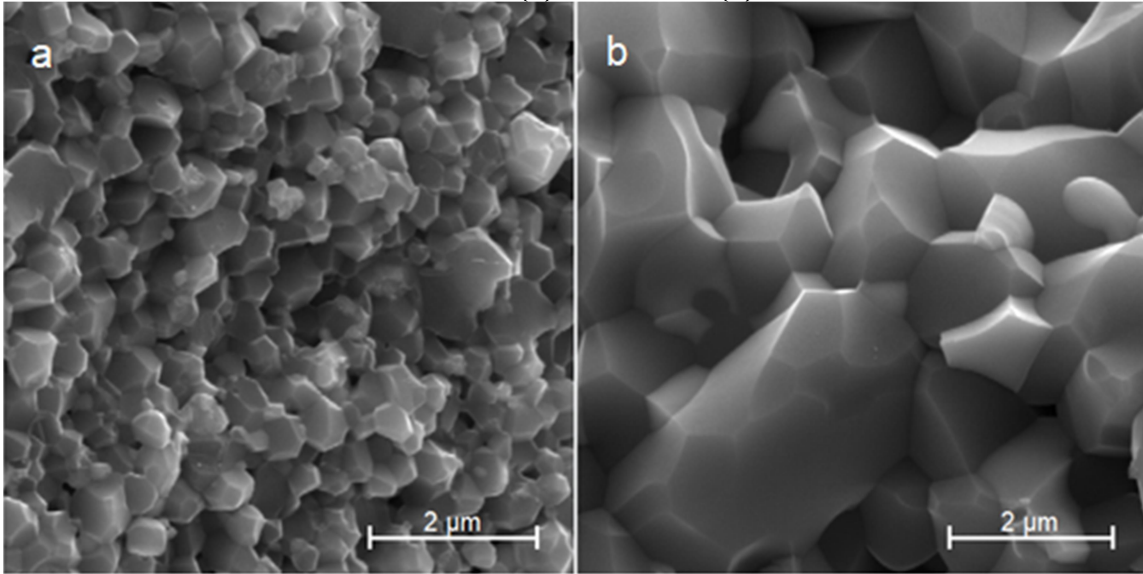


Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 foi obtida por elétrons retroespalhados (BSE) e a intensidade de cor se dá, de modo geral, pela diferença de peso atômico dos elementos que compõem cada grão. A parte escura representa Al_2O_3 e a parte clara dispersa na matriz representa o AlNbO_4 e a ZrO_2 . Não foi possível distinguir o AlNbO_4 da ZrO_2 nos grãos com tonalidade mais clara, devido a ambas as fases conterem elementos de peso atômico mais elevado em relação à fase Al_2O_3 . Analisando a Figura 17, é possível perceber que as fases zircônia e niobato de alumínio apresentaram uma boa dispersão na matriz de alumina e que na maioria dos casos, os aditivos estão localizados nos pontos tríplices com poucos aglomerados, provando que o uso de PABA e o método de mistura por moinho de bolas se apresentou eficiente.

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias dos compósitos AZ e AZN sintetizados em forno convencional a 1400°C.

Figura 18- Imagens obtidas por elétrons secundários por meio de microscopia eletrônica de varredura sinterizados convencionalmente: (a) AZ 1400°C e (b) AZN 1400°C

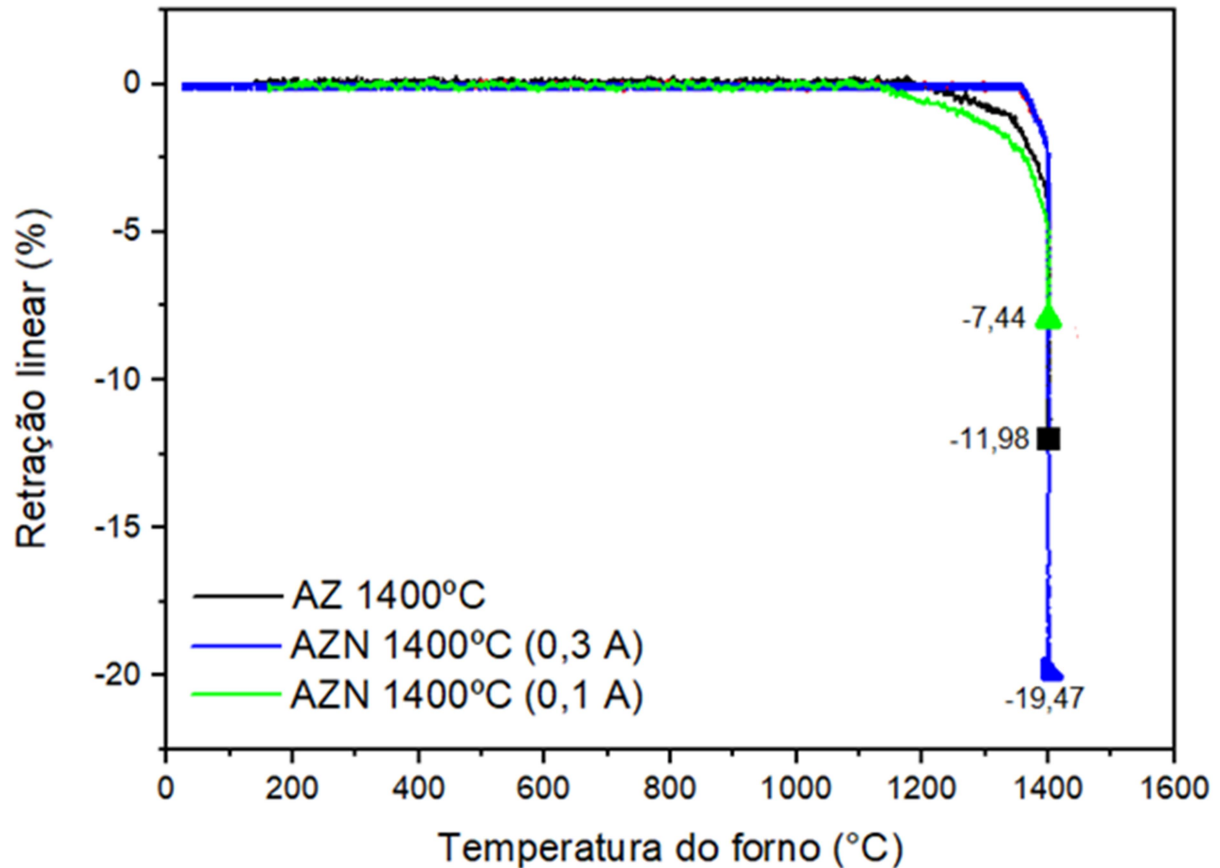


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18, é possível ver a diferença nos tamanhos de grão comparando as amostras AZ e AZN. Os grãos de AZ se mostram muito menores do que os de AZN. Isso pode ter acontecido pela formação da fase líquida nos contornos de grão, que favoreceu o crescimento dos grãos do compósito aditivado (SILVA, JÚNIOR, 1998). Além disso, os grãos de AZ não cresceram a 1400°C pois não houve a temperatura/tempo necessário para que o material passasse por todas as etapas de sinterização, fazendo com que grande quantidade de sítios fossem formados mas sem energia o suficiente para haver o crescimento. Na Figura 18(a) observou-se uma maior quantidade de porosidade, indo de encontro com a morfologia observada nas microscopias ópticas.

Na Figura 19 tem-se as curvas de retração das amostras AZ e AZN que foram submetidas à *flash sintering*.

Figura 19- Curvas de retração linear dos compósitos sinterizados no forno de *flash sintering*

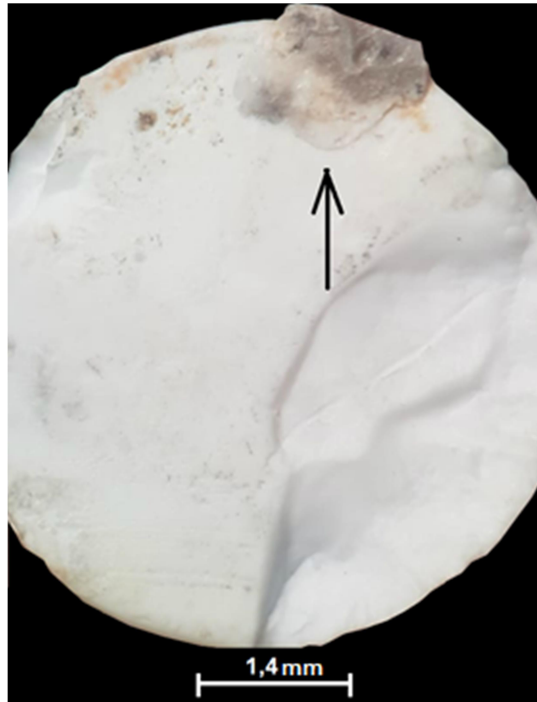


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 é possível avaliar a influência da corrente na visualização do fenômeno de *flash sintering*. Embora as duas amostras AZN tenham apresentado a possibilidade de fabricação por sinterização não convencional, utilizando a corrente de 0,3 A a retração linear foi muito mais acentuada (-19,47%), mas houve também a formação de um caminho preferencial que fundiu parte da amostra, o que não é interessante para as propriedades finais do material (SALEM, 2017). Essa ocorrência pode ser observada na Figura 20, onde na região indicada houve a fusão localizada e aderência ao eletrodo de platina. Esses resultados indicam que, com a utilização de uma corrente menor seria possível obter melhores resultados (mais aplicáveis) com uma microestrutura mais refinada ao longo de toda a seção da amostra, já que não haveria a passagem de corrente excessiva, fazendo com que o

crescimento de grão não fosse tão acentuado como na Figura 22 (OJAIMI, 2019). Na Figura 20 é apresentada uma imagem da amostra que houve fusão localizada.

Figura 20- Imagem da amostra que apresentou fusão localizada (AZN 0,3 A)



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da densidade e retração dos compósitos produzidos por *flash sintering*.

Tabela 6- Resultados de densidade relativa para as amostras obtidas por *flash sintering*

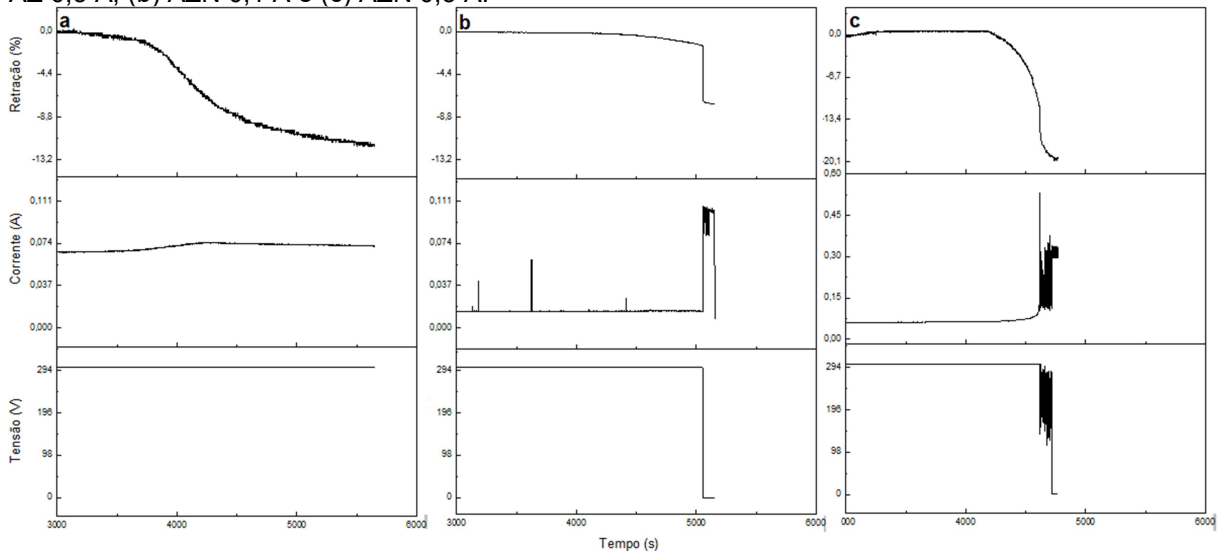
Material	Corrente (A)	Densidade Relativa (%)	Retração linear (%)
AZ	0,3	82,69	-11,98
AZN	0,1	88,86	-7,44
AZN	0,3	88,86	-19,47

Fonte: Autoria própria.

Com a obtenção dos resultados de densidade volumétrica relativa para as amostras que foram submetidas a sinterização não convencional, é possível afirmar que houve uma densificação considerável, comparável às obtidas por sinterização convencional. Além disso, é possível reparar que embora as amostras AZN tenham sido submetidas a diferentes correntes, elas apresentaram a mesma densidade relativa, variando apenas a retração linear, que com 0,3 A foi maior.

Na Figura 21 estão representados os diferentes sinais adquiridos no equipamento de *flash sintering*, tais como retração linear, corrente e tensão da amostra durante o ensaio.

Figura 21- Gráficos de retração, corrente e tensão para as amostras obtidas por *flash sintering*: (a) AZ 0,3 A; (b) AZN 0,1 A e (c) AZN 0,3 A.



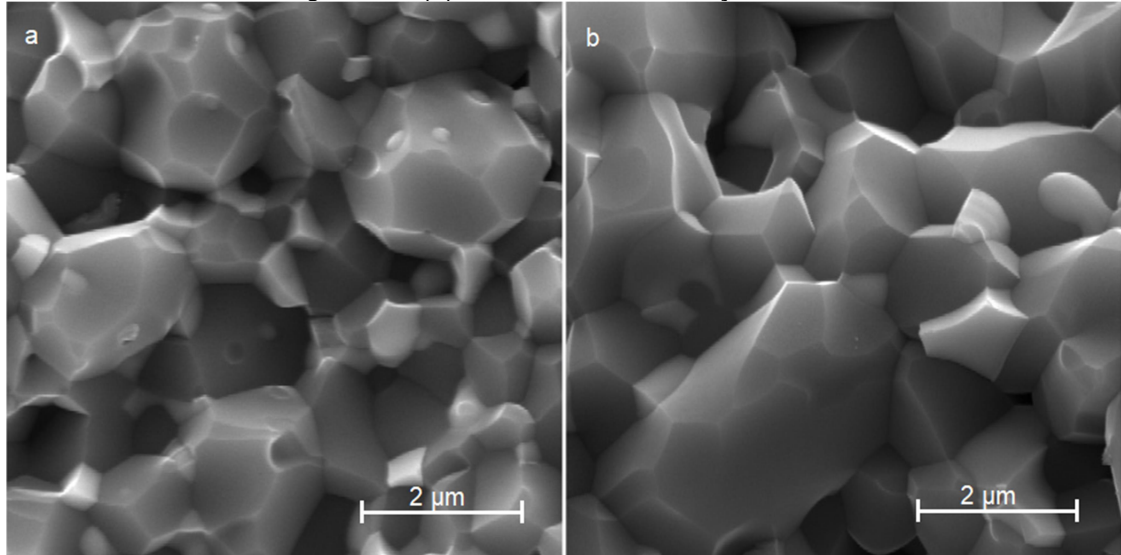
Fonte: Autoria própria.

Como dito anteriormente, o fenômeno *flash* é caracterizado principalmente pelo aumento na retração e um aumento na condutividade do material (COLOGNA, 2011). Na Figura 21, estão representados os gráficos relacionados ao processo de sinterização. No gráfico de retração, é possível observar que em (a) ocorreu uma retração lenta, dando indícios que não houve *flash sintering*, assim como nas outras curvas do mesmo material (AZ), em que a tensão e a corrente não se alteram durante todo a rampa de aquecimento. Ou seja, aconteceu apenas a sinterização convencional. Nos materiais (b) e (c), é identificado o *flash sintering*, pois a retração acontece em um período muito curto de tempo (segundos), além disso, por meio das curvas de tensão e corrente também é possível afirmar que houve *flash sintering* devido a um aumento repentino na condutividade do material, que ocasiona a queda da tensão e o aumento da passagem de corrente elétrica (OJAIMI, 2019). É observado também que em (c) a retração foi mais acentuada devido ao aumento da corrente utilizada no processo.

Os ruídos observados nas curvas de corrente e tensão das amostras AZN que são observados durante o momento do “*flash*” podem estar ligados com problemas de contato entre o eletrodo de platina e a amostra.

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras AZN, comparando a amostra produzida por *flash sintering* e a amostra submetida a sinterização convencional.

Figura 22- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas no modo de elétrons secundários: (a) AZN 1400°C *flash sintering* 0,3 A e (b) AZN 1400°C sinterização convencional



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22 é possível observar uma diferença nos tamanhos de grão entre a AZN produzida por *flash sintering* (a) e convencionalmente (b). É possível visualizar que os grãos ficaram menores na imagem com o método de sinterização não convencional, indicando que é uma técnica muito importante com relação a um maior refinamento de microestrutura e sinterização rápida. Por meio dessa técnica, foi possível consolidar a microestrutura sem aumentar muito os grãos, ou seja, sem reduzir as propriedades mecânicas (SANTANA, 2015).

CONCLUSÃO

- A metodologia aplicada na obtenção das amostras foi efetiva pois resultou em um material com boa dispersão da fase zircônia/niobato de alumínio na matriz de alumina;
- O uso do aditivo levou a um aumento considerável na densidade dos compósitos nas duas temperaturas de sinterização convencional;
- Utilizando a temperatura de 1500°C na sinterização convencional dos compósitos, observou-se que a dureza foi reduzida com o uso de aditivo;
- A adição de 1% AlNbO_4 na matriz $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ provoca um aumento na dureza e tenacidade à fratura do compósito, por facilitar a densificação devido à formação de fase líquida pelo AlNbO_4 ;
- O aditivo possibilitou a fabricação do compósito por *flash sintering* com bons resultados de densificação;
- A corrente de 0,1 A, utilizando o campo de 750 V/cm, foi a mais adequada para a ocorrer a sinterização *flash* do compósito contendo 1% em volume de AlNbO_4 ;
- A ausência de AlNbO_4 não possibilitou a ocorrência de sinterização flash nos compósitos alumina/zircônia usando um campo de 750 V/cm;
- Utilizando a corrente de 0,3 A combinada com o campo elétrico de 750 V/cm, observou-se um caminho preferencial de condução que levou a fusão localizada.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a adição de aluminato de nióbio ideal para melhor compreensão do seu efeito na densificação dos compósitos alumina/zircônia.
- Verificar a influência da alteração do campo elétrico e corrente na fabricação desse compósito utilizando *flash sintering*;
- Quantificar a fase líquida formada durante a sinterização;
- Obtenção do compósito utilizando diferentes processos de mistura para verificar sua influência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER. **História da Cerâmica.** Disponível em <<https://www.anfacer.org.br/historia-ceramica>>. Acesso em: 01 de jun. 2019.

ASSIS, J. M. K. **Estudo comparativo de compósitos alumina/zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações.** 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.

ARAÚJO, J. C. da S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera.** 2015. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics.** Philadelphia, Institute of Physics, 2003.

CALLISTER, William, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.

CAMERINI, R. V. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia.** 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CASTRO, M. C., et. al. Determinação da tenacidade à fratura por indentação de cerâmicos sinterizados de alumina-nióbia-fluoreto de lítio. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, vol. 33, nº2, 2016.

CHEN, P. C., et. al. Effect co-doping NiO and Nb₂O₅ on phase stability and mechanical properties of Y₂O₃-stabilized ZrO₂/Al₂O₃ composites. Elsevier, **Advanced Powder Technology** 27 (2016) 877-881, 2016.

CORDEIRO, T.; GARATTONI, B. **A verdade sobre o nióbio.** Disponível em: <<https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/>>. Acesso em 11 de nov de 2019.

FURLAN, K. P. **Estudo da sinterização e evolução microestrutural de misturas de Fe-MoS₂.** 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

GARCIA, Marta C. S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado do processo Bayer por tratamento térmico**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GOMES, L. B. **Estudo da formação do AlNbO_4 no sistema $(x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ por técnicas de difração de raios x e microscopia eletrônica em função da composição e temperatura de tratamento térmico**. 2016. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

HARPER, C. A. **Handbook of ceramics, glasses and diamond**. Lutherville, McGraw-Hill Companies, 2001.

HIND, A. R., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Elsevier, **Physicochemical and Engineering Aspects** 146 (1999), pp. 359-374.

KANG, S. J. L. **Sintering: densification, grain growth & microstructure**. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.

KREIDLER, M. A. de M. **Caracterização da influência do tipo de sinterização na composição química, resistência à flexão e dureza de blocos cerâmicos para CAD/CAM**. 2008. 182 f. Tese (Doutorado na área de Dentística Restauradora) Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

LOPES, O. F. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova** vol.38 n°1, São Paulo, 2001.

MARÇAL, R. L. S. B., et al. Síntese de AlNbO_4 e seu comportamento como aditivo de sinterização da alumina*. **Abm Week**, v. 72, n°1, 2017, Rio de Janeiro.

OJAIMI, C. L. **Comportamento de compósitos $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ usando os processos de flash sintering e sinterização convencional**. 2019. 147 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2019.

Óxido de Alumina Zircônia – ZTA. Disponível em: <<https://www.macea.com.br/materiais/xido-de-alumina-zirconia-zta>>. Acesso em 14 de novembro de 2019.

PASSOS, J. C. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Universidade Federal de Santa Catarina, v. 31, 2009.

SALEM, R. E. P. **Desenvolvimento de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ usando sinterização convencional e não convencional**. 2017. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade de São Paulo), Pirassununga, 2017.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. de, DUTRA, A. J. B. Bauxita. **Rochas e Minerais Industriais** – CETEM, 2005, pp. 279- 304.

SANTANA, M. **Estudo e Caracterização de Compósitos Cerâmicos Submicrométricos de Alumina-Zircônia para Aplicações em Pilares Cerâmicos**. 106 f. 2015. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. Springer Science, 2008, New York.

SILVA, A. G. P. da; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290 pp. 225-232, 1998.

SILVA, A. G. P. da; JÚNIOR, C. A. Teoria da sinterização por fase sólida; uma análise crítica da aplicação. **Cerâmica**, n. 298, v.44 pp. 171-176, 1998.

SILVA, F. N., et al. Análise Comparativa da estrutura e morfologia de uma zirconia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.1, pp. 51-54, 2013.

SILVA, M. V da, et al. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, v.60, n°355, pp.323-331, Florianópolis, 2014.

TROMBIN, F., RAJ, R. Developing processing maps for implementing flash sintering into manufacture of whiteware ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, vol. 93, n°6.

YOSHIMURA, H. N. et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de umas alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, pp. 239-251, 2005.