

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

Ana Maria de Souza

Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de
Alumina

PONTA GROSSA
2011

ANA MARIA DE SOUZA

Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de Alumina

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientadora : Dra. Adriana S. A. Chinelatto

**PONTA GROSSA
2011**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S729s Souza, Ana Maria de
Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de Alumina /
Ana Maria de Souza .Ponta Grossa, 2011.
117f.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa -PR.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Adriana S. A. Chinelatto

1. Alumina. 2. Sinterização. 3. Densificação. 4. Crescimento de
grãos. I. Chinelatto, Adriana S. A. II.T.

CDD: 620.14

ANA MARIA DE SOUZA

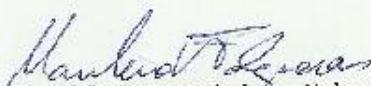
SINTERIZAÇÃO EM DUAS-ETAPAS DE PÓS ULTRA FINOS DE ALUMINA

Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 04 de julho de 2011.



Profa. Dra. Adriana Scotton Antonio Chinclatto
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Marilena Valadares Folgueras
Doutora em Engenharia Mecânica - UFSC
Universidade do Estado de Santa Catarina



Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar
Universidade Estadual de Ponta Grossa

RESUMO

A alumina é uma das cerâmicas mais utilizadas na indústria, devido a suas propriedades. Entretanto, algumas propriedades, tal como a baixa tenacidade à fratura, limita sua gama de aplicações estruturais. Com o intuito melhorar essa propriedade vem sendo estudadas várias maneiras de se controlar a microestrutura dessas cerâmicas, buscando uma microestrutura homogênea e refinada. O controle da curva de queima para manipular a microestrutura durante a sinterização é uma maneira que vem sendo estudada e apresenta vantagens como simplicidade e economia. Neste trabalho foi estudada a sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina utilizando tanto patamares a baixa temperatura quanto a sinterização em duas etapas proposta por Chen e Wang. Com o auxílio da análise estatística de Planejamento de Experimentos determinou-se as variáveis que exercem maior influência nesses processos de sinterização, sempre visando atingir microestruturas com altas densidades e mínimo crescimento de grãos. Após sinterização, as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade aparente e de tamanho de grão. Observou-se que a utilização da sinterização em duas-etapas é eficiente em controlar a microestrutura final da alumina, alterando tanto a densificação quanto o crescimento de grão.

Palavras Chaves: alumina, sinterização, densificação, crescimento de grãos

ABSTRACT

Alumina ceramic is one of the most widely used in industry due to its properties. However, some properties, such as low fracture toughness, limit its range of structural applications. In order to improve this property has been studied several ways to control the microstructure of these ceramics, seeking a refined and homogeneous microstructure. The firing curve control to manipulate the microstructure during sintering is a way that has been studied and has advantages such as simplicity and economy. This work studied the two-step sintering of alumina ultrafine powders using steps at a low temperature sintering and the two-steps sintering proposed by Chen and Wang. With the help of statistical analysis was determined the variables that most influence in sintering processes studied. After sintering, the samples were characterized by apparent density and grain size. It was observed that the use of two-step sintering is effective in controlling the final microstructure of alumina, altering both the densification and grain growth.

Keywords: alumina, sintering, densification, grain growth

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Nosso Senhor Jesus Cristo pela força, coragem, persistência, tolerância e pela oportunidade de concretizar um sonho, que já havia interrompido em minha vida, por motivos que somente ELE sabe. Portanto, esta vitória eu consagro a Deus nosso Pai e Salvador, pois, sem ELE jamais teria chegado onde cheguei.

A minha orientadora Profa. Dra. Adriana Chinelatto, pelo conhecimento transmitido, durante toda esta trajetória, pela compreensão, paciência, dedicação em me orientar e pelo apoio que me fez ver, que com o seu auxílio iria conseguir.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, particularmente ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, pela oportunidade.

Aos meus filhos pelo carinho, pelo apoio e compreensão. Em particular a minha linda filha Morgana, que foi privada da minha atenção e muitas vezes de meu carinho, pois, quase não tinha tempo para ela.

Ao professor Prof. Dr. Adilson Chinelatto e ao Prof. Dr. Luís Pinheiro que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico em materiais o Dr. Milton que me auxiliou muito na etapa da captura da microscopia no MEV.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Histórico da Alumina	17
2.1.1. Estrutura e Propriedades da Alumina.....	18
2.2. Sinterização	20
2.2.1. Sinterização no estado sólido.....	22
2.2.2 Estágios de sinterização.....	27
2.2.3 Crescimento de Grão.....	30
2.2.4 Sinterização em Duas Etapas.....	31
2.3. Aplicação da Estatística.....	37
2.3.1. Planejamentos Estatísticos de Experimentos	38
2.3.2. Variáveis de interesse para um Planejamento Estatístico.....	41
2.3.3. Planejamento Fatorial	42
2.3.4 Modelos Empíricos.....	49
2.3.5. Superfície de Resposta.....	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Matéria-Prima.....	55
3.2 Métodos.....	56
3.2.1. Desaglomeração do pó de Al_2O_3 - AKP-53.....	56
3.2.2. Conformação dos corpos-de-prova	56
3.2.3 Estudo de Sinterização.....	57
3.2.4 Caracterização dos corpos-de-prova sinterizados.....	60
3.2.4.1. Densidade aparente.....	61
3.2.4.2. Análise Micro estrutural.....	61
3.2.4.3. Medidas de tamanho de grão e distribuição de tamanho de grão.....	62

3.3. Análise Estatística.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1. Sinterização a taxa de aquecimento constante.....	64
4.1.1 Curvas de sinterização segundo a proposta de De Jonghe.....	66
4.1.2 Curvas de sinterização segundo a proposta de Chen.....	73
4.2. Resultados Obtidos pela Análise Estatística.....	81
4.2.1. Análise estatística - densidade relativa.....	89
4.2.2. Análise estatística - tamanho de grão.....	94
4.2.3. Análise estatística - tamanho de grão versus densidade para os Métodos de De Jonghe e Chen	100
4.2.4. Análise estatística - coeficiente de variação.....	103
5. CONCLUSÕES.....	104
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Notações utilizadas num planejamento fatorial $2k$, com p^* réplicas.....	46
Tabela 2.2	Notação utilizada num planejamento fatorial (matriz de planejamento).....	46
Tabela 2.3	Sinais para calcular os efeitos a partir de um planejamento fatorial 2^2	47
Tabela 3.1	Composição Química da Al_2O_3 -AKP-53 fornecida pelo fabricante.....	55
Tabela 3.2.	Condições de sinterização estudadas de acordo com a proposta de De Jonghe - Condição I	58
Tabela 3.3.	Condições de sinterização estudadas de acordo com a proposta de Chen e Wang - Categoria II	59
Tabela 4.1	Densidade aparente (%DT), tamanho médio de grão e desvio padrão das aluminas sinterizadas de acordo com a proposta de De Jonghe	66
Tabela 4.2.	Densidade aparente (%DT), tamanho de grão médio e desvio do tamanho de grão das aluminas tratadas termicamente a $1050^{\circ}C$, por 1, 3 e 9 horas e da alumina a Verde.....	68
Tabela 4.3.	Densidade relativa (%DT), tamanho de grão (G) e desvio padrão do tamanho de grão das aluminas sinterizadas em duas-etapas de acordo com a proposta de Chen e Wang..	75
Tabela 4.4	Valores para a matriz X - Cálculos efetuados para o método de Chen.....	82
Tabela 4.5	Matriz resposta(Y).....	82
Tabela 4.6	Parâmetros para a construção dos gráficos,	

	respectivamente	83
Tabela 4.7	Valores Calculados para o método de Chen.....	84
Tabela 4.8	Valores cálculos para encontrar a regressão, resíduo, falta de ajuste, o valor total destes cálculos e o total de verificação para o método de Chen.....	85
Tabela 4.9	Valores encontrados para o Coeficiente de Regressão para o método de Chen.....	86
Tabela 4.10	Significância Estatística dos termos da Regressão - método de Chen.....	88
Tabela 4.11	Significância Estatística da Regressão para o método de Chen	88
Tabela 4.12	Valores atingidos para o gráfico de Pareto – Chen	88
Tabela 4.13	Valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para tempo e temperatura considerando a densidade relativa para os métodos de De Jonghe e Chen.....	89
Tabela 4.14	Valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para tempo e temperatura considerando o tamanho de grão, para De Jonghe e Chen.....	94
Tabela 4.15	Dados calculados para comparação do Coeficiente de Variação entre as curvas De Jonghe e Chen.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura cristalina da α -alumina [15]	19
Figura 2.2	Esquema de redução da energia superficial das partículas; Esquema de redução da energia superficial das partículas; (b) Crescimento de partículas [16]	21
Figura 2.3	(a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase Líquida [16]	22
Figura 2.4	Modelo de esfera para duas partículas de raio r , sendo x o raio do pescoço e o raio de curvatura da superfície na região do pescoço [15]	23
Figura 2.5	Esquema indicando os principais mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização [15]	26
Figura 2.6	(a) compacto a verde; (b) contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema [15]	27
Figura 2.7	Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos sendo (a) compacto a verde; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final	29
Figura 2.8	Representação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com a curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão	30
Figura 2.9	Diagrama esquemático ilustrando o refinamento da microestrutura através da técnica de sinterização em duas etapas: (a) Sinterização Convencional e (b) Sinterização em duas Etapas.....	34
Figura 2.10	Fatores (variáveis de entrada) e respostas (variáveis de saída)	41

Figura 2.11	Exemplo gráfico de Superfície de Resposta - Desvio Padrão - Método de De Jonghe.....	53
Figura 3.1	Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização de De Jonghe	58
Figura 3.2	Representação do perfil Temperatura-tempo no processo de sinterização de Chen.....	60
Figura 4.1	Retração linear e taxa de retração em função da temperatura para a alumina sinterizada com uma taxa de aquecimento constante de 15°C/min. até 1500°C	64
Figura 4.2	Densidade relativa e tamanho de grão da alumina após a sinterização a várias temperaturas.....	65
Figura 4.3	Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio para as amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar a 1000°C.....	67
Figura 4.4	Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio para as amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar a 1050°C	67
Figura 4.5	Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das aluminas: (a) a verde e tratada termicamente a 1050°C por: (b) 1 hora, (c) 3 horas,.....	70
	(d) 9 horas.....	71
Figura 4.6	Densidade relativa versus tempo de patamar a 1000°C e 1050°C.....	72
Figura 4.7	Tamanho de grão versus tempo de patamar a 1000°C e 1050°C.....	72
Figura 4.8	Variação da densidade relativa (%DT) da alumina sinterizada a taxa de aquecimento constante de 15°C/min até a temperatura de 1500°C.....	74

Figura 4.9	Micrografia da alumina sinterizada até a temperatura de 1400°C com taxa de aquecimento de 15°C/min.	75
Figura 4.10	Densidade relativa e tamanho de grãos das sinterizações realizadas sob as condições 1, 2 e 3.....	76
Figura 4.11	Densidade relativa e tamanho de grãos das sinterizações realizadas sob as condições 4, 5 e 6.....	76
Figura 4.12	Densidade relativa versus tempo de patamar a 1260°C e 1300°C.....	78
Figura 4.13	Tamanho de grão médio versus tempo de patamar a 1260°C e 1300°C.....	78
Figura 4.14	Micrografias das aluminas sinterizadas: (a) T1=1000°C/9h e T2=1350°C/3h; (b) T1=1400°C/5min e T2=1300°C/9h e (c) 1500°C/2h.....	79 80
Figura 4.15	Micrografia da amostra de alumina sinterizada na condição 3 da categoria I (T1=1000°C/9h e T2=1350°C/3h).....	80
Figura 4.16	Gráfico de Pareto para as curvas de De Jonghe e Chen para a densidade.....	89
Figura 4.17	Superfície de resposta quanto à densidade para o método de De Jonghe.....	90
Figura 4.18	Curvas de Níveis da densidade obtida para o método de De Jonghe.....	91
Figura 4.19	Superfície de resposta quanto à densidade para o método de Chen.....	92
Figura 4.20	Curvas de Níveis calculadas para a densidade obtida em Chen	93
Figura 4.21	Gráfico de Pareto quanto ao tamanho de grão – Método de De Jonghe.....	94
Figura 4.22	Gráfico de Pareto quanto ao tamanho de grão – Curva de Chen	95
Figura 4.23	Gráfico de Pareto Comparação entre as duas curvas	

estudadas	95
Figura 4.24 Superfície de Resposta para o tamanho de grão de De Jonghe	97
Figura 4.25 Curva de Nível para o tamanho de grão de De Jonghe.....	98
Figura 4.26 Superfície de Resposta para o tamanho de grão de Chen.....	99
Figura 4.27 Curva de Nível para o tamanho de grão de Chen.....	100
Figura 4.28 Densidade versus Tamanho de Grão pelo Método de De Jonghe.....	101
Figura 4.29 Densidade versus Tamanho de Grão pelo Método de Chen.....	102
Figura 4.30 Comparação do Coeficiente de Variação entre os Métodos de De Jonghe e Chen.....	104

1. INTRODUÇÃO

A alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material estrutural. Entre suas propriedades está o módulo de elasticidade elevado, alta refratariedade, alta dureza, resistência ao ataque químico, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica alta. Entretanto, algumas propriedades, tais como tenacidade à fratura baixa, limitam sua gama de aplicações estruturais. Por isto, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas tem sido muito estudado maneiras de se controlar a microestrutura de cerâmicas de alumina, buscando uma microestrutura homogênea e refinada, ou seja, livre de defeitos e com alta densidade e pequeno tamanho de grão.

A obtenção de pequeno tamanho de grão faz com que seja necessário a utilização de pós ultra-finos e nanométricos. A consolidação desses pós em cerâmicas densas sem significativo crescimento de grão ainda é um desafio [1]. Na sinterização desses pós, a densificação é freqüentemente acompanhada de um grande crescimento de grãos [2]. Na maioria das vezes é difícil alcançar altas densidades com tamanho de grãos nanométricos ou sub-micrométricos, utilizando o processo de sinterização convencional. A sinterização com pressão [3,4], a sinterização por plasma (“spark plasma sintering”) [5], a sinterização por pulso elétrico (“pulse electric current sintering”) [6], dentre outros, são métodos alternativos utilizados para promover a densificação de cerâmicas nanoestruturadas. Geralmente esses métodos apresentam várias limitações de uso, além de necessitarem de equipamentos mais complexos e caros. Assim, a sinterização sem pressão é ainda um método de sinterização mais desejável para se produzir produtos de cerâmica, devido principalmente à sua simplicidade e custo, quando comparada a outros métodos.

Na sinterização sem pressão, além do controle das características dos pós, o controle do processo de sinterização tem efeito importante na microestrutura e densidade final do material. Vários trabalhos na literatura [7-10] mostram que,

pré-tratamentos térmicos a baixas temperaturas, na qual, pouca ou nenhuma densificação ocorrem, promovendo melhorias sobre a densificação, à microestrutura e as propriedades mecânicas da alumina

Mais recentemente, um novo processo de sinterização em duas etapas foi proposto por Chen e Wang [11]. Eles mostraram a possibilidade de obter corpos com altas densidades e tamanhos de grãos nanométricos em sinterização sem aplicação de pressão.

O objetivo desse trabalho é estudar a sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina utilizando tanto patamares a baixa temperatura proposta por De Jonghe, quanto à sinterização em duas etapas proposta por Chen e Wang. E com o auxílio da análise estatística determinar as variáveis que exercem maior influência entre as duas propostas estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico da Alumina

As indústrias produtoras de alumina, existentes hoje por todo mundo, tiveram sua origem na indústria de alumínio fundada por Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Paul Heroult, na França, em 1886. A necessidade de grandes quantidades de alumina para produzir o metal alumínio pelo processo HALL-HEROULT inspirou o Dr. Karl Joseph Bayer a desenvolver um método de baixo custo para extrair alumina a partir da bauxita [12-14].

O processo Bayer não somente aumentou a viabilidade do processo HALL-HEROULT, mas também promoveu um grande interesse em outras áreas que não a de produção do alumínio. Assim sendo, criou-se a indústria de alumina. Em 1887, Bayer descobriu que o hidróxido de alumínio poderia ser precipitado a partir de uma solução de aluminado de sódio, usando grãos de hidróxido de alumínio, agitação vigorosa e resfriamento da solução [12-14].

Em 1892, ele patenteou sua segunda e talvez mais importante descoberta: o hidróxido de alumínio na bauxita poderia ser dissolvido seletivamente em hidróxido de sódio por digestão pressurizada em autoclave. O valor do processo Bayer para produção de alumina foi rapidamente reconhecido na Europa e nos Estados Unidos. A construção da primeira usina teve início em 1895, em Gardanne, França, sobre a direção de Heroult e Bayer. Durante os dez anos seguintes, outras fábricas foram construídas na Irlanda, França, Rússia, Inglaterra, Alemanha, Itália e Estados Unidos [14].

A primeira utilização comercial da alumina foi em 1907, quando uma patente descrevia a produção de alfa alumina como material cerâmico. No entanto, a produção em grande escala somente foi iniciada no final da década 1920 e começou em 1930. Seu primeiro uso prático foi para a produção de equipamentos de laboratório, seguido por aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica depois da 2ª Guerra Mundial. [14]

O aumento da utilização de cerâmicas de alta alumina está fortemente relacionado com o avanço da tecnologia de fornos de temperatura alta, o que contribuiu para um aumento na qualidade de produtos sinterizados, principalmente no que diz respeito à pureza e à densidade do material. Duas características tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo:

- ⇒ Disponibilidade futura, pois as estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para vários anos;
- ⇒ Propriedades, como a refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico, alta resistência em temperaturas altas e baixas, rigidez dielétrica alta e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos [12,14].

A utilização da alumina abrange praticamente todos os setores industriais. Para conseguir usufruir das características tecnologicamente importantes de tal material, torna-se necessário o processamento mais adequado possível [12,14].

2.1.1. Estrutura e Propriedades da Alumina

A alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Figura 2.1), com os íons de alumínio ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio, como mostrado na Figura 2.1 [15].

A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000°C. Ela possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência compressiva. Algumas propriedades como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica, e o

fato de manter a resistência em temperaturas altas coloca a alumina como um típico representante da classe das cerâmicas estruturais [16].

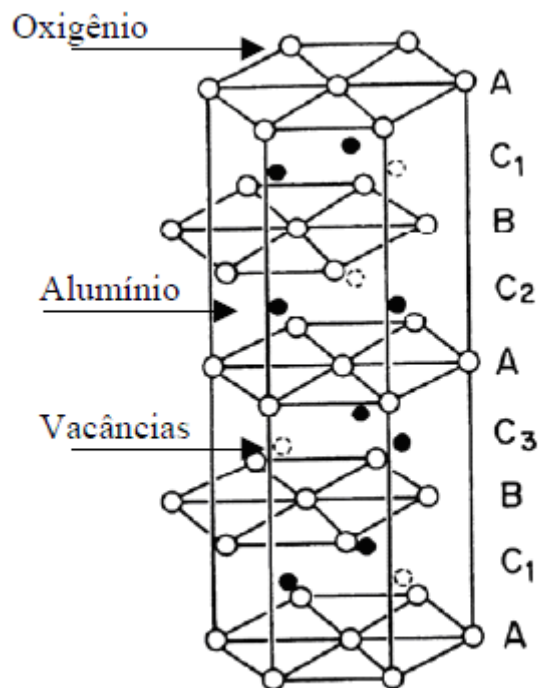


Figura 2.1 – Estrutura cristalina da α -alumina [15]

Entretanto a alumina possui limitações como todo material cerâmico empregado na engenharia. Ela apresenta uma grande fragilidade, baixa tenacidade à fratura e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C , onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos. A presença de poros também é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5 % na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20%. [15].

A energia de fratura é afetada pela microestrutura da alumina, através do tamanho e das formas dos poros, dos tamanhos de grãos e pela presença de uma segunda fase, assim como pela temperatura. Um aumento na quantidade de poros

e a presença de grãos grandes resultam em uma redução na energia de fratura da cerâmica. Para que ocorra um aumento na tenacidade à fratura e na tensão de ruptura da alumina em temperaturas baixas é desejável que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos [15,16].

Por isto, com o intuito em melhorar as propriedades mecânicas tem sido muito estudados maneiras de se controlar a microestrutura de cerâmicas de alumina, buscando uma microestrutura homogênea e refinada, ou seja, livre de defeitos e com alta densidade e pequeno tamanho de grão. [15-17].

2.2. Sinterização

A sinterização é uma etapa do processamento cerâmico amplamente conhecido, mas também bastante complexa, pois nela ocorrem processos físicos múltiplos e simultâneos como vários caminhos de difusão (ao longo da superfície e contorno de grão ou pela rede, transporte de vapor (evaporação e condensação)) e crescimento de grão pela migração do contorno.

O excesso de energia livre do sistema associado às superfícies pode ser reduzido pela:

- a) Diminuição da área superficial devido à iniciação e/ou crescimento dos pescoços e à eliminação da rugosidade superficial das partículas, por difusão em superfície ou evaporação – condensação.
- b) Diminuição do volume dos poros (densificação) por transporte de material das fronteiras de grão para as superfícies dos poros.
- c) Redução da área superficial associada às fronteiras de grão por crescimento deste.
- d) Eliminação de defeitos atômicos (lacunas e deslocações).

A cinética de sinterização depende da interação entre estes processos bem como de sua interdependência, além também das características do pó

utilizado (formato, tamanho, distribuição de tamanho de partículas, pureza) [15,16,20].

A força motriz macroscópica para a sinterização ocorrer é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies. Isto pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, o que leva ao “coarsening” (crescimento das partículas), ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor e criação da área de contorno de grão, seguida de crescimento de grão, o que leva à densificação, como mostrado na Figura 2.2 [16].

Caso a densificação prevaleça, os poros tornam-se menores e mesmo desaparecem e o compacto se contrai. Por outro lado, caso o crescimento de partículas domine, poros e grãos crescem, estes últimos à custa dos menores. [15,16]

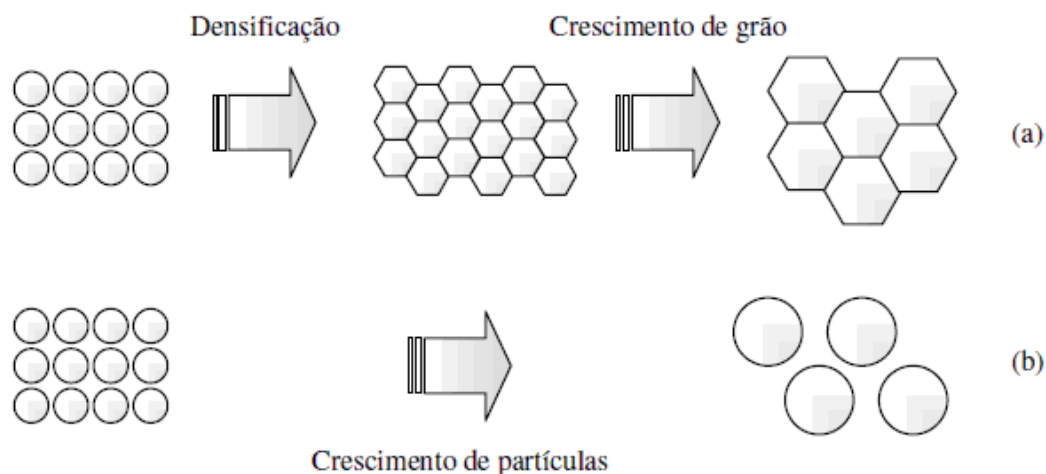


Figura 2.2 – Esquema de redução da energia superficial das partículas; (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas [16]

A sinterização pode ocorrer com ou sem a presença de fase líquida. O primeiro caso é chamado de sinterização em fase líquida, onde a composição e a atmosfera de sinterização possibilitam a formação de líquido durante o processo.

Na ausência de fase líquida, o processo é chamado de sinterização em estado sólido [16]. A Figura 2.3 ilustra ambos os tipos.

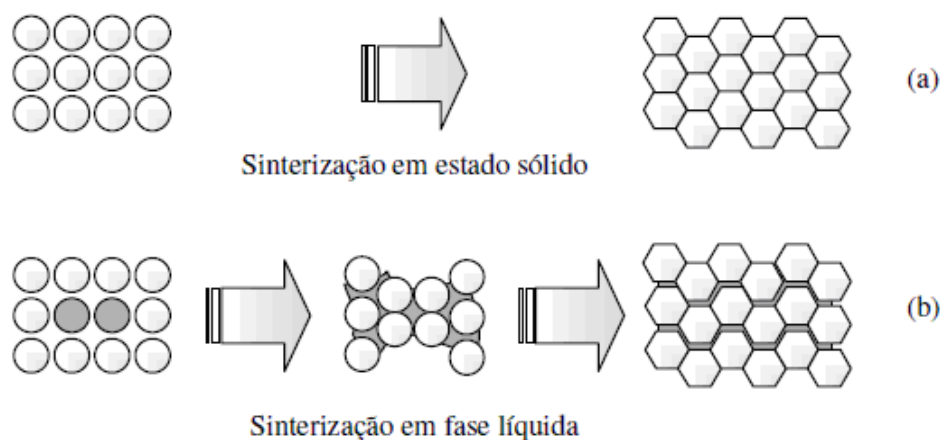


Figura 2.3 (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase Líquida [16].

Na sinterização no estado sólido, a temperatura ideal de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão do material [20].

2.2.1. Sinterização no estado sólido

A sinterização no estado sólido é o processo em que um pó compactado é transformado em um sólido rígido através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômica, associado às altas temperaturas onde predominam os processos difusivos. Na sinterização no estado sólido, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura [20].

Durante a sinterização no estado sólido, os íons se difundem pelo cristal, e seu movimento está conectado com o movimento das vacâncias, que são substituídas pelos íons móveis. Os saltos dos íons, de uma posição da rede para a próxima é dependente de certa quantidade de energia que é requerida para que a barreira de energia seja superada, a energia de ativação. Quando a temperatura

aumenta, o número de vacâncias que pode vencer a barreira aumenta exponencialmente facilitando a difusão no estado sólido. A temperatura é sem dúvida o principal parâmetro que controla a difusão, mas a altura da barreira de energia, ou seja, a magnitude da energia de ativação é também influenciada pela pureza, estequiometria e estrutura do material, valência dos íons que se difundem e suas dimensões, dentre outros [21].

O modelo esquemático de duas partículas esféricas em contato, mostrado na Figura 2.4 pode explicar os mecanismos de difusão envolvidos no processo de sinterização de um pó compactado. Observa-se pela Figura 2.4 que há uma diferença de curvatura entre as partículas, na qual a curvatura do pescoço exerce uma tensão de tração na superfície e conseqüentemente uma tensão de compressão no contorno de grão.

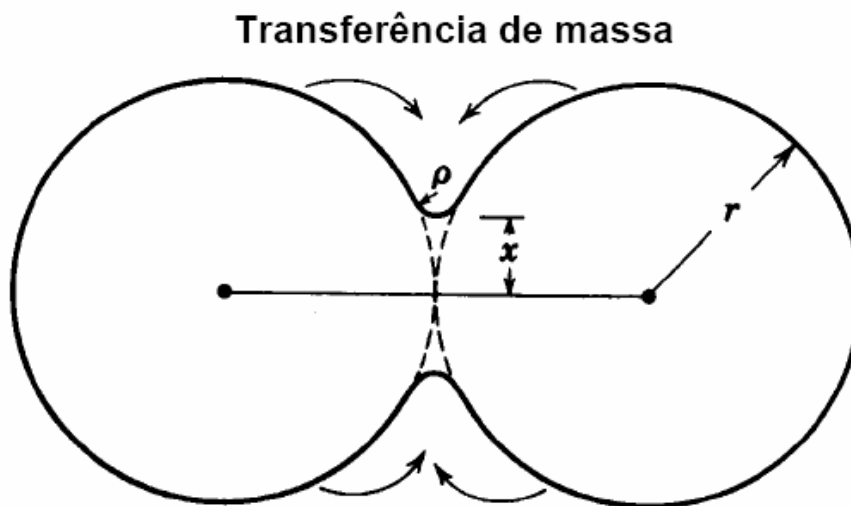


Figura 2.4 Modelo de esfera para duas partículas de raio r , sendo x o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço [15].

Essas diferenças de tensão causam uma diferença de concentração de vacâncias entre essas regiões, sendo que a superfície do pescoço, que está submetida à tensão de tração, tem a sua concentração de vacâncias aumentada, enquanto a região do contorno de grão, submetida à tensão de compressão, tem a

sua concentração de vacâncias diminuída. Dessa forma, a difusão de vacância ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, sendo necessária uma difusão equivalente de átomos na direção oposta, ou seja, do contorno de grão para o pescoço [20].

Além das diferenças de curvatura entre o pescoço e o contorno de grão, há também uma diferença de curvatura entre a superfície da partícula e a superfície do pescoço, possibilitando o fluxo de matéria para a região do pescoço devido à diferença na concentração de vacâncias. Esse fluxo, apesar de contribuir para o crescimento do pescoço e mudança da forma dos poros, não promove a densificação, pois não causa a aproximação dos centros das partículas. As tensões originadas pelas diferenças de curvatura das superfícies podem também interferir na pressão de vapor sobre essas superfícies, o que pode provocar um fluxo de matéria por fase gasosa, no sentido de contribuir para o crescimento do pescoço, sem, no entanto, causar densificação [15,22].

Os mecanismos de transporte da matéria determinam como ocorre o fluxo de massa durante a sinterização. Esses mecanismos podem ser classificados em superficiais ou volumétricos. O transporte superficial pode ocorrer por mecanismos de evaporação-condensação e difusão superficial e o transporte volumétrico de matéria pode ser realizado por difusão volumétrica, difusão por contornos de grão e escoamento plástico.

O mecanismo de evaporação-condensação é caracterizado por um aumento da pressão de vapor com o aumento da temperatura. A evaporação ocorre preferencialmente a partir de superfícies planas ou convexas das partículas, enquanto que a deposição ocorre nos pescoços, regiões de formato côncavo. Este costuma ser um processo dominante principalmente para pós finos, com alta área de superfície específica e alta pressão de vapor [20].

O transporte de matéria por difusão superficial ocorre pelo movimento ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e incluem defeitos, tais

como bordas e vacâncias. Os átomos se movimentam entre essas regiões de defeitos [20].

A difusão volumétrica envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, sendo que a taxa de difusão é função da temperatura, composição e curvatura das partículas [20].

No mecanismo de difusão via contornos de grão, a matéria é removida ao longo dos contornos, e depositada na intersecção dos contornos com a superfície do pescoço [20].

O transporte de matéria por escoamento plástico ocorre pelo movimento via estrutura de discordâncias sob tensão. Durante o aquecimento, há geração de discordâncias no material, que interagem com as vacâncias durante a sinterização [20].

Assim, os 6 (seis) mecanismos atômicos pelos quais a massa pode ser transferida durante a sinterização [20,23] estão ilustrados na Figura 2.5 e são eles:

- ⇒ Difusão pela superfície (caminho 1)
- ⇒ Difusão pelo volume (caminho 2), neste caso, a massa pode ser transferida da superfície para o pescoço
- ⇒ Evaporação-condensação (caminho 3)
- ⇒ Difusão pelo contorno de grão (caminho 4)
- ⇒ Escoamento viscoso (caminho 5);
- ⇒ Difusão pelo volume; nesse caso a massa pode ser transferida do contorno de grão para o pescoço (caminho 6)

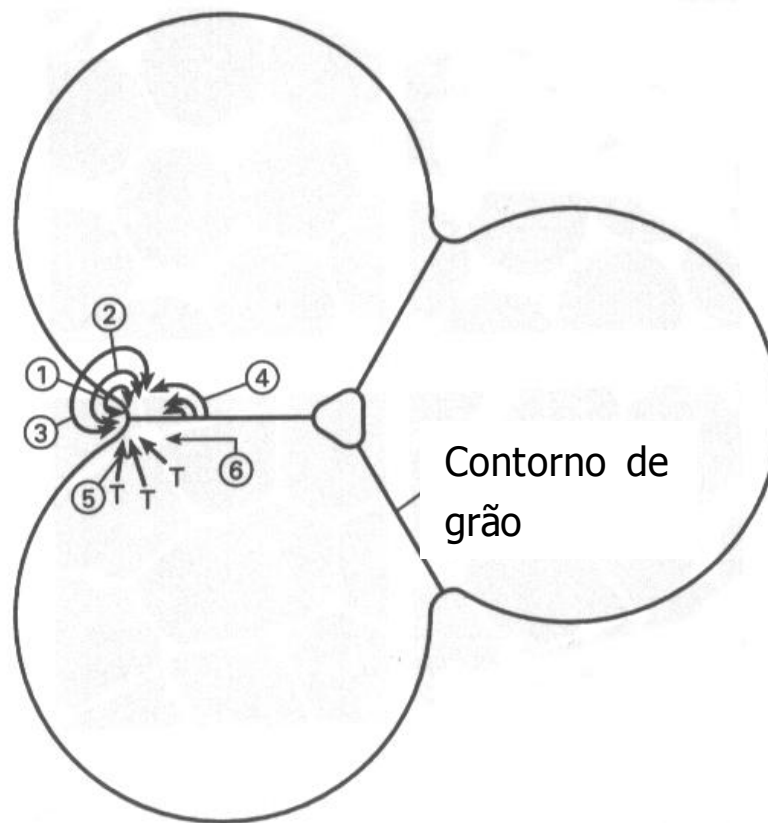


Figura 2.5 – Esquema indicando os principais mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização [15].

Todos os mecanismos possuem como destino de transferência de material para o pescoço ou um poro. Entretanto, apenas aqueles cuja fonte de massa seja o volume do material é que levarão à densificação, pois estes mecanismos permitem que os centros das partículas se aproximem. Portanto, os mecanismos de difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume, do contorno de grão para o pescoço, além do escoamento viscoso, irão levar à densificação. Estes mecanismos geram mudança de forma e retração. Os demais levam ao crescimento das partículas, pois geram apenas mudança de forma de poros e grãos [24].

2.2.2 Estágios de sinterização

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em três estágios, muitas vezes não distinguível entre si. Esses estágios representam a evolução geométrica envolvida na transformação do pó compactado num sólido. Esses estágios são: inicial, intermediário e final.

No estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam através do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão na junção entre elas [15]. O crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que pescoços próximos cresçam independentes uns dos outros. Esse estágio termina quando os pescoços começam a interagir em consequência de seu crescimento ou a aproximadamente 5% de retração (se ela ocorrer). Nesse estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta). A Figura 2.6 esquematiza esse estágio.

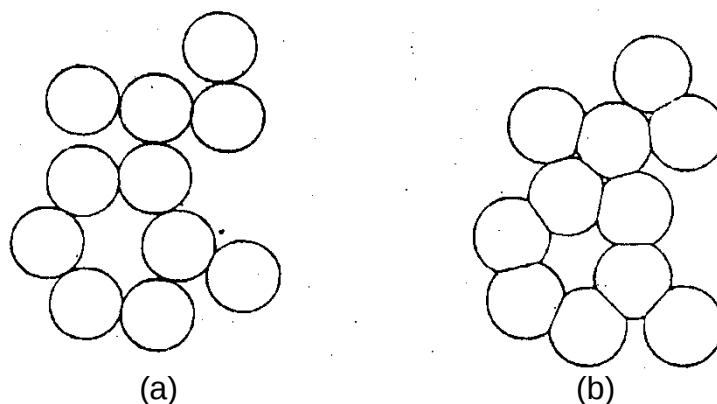


Figura 2.6 - (a) compacto a verde; (b) contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema [15].

Os processos que ocorrem em um pó compactado durante os dois últimos estágios da sinterização são decisivos para a densidade final do produto. No estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura

cilíndrica interconectada. As propriedades do corpo sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em locais isolados da estrutura. O crescimento do grão e a separação dos poros do contorno de grão prejudicam a densificação do compacto. A rede de poros cilíndricos interconectados se transforma em poros esféricos isolados quando a densidade atinge cerca de 92% da densidade teórica [15,20].

O crescimento de grão torna-se mais efetivo a partir do último estágio de sinterização durante o qual os poros tornam-se esféricos e isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nesta etapa. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de vacâncias para o contorno de grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros, sendo que qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação. [15,20]

Comparada aos estágios: inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento [15,20]. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a densificar mais rápido. Os caminhos de difusão dependem de onde o poro está localizado; poros nos contornos de grãos podem ser eliminados por difusão pelo contorno de grão ou difusão pela rede, enquanto poros dentro dos grãos podem somente ser eliminados por difusão pela rede. Dessa forma, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a continuidade da densificação, pois, para a maioria das cerâmicas, a difusividade pela rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então, presos dentro dos grãos [20]. A Figura 2.7 apresenta uma representação esquemática dos estágios de sinterização dos pós cerâmicos.

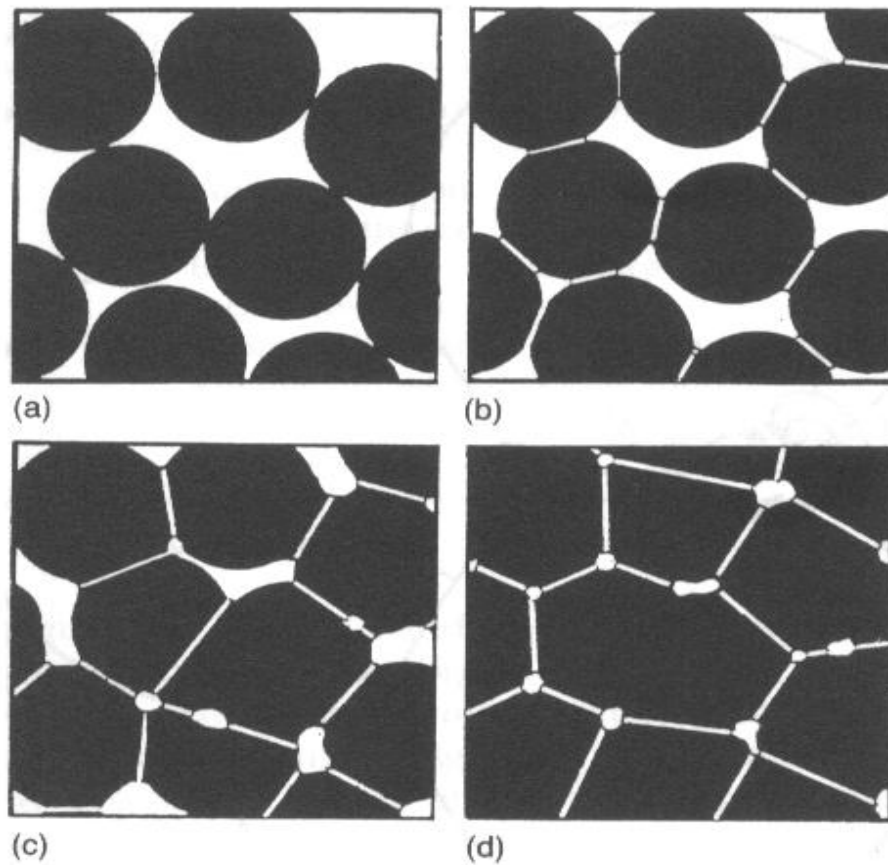


Figura 2.7 – Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos, sendo (a) compacto a verde; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final..

Os caminhos de difusão dependem de onde o poro está localizado; poros nos contornos de grãos podem ser eliminados por difusão pelo contorno de grão ou difusão pela rede, enquanto poros dentro dos grãos podem somente ser eliminados por difusão pela rede. Dessa forma, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a continuidade da densificação, pois, para a maioria das cerâmicas, a difusividade pela rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então, presos dentro dos grãos [20].

2.2.3 Crescimento de Grão

Além da redução da energia livre do sistema devido à densificação, outro fenômeno que ocorre durante a sinterização, contribuindo para a redução da energia total do sistema, é o crescimento de grãos. O crescimento de grãos ocorre quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície associadas aos mesmos, promovendo uma redução média do número de grãos, com o crescimento de alguns à custa do desaparecimento de outros. Assim, quando um agregado policristalino é aquecido, os contornos de grãos se movimentam, sendo que alguns grãos desaparecem e o tamanho médio de grãos aumenta. Se todos os grãos têm a mesma energia, formam-se grãos de seis lados e ângulos de 120° . Grãos com menos de seis lados tem contornos côncavos, quando observados do centro dos grãos e tendem a retrair e desaparecer, quando os contornos migram para o seu centro de curvatura. Grãos com mais de seis lados têm contornos convexos que tendem a crescer e grãos de seis lados tendem a não crescer [15,20,25]. A Figura 2.8 ilustra esquematicamente grãos policristalinos em duas dimensões, mostrando o movimento de alguns grãos [15].

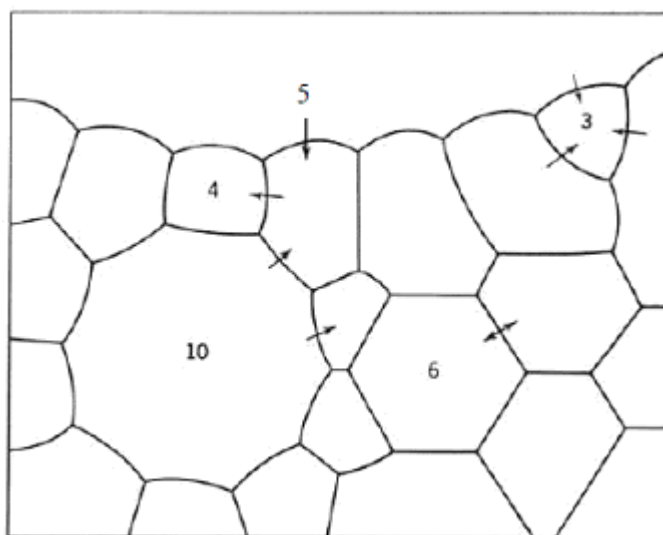


Figura 2.8 – Representação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão.

Um dos problemas críticos para obtenção de produtos densos está associado à taxa relativa de densificação, crescimento de grão e migração dos poros. Se o crescimento de grão é rápido em relação à mobilidade do poro, os poros serão separados dos contornos de grãos resultando numa baixa densificação, se a mobilidade do poro é alta, via difusão superficial ou evaporação/condensação, os poros podem permanecer juntos do contorno de grão e continuar a retrair. Assim, a mobilidade de contorno de grão depende das taxas de difusão, dentro do contorno de grão, enquanto a mobilidade de poro depende de sua curvatura geralmente medida pelo tamanho de poro e do mecanismo de transporte [15,20].

2.2.4 Sinterização em Duas Etapas

Na sinterização sem pressão, além do controle das características dos pós, o controle do processo de sinterização tem efeito importante na microestrutura e densidade final do material. Esse método é geralmente incapaz de preparar cerâmicas densas com tamanho de grão ultrafino, pois no estágio final de sinterização, tanto a densificação quanto o crescimento de grãos ocorrem pelos mesmos mecanismos de difusão [26].

O controle da curva de queima para manipular a microestrutura durante a sinterização é uma maneira que vem sendo estudada e apresenta vantagens como simplicidade e economia. Uma das maneiras é a “sinterização à taxa controlada” [27], na qual a relação entre a taxa de densificação e a taxa de crescimento de grão é determinada para se escolher a temperatura de sinterização, em que se tenha a taxa de densificação desejada. Skoroklod [27], estudando a sinterização à taxa controlada de pós ultra finos de níquel, obteve corpos sinterizados com altas densidades ($\sim 99\%DT$) e tamanho de grão menor que 100nm. Ele afirma, com base nesses resultados, que a sinterização à taxa

controlada é uma das possíveis maneiras de se obter materiais densos com estrutura nanocristalina.

Uma consequência direta do método de sinterização à taxa controlada é a queima ultra rápida (“fast firing”) [28,29], a qual pode produzir materiais densos com pequeno tamanho de grão minimizando o tempo de permanência em temperaturas em que o crescimento de grão é rápido comparado com a densificação. Isso é possível, pois, geralmente, os mecanismos de coalescimento (por exemplo, difusão superficial e transporte por vapor) predominam com relação aos mecanismos de densificação (por exemplo, difusão pela rede e pelo contorno de grão) a baixas temperaturas. Nesse caso, tempos menores a baixas temperaturas reduzem o crescimento, enquanto a força motriz para a densificação não é diminuída significativamente.

A sinterização à taxa controlada é mais eficiente para pós não aglomerados, no qual a microestrutura desenvolve-se de maneira relativamente homogênea. Contudo tem sido verificado que, para sistemas aglomerados, os benefícios dessas técnicas não são tão efetivos. Os efeitos resultantes da dificuldade de se obter microestruturas a verde homogêneas a partir de pós ultra finos, os quais geralmente apresentam alto grau de aglomeração, levam a uma densificação diferencial, reduzindo a taxa de densificação e limitando a densidade final [18,19,30].

De Jonghe e colaboradores observaram que pré-tratamentos térmicos (50 a 100 horas) a baixas temperaturas (800°C), em que pouca ou nenhuma densificação ocorre, promove melhorias sobre a densificação e a microestrutura de uma alumina de alta pureza sem e com a adição de MgO [7,9,10]. Eles denominaram essa técnica de sinterização em duas etapas. Uma consequência desses pré-tratamentos é a redução da taxa de densificação nos estágios iniciais de sinterização. Contudo, os benefícios da evolução de uma microestrutura mais homogênea são evidenciados nos estágios finais de sinterização, permitindo um refinamento da microestrutura final. Segundo De Jonghe e colaboradores [7,9,10],

o pré-tratamento leva à formação de um compacto mais resistente devido ao aumento na formação do pescoço entre as partículas, promove a eliminação das partículas mais finas, provavelmente através do processo de “ripening de Ostwald” e produz uma distribuição mais estreita no tamanho dos poros. Esses fatores fazem com que se diminua a flutuação de densidade durante a sinterização, favorecendo a obtenção de microestruturas mais uniformes.

Segundo Lin e De Jonghe [10], com os patamares a baixa temperatura ocorre o retardamento do início da densificação devido à eliminação das partículas mais finas (e dos poros menores associados a elas) durante o primeiro patamar. A densificação local, que está associada às partículas mais finas, presentes nas amostras sinterizadas não submetidas ao primeiro patamar, é significativamente reduzida nas amostras submetidas a esse patamar. Assim, a eliminação das partículas mais finas, devido ao primeiro patamar, reduz a densificação diferencial e a formação de regiões mais densas nos estágios iniciais de sinterização, diminuindo as flutuações de densidades no corpo cerâmico e obtendo uma microestrutura final mais homogênea.

A melhor homogeneidade micro estrutural, tanto em relação aos poros quanto às partículas, retarda o fechamento da rede de poros, assim a porosidade permanece aberta até densidades mais altas, inibindo o crescimento de grãos mais efetivamente [9,10]. Uma representação esquemática da técnica de sinterização em duas etapas, proposta por De Jonghe e colaboradores [7] é apresentada na Figura 2.9.

Kishi e Kim [8] verificaram o efeito dos pré-tratamentos na resistência e no crescimento subcrítico de trincas em aluminas. As aluminas sinterizadas por prensagem a quente apresentaram uma resistência de 400-500MPa enquanto as aluminas submetidas a um pré-tratamento (1000 a 1200°C por 10 horas) aumentaram sua resistência para 750MPa. Eles concluíram que a tenacidade à fratura do contorno de grão é aumentada com o pré-tratamento e que a

tenacificação do contorno de grão reduz a taxa de crescimento subcrítico das trincas de sinterização, resultando num aumento de resistência do material.

Sato e Carry [31] estudaram o efeito da granulometria e do pré-tratamento em aluminas ultra finas e verificaram que o pré-tratamento retarda o início do crescimento anormal de grão, criando uma microestrutura mais uniforme antes do início da densificação.

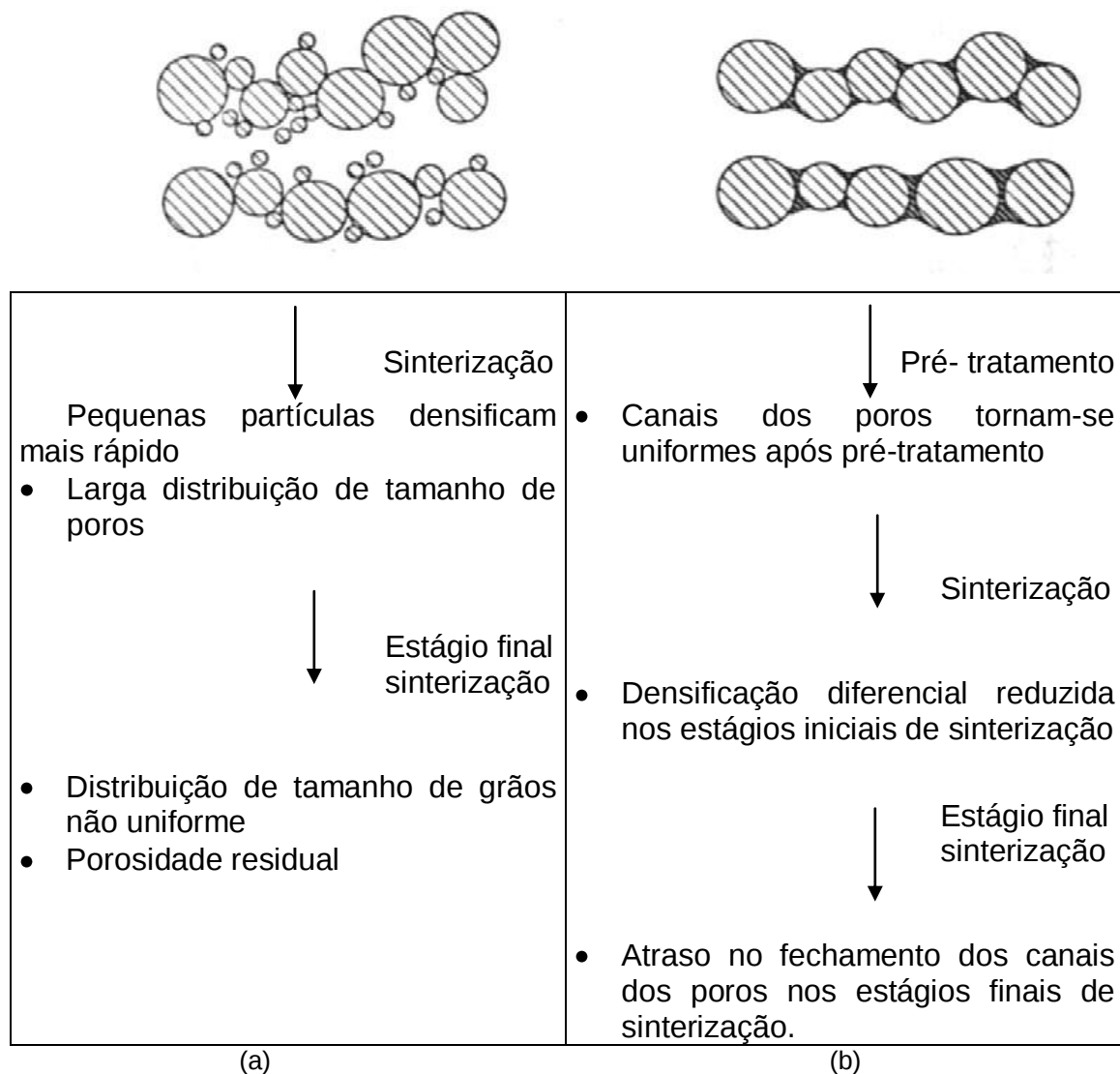


Figura 2.9. Diagrama esquemático ilustrando o refinamento da microestrutura através da técnica de sinterização em duas etapas: (a) Sinterização Convencional e (b) Sinterização em duas Etapas.

Uma nova técnica de sinterização em duas etapas foi proposta por Chen e Wang, em 2000 [11]. Nessa proposta, eles demonstraram a possibilidade de obter corpos com altas densidades e tamanhos de grãos nanométricos em sinterização sem aplicação de pressão, inibindo o crescimento acelerado dos grãos que ocorre nos estágios finais de sinterização. Essa técnica de sinterização consiste numa curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é submetido a um rápido pico de temperatura seguindo-se o resfriamento ao patamar de sinterização. A supressão do crescimento de grão no estágio final de sinterização é alcançada explorando a diferença entre as cinéticas de difusão no contorno de grão e a migração do contorno de grão à taxa controlada.

Segundo Chen e Wang [11,32], num certo intervalo de temperatura denominado “janela cinética” (“kinetic window”), a densificação ocorre sem, contudo ocorrer o crescimento de grão. A sinterização nessa região de temperatura resulta na eliminação da porosidade residual sem ocorrer o crescimento de grão operante no estágio final. A supressão do crescimento de grãos, mas não a densificação, é consistente com uma rede de contornos de grãos ancorados por junções nos pontos triplos, que tem maior energia de ativação para a migração do que os contornos de grão.

X. –H. Wang e colaboradores [33] estudaram a sinterização em duas etapas para cerâmicas de BaTiO_3 e ferrita de Ni-Cu-Zn e alcançaram densidades de 98 e 96% e tamanho de grãos de 70 e 35 nm, respectivamente. Eles também mostraram que uma densidade de 75% da densidade teórica é necessária na primeira etapa de sinterização, para obter a densificação sem crescimento de grãos na segunda etapa de sinterização. Este valor de densidade indica a temperatura mínima, enquanto que a temperatura máxima é selecionada, arbitrariamente, levando em conta que o tamanho médio de grãos é determinado nesta primeira etapa.

A escolha das temperaturas para as duas etapas é essencial para que a sinterização tenha sucesso. Se densidades maiores que um valor crítico for

atingido na primeira etapa de aquecimento, a densidade de junções triplas diminui, assim, o efeito do mecanismo de arraste dos pontos triplos é reduzido e o controle do crescimento de grão é prejudicado no processo final de sinterização. Por outro lado, se as densidades forem menores que certo valor crítico, não é possível atingir a densificação do material na segunda etapa de sinterização [11,34].

Estudo feito por Zhou e colaboradores [35] mostrou que a tripla junção em tamanhos de grão grandes não são significativos porque a fração de volume da tripla junção é desprezível em relação com a fração de volume total da interface. Acredita-se que quando ocorre a passagem para a segunda etapa de sinterização a energia na junção tripla, durante todo período de tempo, se mantém constante. Se ocorrer um aumento de temperatura pode ocorrer o aumento de energia do sistema de junção tripla, assim, pode haver uma maior mobilidade da junção tripla em comparação com o contorno de grão, sendo assim, o contorno pode se mover livremente sem qualquer dificuldade, ocorrendo um crescimento de grão comum. Em baixa temperatura, a junção tripla dificulta a movimentação dos contornos de grão não deixando ocorrer crescimento de grão [36].

Pós nanométricos e sub-micrométricos de alumina [34,37,38] também foram sinterizados em duas etapas. Li e Ye [37] utilizaram o método de sinterização em duas etapas para pós nanométricos de alumina e obtiveram amostras com 95% DT e tamanhos de grãos de 70 nm. Eles verificaram que, a densidade relativa na primeira etapa deve ser de 82% para que possa ser totalmente densificada no segundo patamar. Bodisova e colaboradores [38] mostraram que pós de aluminas submicrométricas com densidade menor que 92% DT na primeira etapa, não eram possíveis de densificar mesmo com tratamento longos na segunda etapa de sinterização. Uma possível explicação para isto está nos pós de partida, pois estes autores empregaram materiais de partida com características bastante diferentes. Hesabi e colaboradores [34] conseguiram obter cerâmicas densas e com grãos com tamanhos sub-micrométricos (~ 150 nm)

utilizando a sinterização em duas etapas para a Al_2O_3 . Neste caso, também a alumina tinha características diferentes dos anteriores. Os autores propuseram que a discrepância encontra-se na microestrutura do compacto a verde, devido ao método diferente de compactação. Especificamente, a homogeneidade no tamanho e na distribuição de tamanho de poros foi apontada como fatores importantes na obtenção de grãos reduzidos na segunda etapa de sinterização.

Outros trabalhos são relatados na literatura utilizando a sinterização em duas-etapas em diferentes cerâmicas, dentre eles pode-se citar: zircônia estabilizada ítria [39-43], ferritas de cobalto [44], ZnO [45], TiO_2 [26,46], abrasivos [47], dentre outros. Em muitos trabalhos o método inicialmente proposto por Chen e Wang [11] foi modificado (taxa de aquecimento/resfriamento ou temperaturas e tempos de patamares ou utilizado de forma conjunta a outro método), de forma a aperfeiçoar o método para o material em estudo. A sinterização em duas etapas também foi utilizada com outros intuitos como, por exemplo, estabilizar uma fase específica. Em alguns casos, o método da sinterização em duas etapas não foi satisfatório. Nestes casos, vários parâmetros podem exercer alguma influência, como: material de partida, método de síntese, métodos de conformação, parâmetros específicos da sinterização (taxas de aquecimento e resfriamento, atmosfera) etc.

2.3. Aplicação da Estatística

A Estatística está cada vez mais presente na vida cotidiana da população em âmbito geral, via de regra, pela difusão de informações através da mídia que utilizam gráficos e conceitos estatísticos cada vez mais elaborados. Por outro lado, a pesquisa científica envolve processos tais como coletar, organizar, sintetizar e interpretar dados, habilidades que devem ser desenvolvidas por estudantes do ensino fundamental desde as séries iniciais até grandes pesquisadores. Por essa razão as diretrizes dos Parâmetros Nacionais dão um destaque especial à

Estatística no Bloco Tratamento da Informação, na busca da formação de pesquisadores críticos e responsáveis, capazes de tomar decisões conscientes num mundo permeado pela informação.

Os gráficos modernos têm um papel muito maior que o de substituir tabelas ou outras formas de comunicar informações. Os gráficos são instrumentos que ajudam a raciocinar sobre a informação quantitativa. Sem dúvida, é a forma mais efetiva de descrever, explorar e resumir um conjunto de dados, mesmo quando estes representam grande conjunto de dados. Além disso, de todos os métodos para analisar e comunicar informações, os gráficos bem elaborados são, geralmente, os mais simples e, ao mesmo tempo, os mais poderosos instrumentos de informação, contribuindo para grandes descobertas científicas, como também, para melhor visualizar os resultados concretos.

2.3.1. Planejamentos Estatísticos de Experimentos

Planejamento são métodos eficazes que podem ser utilizados para melhorar e aperfeiçoar produtos e processos. Geralmente a Estatística é utilizada para grande quantidade de informações, pois é capaz de explorar e processar muitos números gerando valiosas conclusões [48].

Um experimento é somente um teste ou uma série de testes. Experimentos são feitos em todas as disciplinas científicas de engenharia e são uma importante parte da maneira de aprender sobre como sistemas e processos funcionam. A validade das conclusões que são retiradas de um experimento depende em grande extensão de como o experimento é conduzido. Conseqüentemente o planejamento do experimento desenvolve o papel principal na solução futura do problema que inicialmente motiva o experimento.[48, 49, 50]. O planejamento fatorial de experimentos é uma técnica poderosa, onde podem ser realizadas variações em todos os níveis de todas as variáveis de controle estudadas, de forma simultânea.

Podem-se introduzir também vários métodos gráficos na análise de dados provenientes aos experimentos planejados, o engenheiro faz variações propositas nas variáveis controláveis de alguns sistemas ou processos, analisa os dados de saída do sistema resultante e, então faz uma inferência ou decisão sobre as variáveis que são responsáveis pelas mudanças observadas no desempenho de saída [48-51].

O planejamento experimental desponta como técnica estatística aplicada em larga escala na avaliação e comparação de configurações básicas de projetos. Baseado nele é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, proporcionando [52,53]:

- ⇒ Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e valores pretendidos;
- ⇒ Redução do tempo de processo;
- ⇒ Redução do custo operacional;
- ⇒ Melhoria no rendimento do processo.

De modo geral, as experiências devem ser realizadas sequencialmente. A primeira delas, chamada de experimento exploratório ou de peneiramento, é usada para determinar as variáveis críticas. As experiências subseqüentes são usadas para definir os níveis das variáveis críticas que resultam em um melhor desempenho do processo. Em suma, o objetivo é obter um modelo matemático apropriado que descreva certo fenômeno, empregando o mínimo de experimentos. O planejamento experimental permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões. Como planejamento pré-experimental, deve-se definir os objetivos e critérios, de modo a se ter subsídios para a escolha:

- ⇒ Das variáveis envolvidas nos experimentos;

- ⇒ Da faixa de variação das variáveis selecionadas;
- ⇒ Dos níveis escolhidos para essas variáveis;
- ⇒ Da variável de resposta; e
- ⇒ Do tipo de planejamento experimental a ser adotado, o que se requer a definição do tamanho da amostra, da ordem de realização dos ensaios e dos métodos de análise dos resultados dos experimentos [52-54].

O planejamento fatorial, também é um tipo de planejamento experimental, onde, em um planejamento fatorial, quando o número de fatores for muito grande, o número necessário de experimentos será muito elevado. Uma maneira de resolver tal problema é considerar que termos, ou interações, de ordens superiores podem ser negligenciados e que os termos principais e de ordens inferiores podem ser obtidos através de uma fração do planejamento fatorial completo. Esses planejamentos fatoriais fracionários estão entre os mais empregados para o projeto ou aperfeiçoamento de produtos e processos. O uso principal do planejamento fracionário é selecionar quais fatores têm os maiores efeitos, ou seja, nos planejamentos exploratórios. Na etapa inicial de um planejamento com muitas variáveis independentes, as mais importantes são detectadas e um novo planejamento é feito considerando apenas as variáveis que apresentam os maiores efeitos [53,55].

Um planejamento completo com 7 fatores em 2 níveis exigirá a realização de 128 experimentos, sem considerar réplicas. Se por algum motivo não se puder realizar todos os experimentos, deve-se dispor de uma meia-fração, que corresponde a 64 experimentos, chamando-se esse planejamento de $2^{7-1} = 2^6$, onde o “1” no expoente significa uma meia-fração. Planejamento saturado é aquele em que apenas n pontos experimentais são exigidos para $n-1$ fatores. Este tipo de planejamento, extremamente enxuto, é bastante usado quando se têm muitos fatores ou restrições no número de experimentos a serem desenvolvidos. O planejamento saturado mais conhecido é o de Plackett-Burman. A simplicidade

do método o credencia a projetos exploratórios de desenvolvimento. Este método baseia-se na adoção de uma matriz de experimentos para a qual $k = n - 1$ fatores, em dois níveis (+ e -), são avaliados em n experimentos. Tem-se a vantagem de n ser um múltiplo de 4 e não uma potência de 2; o menor planejamento ocorre para $n = 8$ [52,54,55,56]. Pelo Método de Plackett-Burman também é possível obter um ranking qualitativo dos fatores do processo alinhados pelas suas significâncias estatísticas [57-59].

2.3.2. Variáveis de interesse para um Planejamento Estatístico:

Estatisticamente falando, o interesse é descobrir a resposta (comportamento) dependendo dos fatores escolhidos.

O sistema atua como uma função, onde são operadas variáveis de entrada (Fator 1, Fator 2...Fator k), produzindo respostas observadas experimentais através das variáveis de saída (Resposta 1, Resposta 2Resposta J). O principal objetivo é descobrir o meio de como a função é operada, para então, escolher as melhores condições para realizar o experimento. [49, 50]. A Figura 2.10 mostra esquematicamente a situação abordada.



Figura 2.10 – Fatores (variáveis de entrada) e respostas (variáveis de saída).

Fonte: Livro Como Fazer Experimentos, pág. 84

Ao planejar um experimento, devem-se decidir quais são os fatores e respostas de interesse. Os fatores em sua totalidade são variáveis utilizadas para controlar as condições de interesse, que podem afetar as variáveis de saída alterando os resultados, respostas. Estas variáveis podem ser: quantitativas e/ou qualitativas, são intuitivas, ou seja, quantidade e qualidade.

Após identificar os fatores e respostas pretendidas, deve-se definir com clareza e detalhes o objetivo que deseja alcançar com o experimento, para que, a partir então, possa escolher o planejamento adequado.[51].

2.3.3. Planejamento Fatorial

Em um planejamento fatorial, significa que em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis destes fatores são investigados [48,49]. Assim, havendo dois fatores A e B, com níveis do fator A e níveis do fator B, então toda réplica conterá todas as combinações do tratamento pretendido. O efeito de variação é definido como a variação de resposta, produzida pela mudança no nível do fator, então, é chamado de efeito principal, porque se refere aos fatores primários. [49].

Em suma, pode-se ressaltar que um planejamento fatorial é aquele no qual se investigam todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores em cada ensaio [60], e o efeito de um fator é visto como a mudança sofrida pela variável resposta quando se passa do nível baixo para o nível alto do fator. Então este é normalmente, conhecido como o efeito principal, porque se refere aos fatores de interesse primordial do experimento. O efeito principal de um fator x_1^* é a diferença da resposta média entre o primeiro e segundo nível desse fator. Se o efeito do fator x_1^* depende do nível do fator x_2^* , então existe uma interação entre os fatores x_1^* e x_2^* . Os planejamentos fatoriais possuem distintas propriedades utilizadas [61]:

⇒ Direcionar a pesquisa.

- ⇒ Indicar o tamanho da amostra a ser selecionada.
- ⇒ Permitir fazer múltiplas comparações, e conseqüentemente facilitar o desenvolvimento e crítica dos modelos.
- ⇒ Proporcionar estimadores de parâmetros altamente eficientes (estimadores de parâmetros com variância pequena).

Nas pesquisas relacionadas com a interação temperatura-tempo há interesse na relação funcional e isto pode ser obtido com os planejamentos fatoriais usando-se aproximações como a mostrada pela Equação 2.1:

$$y = f(x_1^*, x_2^*, \dots, x_k^*) = f(\tilde{X}^*) \quad (2.1)$$

que relaciona o valor de uma resposta y , como por exemplo, a temperatura com k variáveis quantitativas ou qualitativas $x_1^*, x_2^* \dots, x_k^*$, tais como a altura, umidade, entre outros [61]. A função $f(\tilde{X}^*)$ pode assumir variedades de formas, por exemplo, linear, parabólica, exponencial, etc. Estas formas são importantes porque aproximam muitas relações do mundo real e, além disso, porque é relativamente fácil trabalhá-las e interpretá-las. Como são feitas repetições dos ensaios para as mesmas condições de $\tilde{X}^*$, as medidas da resposta y estariam variando por causa do erro experimental que denotamos por ε^* . Portanto, em geral o objetivo é pesquisar certos aspectos de um relacionamento funcional, afetado por um erro (ε^*) expresso pela eq. (2.2).

$$y = f(\tilde{X}^*) + \varepsilon^* \quad (2.2)$$

onde ε^* representa um componente de erro aleatório com alguma distribuição de probabilidade, que leva em consideração a variação observada na variável resposta que não é explicada pelos fatores $x_1^*, x_2^* \dots, x_k^*$. Este erro aleatório, geralmente chamado de resíduo é estimado pela diferença entre os valores

observados y e os valores da função $f(\tilde{X}^*)$. No entanto, na maioria das situações práticas se desconhece a forma da relação entre a variável dependente (y) e as variáveis independentes $\tilde{X}^*$.

Desta maneira, deve-se determinar uma aproximação apropriada da função real (y) e o conjunto de variáveis independentes, geralmente utilizando polinômios de primeira e segunda ordem, sendo o último o mais utilizado, pois este permite analisar uma curva da resposta, o que possibilita modelar com uma função linear ou quadrática a relação entre a resposta e cada fator [62, 63]. Se considerados os polinômios de primeira ordem, em um modelo de primeira ordem devem ser considerados dois níveis por cada fator, pois para descrever uma reta são necessários dois valores [64].

Portanto, os planejamentos fatoriais com dois níveis são formados por k fatores, cada um com dois níveis. Tais planejamentos são especialmente úteis na etapa exploratória de uma pesquisa, quando um sistema não é muito conhecido e o modelo é ainda identificado. Num planejamento $2k$ ou em qualquer planejamento fatorial, na prática é conveniente não ter que tratar com as medidas numéricas atuais das variáveis x_i^* , em vez disso é conveniente trabalhar com variáveis codificadas x_i^e , isto é, codificando os níveis dos fatores. A codificação é realizada principalmente pelas seguintes razões [54,56,61,64]:

- 1ª.) - Se as variáveis independentes são qualitativas, elas não são numéricas, portanto é necessário codificar seus níveis para estimar um modelo de regressão.
- 2ª.) - Se as variáveis independentes são quantitativas, também se deve codificar para estimar um modelo de regressão por duas razões principais:
 - a) - Para estimar os parâmetros do modelo deve-se inverter uma matriz denotada por (X^*X^*) . Durante o processo de inversão desta, podem ocorrer erros consideráveis de arredondamento se os números da matriz variam grandemente em valor absoluto, o qual geralmente produz erros nas estimativas dos parâmetros. Com a codificação se facilita a inversão

da matriz, desta maneira reduzindo os erros de cálculos, portanto, conduzindo a uma estimativa mais precisa dos parâmetros.[54, 61]

b) A segunda razão para codificar as variáveis quantitativas, são os problemas multicolinearidade. A multicolinearidade refere-se à existência de uma relação linear exata ou aproximada entre as variáveis independentes. Quando modelos de regressão (exemplo: modelos de segunda ordem) são estimados, o problema de multicolinearidade é inevitável, especialmente quando são estimados termos de ordem alta. Por exemplo, nos modelos quadráticos, as duas variáveis x_1^* e x_1^{2*} geralmente são altamente correlacionadas, onde $x_1^{2*} = x_1^* \times x_1^*$. Também a probabilidade de erros de arredondamento nos coeficientes de regressão aumenta na presença de multicolinearidade. Com a codificação em geral são eliminados estes problemas. A codificação dos níveis dos fatores de um planejamento mais utilizada é -1 e 1 para denotar os níveis baixos e altos do fator, respectivamente, tal como se ilustra na Tabela 2.1. Esta codificação, teoricamente se obtém utilizando as eq. (2.3), respectivamente. [54, 62, 64]

$$x_i^e = \frac{x_i^* - \bar{x}_i^*}{s_i^*}, \quad (2.3)$$

$$\text{onde, } \bar{x}_i^* = \frac{x_{-1}^* + x_{+1}^*}{2}, \quad s_i^* = x_{+1}^* - x_{-1}^* \quad \text{ou} \quad s_i^* = x_{-1}^* - x_{+1}^* \quad (2.4)$$

onde: x_{-1}^* e x_{+1}^* são os valores correspondentes aos níveis baixos e altos, respectivamente [63], utilizando a eq. (2.5).

$$y = f(x_1^e, x_2^e, \dots, x_k^e) + \varepsilon = f(\tilde{X}^e) + \varepsilon \quad (2.5)$$

Tabela 2.1 Notações utilizadas num planejamento fatorial 2^k , com p^* réplicas

Ensaio	Fatores				Resposta (Y)
	x_1^c	x_2^c	...	x_k^c	
1	-1	-1	...	-1	$y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1p^*}$
2	1	-1	...	-1	$y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2p^*}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n-1	-1	1	...	1	$y_{n-11}, y_{n-12}, \dots, y_{n-1p^*}$
n	1	1	...	1	$y_{n1}, y_{n2}, \dots, y_{np^*}$

$y_{i1}, \dots, y_{ip^*}$ na Tabela 2.1 indicam as réplicas da resposta Y

Fonte: Livro: Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.

Um planejamento fatorial 2^2 é aquele que somente tem dois fatores, x_1^* e x_2^* , cada um com dois níveis. A identificação das estimativas das 4 combinações em este planejamento pode ser representada por b_0 , b_1 , b_2 e b_{12} (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Notação utilizada num planejamento fatorial (matriz de planejamento)

Ensaio	Fatores		Resposta (Y)
	x_1^c	x_2^c	
1	-1	-1	$y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1p^*}$
2	1	-1	$y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2p^*}$
3	-1	1	$y_{31}, y_{32}, \dots, y_{3p^*}$
4	1	1	$y_{41}, y_{42}, \dots, y_{4p^*}$

Obs.: $y_{11}, \dots, y_{4p^*}$ na Tabela 2.2 indicam as réplicas da resposta Y

Fonte: Livro: Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.

Para a determinação dos efeitos dos fatores pode ser utilizada a tabela de coeficientes de contrastes dada na Tabela 2.3. Nesta tabela, para determinar os efeitos dos fatores, sem utilizar técnicas de regressão é utilizado o total dos

valores da resposta das p^* réplicas de cada ensaio
 $(y_i = y_{i1} + \dots + y_{ip^*}, \text{ para } i = 1, 2, 3, 4)$

Tabela 2.3 Sinais para calcular os efeitos a partir de um planejamento fatorial 2^2

Ensaio	b_0	b_1	b_2	b_{12}	Resposta (Y)	Total
1	+	+	-	+	$y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1p^*}$	Y_1
2	+	-	-	+	$y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2p^*}$	Y_2
3	+	+	+	-	$y_{31}, y_{32}, \dots, y_{3p^*}$	Y_3
4	+	-	+	-	$y_{41}, y_{42}, \dots, y_{4p^*}$	Y_4
Divisor	4	2	2	2		

Fonte: Livro: Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.

Por meio da Tabela 2.3 determina-se a média (b_0) (eq. (2.6)), os efeitos principais e de interação dos fatores.[54,56,61,62,63,64]

$$b_0 = \bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{p^* 4} \quad (2.6)$$

O efeito do fator principal x_1^e é simplesmente a média da resposta dos dois ensaios do nível alto menos a média da resposta dos dois ensaios do nível baixo. O efeito do fator x_1^e é definido pela eq. (2.7) e o efeito do fator x_2^e é definido pela eq. (2.8).

$$b_1 = \frac{1}{2p^*}[(y_2 + y_4) - (y_1 + y_3)] = \frac{1}{2p^*}[-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \quad (2.7)$$

$$b_2 = \frac{1}{2p^*}[(y_3 + y_4) - (y_1 + y_2)] = \frac{1}{2p^*}[-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \quad (2.8)$$

O efeito de interação dos fatores $x_1^e x_2^e$ pode ser calculado pela eq. (2.9).

$$b_{12} = \frac{1}{2p^*}[(y_1 + y_4) - (y_2 + y_3)] = \frac{1}{2p^*}[y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \quad (2.9)$$

Os efeitos dos fatores também podem ser obtidos diretamente utilizando técnicas de regressão múltipla na matriz de planejamento dada pela Tabela 3. Para o caso particular de um planejamento 2^2 , o modelo de regressão geral é definido pela eq. (2.10).

$$y = \frac{b_0}{2} + \frac{b_1}{2} x_1^e + \frac{b_2}{2} x_2^e + \frac{b_{12}}{2} x_1^e x_2^e + \varepsilon \quad (2.10)$$

onde, os coeficientes do modelo ajustado são iguais à metade dos efeitos calculados com as equações (2.6) a (2.10), pois uma mudança de $x_i^e = -1$ para $x_i^e = +1$ significa uma mudança de duas unidades ao longo de x_i^e . Ao utilizar um modelo de regressão devem ser verificados todos os supostos necessários para realizar uma regressão [54].

Muitas aplicações de análise de regressão envolvem situações em que há mais de um regressor, onde, pode-se chamar de Modelo de Regressão Múltipla. Em geral, a variável dependente ou de resposta y , pode estar relacionada à k variáveis independentes ou regressores, os parâmetros são chamados de coeficientes de regressão. Esse modelo descreve um hiperplano no espaço k -dimensional dos regressores $\{x_i\}$ e o parâmetro de β_j representa a variação esperada na resposta Y por unidade de variações associadas a x_i . Esses modelos são freqüentemente usados com aproximação de função. [54].

2.3.4 Modelos Empíricos

Um modelo Empírico é construído a partir de uma análise estatística de observações experimentais, utilizando-se técnicas de regressão. Estes modelos são utilizados em situações onde não há base teórica para alguma fundamentação a respeito da relação existente entre variáveis do sistema.

Os modelos empíricos, em sua dimensão procedural, possuem três componentes chaves: uma configuração inicial, uma função de mudança e uma configuração de saída. A configuração inicial de um modelo dinâmico pode ser obtida através de dados históricos do fenômeno em estudo, chamados de séries temporais. Neste caso, equações diferenciais (totais ou parciais) que incluem pelo menos um termo derivado no tempo podem ser utilizadas para representar o modelo e o processo é classificado como determinístico. Quando variáveis aleatórias são utilizadas para explicar um sistema o processo é classificado como estocástico-probabilístico.

Modelos empíricos são caracterizados pela simplicidade dos modelos matemáticos empregados e pelo número reduzido de variáveis envolvidas. Estes modelos são eficientes em fazer previsões, embora apresentem limitações em abordar a evolução espacial e identificar os aspectos causais do sistema. [65-67]

Em muitos problemas, duas ou mais variáveis estão inerentemente relacionadas, sendo necessário explorar a natureza dessa relação. Análise de regressão é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre duas ou mais variáveis. Por exemplo, em um processo químico, suponha que o rendimento do produto esteja relacionado a temperatura de operação do processo. A análise de regressão pode ser usada para construir um modelo de rendimento em um dado de temperatura. Esse modelo pode também ser usado para otimização de processos, tal como encontrar o nível de uma temperatura que maximiza o rendimento ou para finalidades de controlar o processo. [65]

O objetivo dos modelos de regressão é estabelecer relações estatísticas entre um fenômeno em estudo e as variáveis independentes envolvidas, chamadas forças direcionadoras, que exercem influência sobre ele. Sendo assim, o modelo suporta a inclusão de variáveis exógenas como as sócio-econômicas. Isto contribui para o entendimento do fenômeno em um estudo, mas é insuficiente para explicá-lo, pois a identificação de um relacionamento estatístico entre duas variáveis por si só não estabelece um relacionamento causal entre elas. Por exemplo, pode-se identificar através de um modelo de regressão, que o crescimento populacional tem relação com o crescimento do desmatamento de uma determinada região, entretanto, o modelo de regressão não explica os mecanismos que ligam estas variáveis [68].

Matematicamente, o modelo estabelece um relacionamento linear entre as variáveis dependentes e independentes através da expressão:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_iX_i + E, \text{ onde:}$$

Y = mudança ocorrida em um determinado tempo

x_i = variáveis independentes (forças direcionadas)

a_i = Coeficientes de regressão dos relacionamentos

E = Componente de erro

Em muitos problemas, duas ou mais variáveis estão inerentemente relacionadas, sendo necessário explorar a natureza dessa relação. A Análise de Regressão é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre duas ou mais variáveis. Por exemplo, em um processo químico, suponha que o rendimento do produto esteja relacionado à temperatura de operação do processo. A Análise de Regressão pode ser usada para construir um modelo para prever o rendimento em um dado nível de temperatura. Esse modelo pode também ser usado para otimização de processos, tal como encontrar o nível de temperatura que maximiza o rendimento ou para finalidades de controlar o processo. [65,66,68]

Para ganhar mais conhecimento do modelo, suponha que possamos fixar o valor x ; observe o valor da variável aleatória Y . Agora, se o valor de x for fixado, o componente aleatório ε , no lado direito do modelo da equação abaixo, determina as propriedades de Y . Suponhamos que a média e a variância de ε sejam 0 e que σ^2 , respectivamente. Então a equação 2.11:

$$\begin{aligned} E(Y|x) &= E(\beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon) \\ &= \beta_0 + \beta_1 x + E(\varepsilon) = \beta_0 + \beta_1 x \end{aligned} \quad (2.11)$$

Nota-se que a mesma relação que é escrito inicialmente de forma empírica, pode ser representado através do diagrama de dispersão a partir da inspeção. A variância de Y , dado x , é dada pela equação 2.12:

$$\begin{aligned} V(Y|x) &= V(\beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon) = V(\beta_0 + \beta_1 x) + V(\varepsilon) \\ &= 0 + \sigma^2 = \sigma^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Logo, o modelo verdadeiro de regressão, $\mu_{y|x} = \beta_0 + \beta_1 x$, é uma linha de valores médios, ou seja, a altura da linha de regressão em qualquer valor de x é apenas o valor esperado de Y para aquele x . A inclinação, β_1 , pode ser interpretada como a mudança na média de Y para uma mudança unitária de x . Além disso, a variabilidade de Y , em um valor particular de x , é determinada pela variância do erro σ^2 . Isso implica que há uma distribuição de valores de Y em cada x e que a variância dessa distribuição é a mesma em cada x . [65,67,69]

O caso de regressão linear simples considera um único regressor ou preditor x e uma variável dependente ou variável de resposta Y . Suponhamos que a relação verdadeira entre Y e x seja uma linha reta e que a observação Y em cada nível de x seja uma variável aleatória. Como notado previamente, o valor esperado de Y a cada valor de x é dada pela equação 2.13:

$$E(Y | x) = \beta_0 + \beta_1 x \quad (2.13)$$

sendo a interseção β_0 e a combinação β_1 coeficientes desconhecidos de regressão. Consideremos que cada observação, Y , possa ser descrita pelo modelo da equação 2.14:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (2.14)$$

em que ε é um erro aleatório com média zero e variância σ^2 . Os erros aleatórios correspondendo a diferentes observações são também consideradas variáveis aleatórias não correlacionadas. [70]

2.3.5. Superfície de Resposta

A metodologia da superfície de resposta, ou MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar esta resposta. Por exemplo, um engenheiro químico deseje encontrar os níveis de temperatura (x_1) e concentração de alimentação (x_2) que maximizem o rendimento (y) de um processo. O rendimento de um processo é uma função dos níveis de temperatura e concentração de alimentação, como descrita pela equação 2.15:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2.15)$$

em que ε representa o ruído ou erro observado na resposta Y . Se denotar-se a resposta esperada por $E(Y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por pela equação 2.16:

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (2.16)$$

é chamada da superfície da resposta como é mostrado um exemplo através da Figura 2.11, sendo η plotado contra os níveis de x_1 e x_2 . Nota-se que a resposta é representada como um gráfico de Superfície em um espaço tridimensional. [53,55]

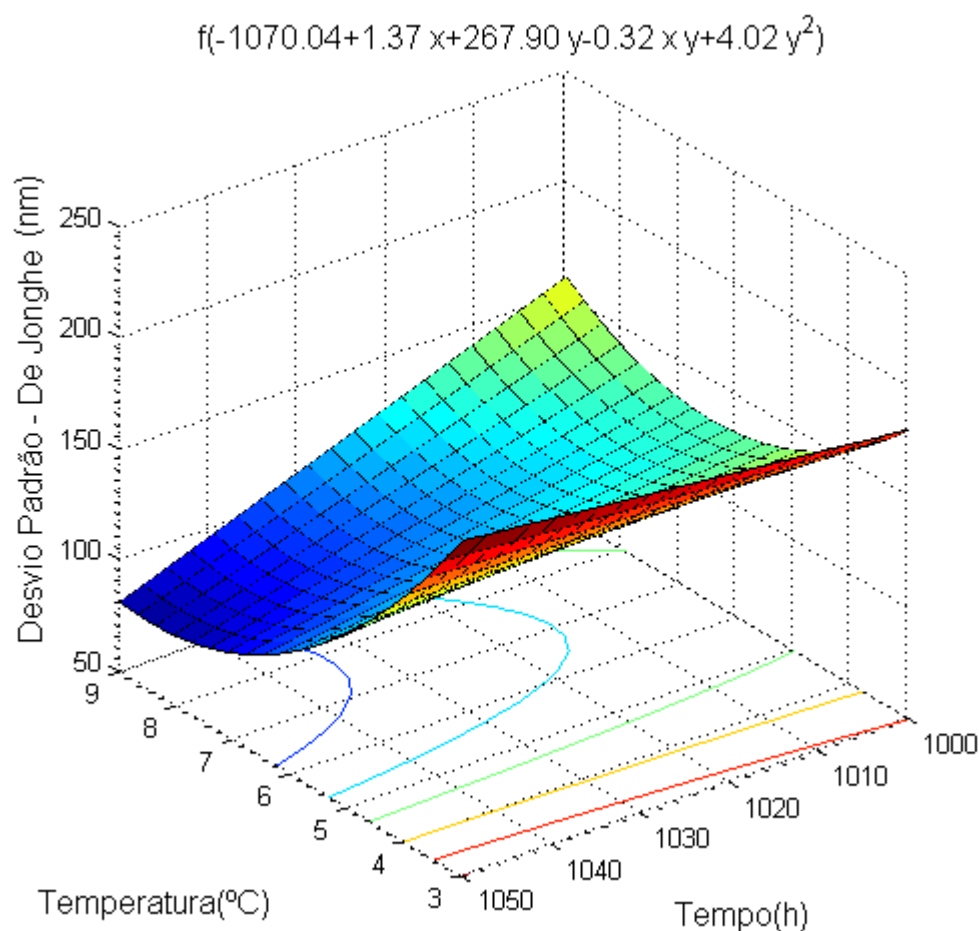


Figura 2.11 – Exemplo gráfico de Superfície de Resposta – Desvio Padrão – Método de De Jonghe
Fonte: Sinterização em duas Etapas de Pós Ultra Fino de Alumina.

Com o objetivo de visualizar a forma de uma superfície de resposta, freqüentemente plota-se os contornos da superfície de resposta, como é mostrada na Figura 2.11. No gráfico dos contornos, conhecido como gráfico das curvas de nível, linhas de resposta constante são desenhadas no plano x_1 , x_2 . Cada contorno corresponde a uma altura particular da superfície de resposta. O gráfico das

curvas de nível é útil no estudo dos níveis de x_1 e x_2 que resultam nas mudanças na forma ou na altura da superfície de resposta. [55]

Na maioria dos problemas MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função linear das variáveis independentes será o de primeira ordem, representada pela equação 2.17:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.17)$$

Se houver curvatura no sistema, então um polinômio de maior grau tem ser usado. Muitos problemas de MSR utilizam uma ou ambas dessas aproximações polinomiais. Naturalmente, é improvável que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável da relação funcional verdadeira sobre o espaço inteiro das variáveis independentes, porém, para uma região relativamente pequena, elas geralmente funcionarão muito bem.[55,60]

MSR é um procedimento seqüencial. Frequentemente, quando se foca em um ponto na superfície de resposta longe do ótimo, há pouca curvatura no modelo e o modelo de primeira ordem poderá ser o mais apropriado. Uma vez que a região do ótimo tenha sido encontrada, um modelo mais elaborado, tal como o modelo de segunda ordem, pode ser empregado e uma análise pode ser feita para localizar o máximo. [53]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, ou seja, estudar a sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina utilizando tanto patamares a baixa temperatura proposta por De Jonghe, quanto à sinterização em duas etapas proposta por Chen e Wang, utilizou-se a análise estatística para determinar as variáveis que exercem maior influência entre as duas propostas estudadas. Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado como material um pó de alumina- α , comercial, de ultra-alta pureza e com tamanho de partículas sub micrométricas. O que levou a escolha da alumina foi às observações de vários trabalhos disponíveis na literatura, em que, comprovam-se suas boas propriedades para o processamento cerâmico [11]. A alta pureza é um ponto fundamental para minimizar quaisquer efeitos de impurezas sobre os diversos mecanismos que afetam a sinterização.

3.1 Matéria-Prima

A composição química da alumina, segundo o fabricante, é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição Química da Al_2O_3 -AKP-53 fornecida pelo fabricante.

Al_2O_3	>99,995%
Si	16 ppm
Na	10 ppm
Mg	10 ppm
Ca	10 ppm
Fe	10 ppm

Em todos os experimentos, foi utilizada a alumina comercial ultrafina e de ultra-alta pureza (AKP-53 produzida pela Sumitomo Chemical, Japão), com tamanho médio de partículas especificado pelo fornecedor de 0,2 μ m, conforme especificações mencionadas na Tabela 3.1.

3.2 Métodos

3.2.1. Desaglomeração do pó de Al₂O₃ – AKP-53

Inicialmente a alumina foi desaglomerada em moinho de bolas, usando bolas de zircônia de 5 mm de diâmetro, com uma relação de bola:material de 2:1 por 10 horas, utilizando álcool isopropílico, com a adição de 0,2% em peso de defloculante PABA (4 – ácido aminobenzóico) e 0,5% em peso de lubrificante ácido oléico. Após a moagem, a alumina foi secada em estufa por 48 horas a uma temperatura de 70°C.

Após a secagem o pó de alumina foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira malha 325 mesh.

3.2.2. Conformação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova de alumina foram conformados por prensagem uniaxial, em forma de pastilhas cilíndricas, utilizando um molde de aço lubrificado com ácido oléico e uma pressão de 200 MPa.

A caracterização dos corpos de prova a verde foi feita por medidas de densidade a verde. A densidade a verde das amostras prensadas foi determinada geometricamente através das medidas das suas dimensões, feitas utilizando um paquímetro com precisão de $\pm 0,05$ mm e da sua massa, medida por uma balança digital com precisão de $\pm 0,0001$ g.

A densidade a verde foi calculada conforme a equação

$$D = \frac{m}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h} \quad (3.1)$$

Onde: D é a densidade, m a massa, d é o diâmetro da pastilha e h a altura da pastilha.

A densidade a verde, dada em g/cm³, também pode ser expressa em termos de porcentagem da densidade teórica do material (%DT).

3.2.3 Estudo de Sinterização

Os corpos-de-prova de alumina prensados foram sinterizados num forno elétrico Lindberg, sob diferentes curvas de sinterização.

As condições das curvas de sinterização foram definidas visando maximizar a densificação com o mínimo de crescimento de grãos. Para isso, foram planejadas sinterizações em etapas, utilizando curvas de queima distintas. As curvas de sinterização estudadas basearam-se nos trabalhos de De Jonghe [7,9,10] e de Chen e Wang [11].

Nas curvas de sinterização baseadas nos trabalhos de De Jonghe [7,9,10] foi feito um patamar numa temperatura ligeiramente abaixo daquela de início do processo de retração linear, seguida de patamar a uma temperatura em que a velocidade de retração linear é máxima, para verificar a hipótese de que nessa temperatura se possa obter uma maior relação entre velocidades de densificação e de crescimento de grãos. Para o primeiro patamar, foi variada a temperatura e o tempo, sendo que as temperaturas estudadas foram de 1000°C e 1050°C e os patamares de queima foram de 3, 6 e 9 horas. Para o segundo patamar tanto a temperatura quanto o tempo foram mantidos constantes, sendo a temperatura de 1350°C e o tempo de 3 horas. A Tabela 3.2 apresenta as condições de

sinterização estudadas de acordo com a proposta de De Jonghe. A esse grupo de condições de sinterização denominou-se Categoria I.

Tabela 3.2. Condições de sinterização estudadas de acordo com a proposta de De Jonghe [7,9,10] – Categoria I

	T_1	t_1	T_2	t_2
Condição 1	1000°C	3h	1350°C	3h
Condição 2	1000°C	6h	1350°C	3h
Condição 3	1000°C	9h	1350°C	3h
Condição 4	1050°C	3h	1350°C	3h
Condição 5	1050°C	6h	1350°C	3h
Condição 6	1050°C	9h	1350°C	3h

A Figura 3.1 apresenta uma curva esquemática das condições de sinterização estudadas na categoria I. O perfil da figura mostra a curva obtida por esta categoria, porém, as condições executadas para os tempos e temperaturas, estão apresentadas na Tabela 3.2. A taxa de aquecimento utilizada para todas as sinterizações feitas foi de 15°C por minuto.

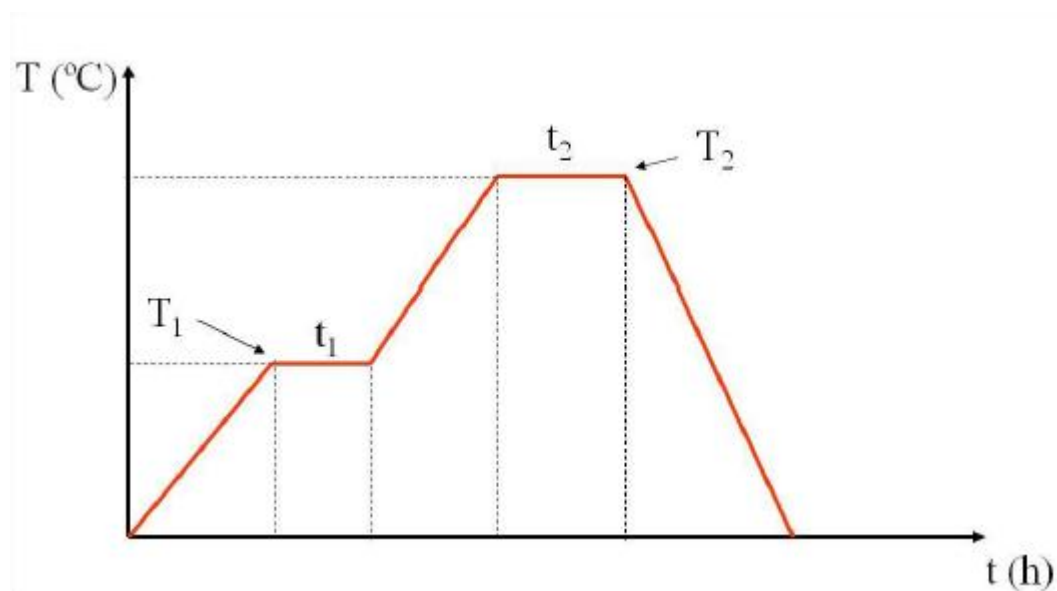


Figura 3.1. Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização de De Jonghe

Nas sinterizações em etapas baseadas na proposta de Chen e Wang [11] foi feito o aquecimento inicial do material em temperaturas altas, para atingir uma densidade intermediária, seguido de um resfriamento e tratamento térmico a uma temperatura mais baixa, para promover a densificação, sem crescimento de grãos. Nessas curvas de sinterização, a temperatura do primeiro patamar foi mantida constante e foi de 1400°C e para a temperatura do segundo patamar foram utilizadas as temperaturas de 1260°C e 1300°C e o tempo de patamar foi de 3, 6 e 9 horas. A Tabela 3.3 apresenta as condições de sinterização estudadas de acordo com a proposta de Chen e Wang. A esse grupo de condições de sinterização denominou-se Categoria II.

Tabela 3.3. Condições de sinterização estudadas de acordo com a proposta de Chen e Wang [11] – Categoria II

	T₁	t₁	T₂	t₂
Condição 1	1400°C	5min	1260°C	3h
Condição 2	1400°C	5min	1260°C	6h
Condição 3	1400°C	5min	1260°C	9h
Condição 4	1400°C	5min	1300°C	3h
Condição 5	1400°C	5min	1300°C	6h
Condição 6	1400°C	5min	1300°C	9h

A Figura 3.2 apresenta uma curva de sinterização esquemática das condições de sinterização estudadas na categoria II. O perfil da figura mostra a curva obtida por esta categoria, porém, as condições executadas para os tempos e temperaturas, estão apresentadas na Tabela 3.3

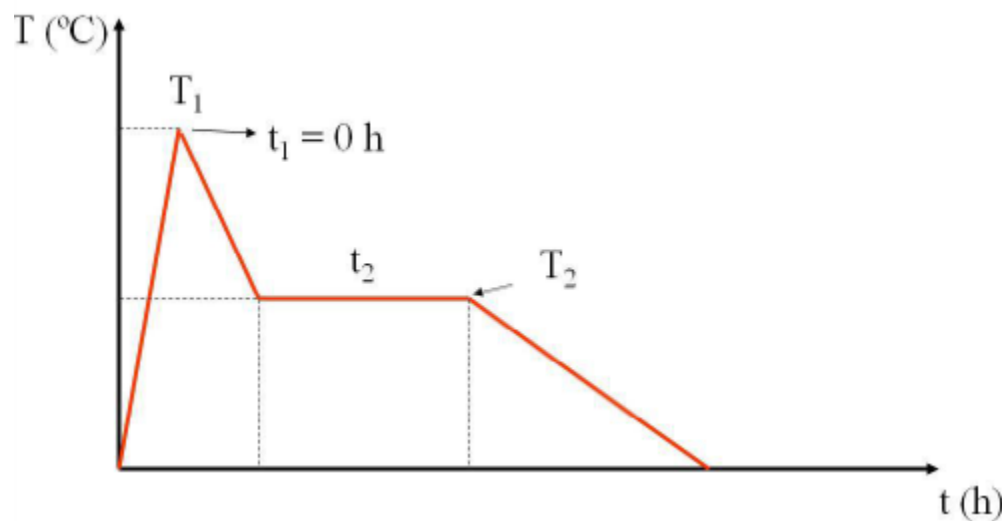


Figura 3.2. Representação do perfil Temperatura-tempo no processo de sinterização de Chen.

Para a escolha das temperaturas dos patamares de sinterização foi feita uma sinterização a taxa de aquecimento constante de $15^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, até a temperatura de 1500°C . Esse ensaio foi feito num dilatômetro horizontal da marca NETZSCH, modelo 402C.

Para verificar a evolução micro estrutural da alumina durante a sinterização e auxiliar na escolha das temperaturas para as diferentes etapas de sinterização, foi feito um estudo de sinterização através de tratamentos isotérmicos em temperaturas variando de 900°C a 1500°C , com patamar de 120 minutos e com taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ até a temperatura de tratamento, ao ar, num forno elétrico Lindberg.

3.2.4 Caracterização dos corpos-de-prova sinterizados

Os corpos-de-prova foram caracterizados pelas medidas de densidade aparente, análise micro estrutural e medidas de tamanho de grão.

3.2.4.1. Densidade aparente

As medidas de densidade aparente (DA) das amostras sinterizadas foram feitas usando o princípio de Archimedes, utilizando a seguinte equação:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_i \quad (3.2)$$

onde:

- ⇒ **P_s** é o peso seco da amostra;
- ⇒ **P_u** é o peso da amostra após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas;
- ⇒ **P_i** é o peso da amostra imersa em água por 24 horas e
- ⇒ **ρ_i** é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

Os resultados de densidade aparente são apresentados nesse trabalho na forma de densidade relativa, ou seja, em termos da porcentagem da densidade teórica (%DT).

3.2.4.2. Análise Micro estrutural

A análise micro estrutural das amostras sinterizadas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Shimadzu.

Para isso, as amostras sinterizadas foram cortadas na seção transversal com disco diamantado, embutidas em resina epóxi e desbastadas com lixas de carbetto de silício, em granulometrias decrescentes de 240 a 600 mesh. O polimento foi efetuado com pasta de diamante com diâmetro médio de partículas de 1 e 0,25 μm numa politriz. Os ataques térmicos feitos para revelar os contornos de grãos foram realizados a 50°C abaixo da temperatura em que as

amostras foram sinterizadas por um tempo de 15 minutos e resfriados rapidamente.

Para a observação no MEV, as amostras polidas e atacadas termicamente foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositada através de uma evaporadora marca IC-50 Shimadzu.

3.2.4.3. Medidas de tamanho de grão e distribuição de tamanho de grão

Para a medida de tamanho de grão, utilizou-se a norma ASTM E-112 e foram utilizadas as micrografias obtidas na análise micro estrutural, com o auxílio de um programa de análise de imagens Image Pro Plus, Version 5.1, Media Cybernetics.

3.3. Análise Estatística

O Planejamento Estatístico foi desenvolvido e elaborado, conforme o que foi descrito nas sessões 2.3, 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 , 2.3.4. e 2.3.5.

Inicialmente, o procedimento partiu dos dados coletados após as sinterizações efetuadas, tanto para o método de De Jongle, como o de Chen. A partir de então, obteve-se um resultado para cada temperatura empregada, assim como, para cada tempo de patamar estabelecido para as curvas que serão apresentadas em resultados.

O planejamento foi empregado, através de combinações feitas em relação aos tempos e as temperaturas. Os cálculos foram desenvolvidos no Excel, utilizando as equações descritas na sessão 2.3.1 do presente trabalho, assim como, as tabelas foram elaboradas conforme o modelo da mesma sessão, já descrito. Os dados foram explorados através de variáveis quantitativas e

independentes, pois, para cada curva têm-se duas temperaturas diferentes com três tempos diferentes.

Foi utilizado o Modelo de Regressão Múltipla (RML), durante o processo de análise, conforme descrito na sessão 2.3.3. De acordo com o Modelo de Regressão Múltipla, obteve-se a matriz resposta (Y).

Pelas análises da Regressão Múltipla Linear obteve-se a matriz dos coeficientes dos parâmetros investigados, apresentada abaixo pela equação 3.1:

$$B = [(X'X)^{-1}]X'Y \quad (3.1)$$

Os dados valorados alcançados pela equação 3.1 foram apresentados por Gráficos de Pareto, Superfície de Resposta e Curvas de Níveis, para todas as condições das categorias analisadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sinterização a taxa de aquecimento constante

A Figura 4.1 apresenta a curva de taxa de densificação e retração linear versus temperatura para a alumina sinterizada até 1500°C, com taxa de aquecimento de 15°C/min. Pode-se observar pela Figura 4.1 que até a temperatura em torno de 1100°C praticamente não há retração da amostra. Como a retração linear está associada à densificação do material, pode-se afirmar que, para temperaturas menores que 1100°C, a alumina não iniciou o seu processo de densificação, ocorrendo apenas um rearranjo, coalescimento das partículas e início da formação dos pontos de contato. A partir da temperatura de 1100°C, a densificação começa a ocorrer mais efetivamente, sendo que a máxima taxa de retração é alcançada a 1350°C.

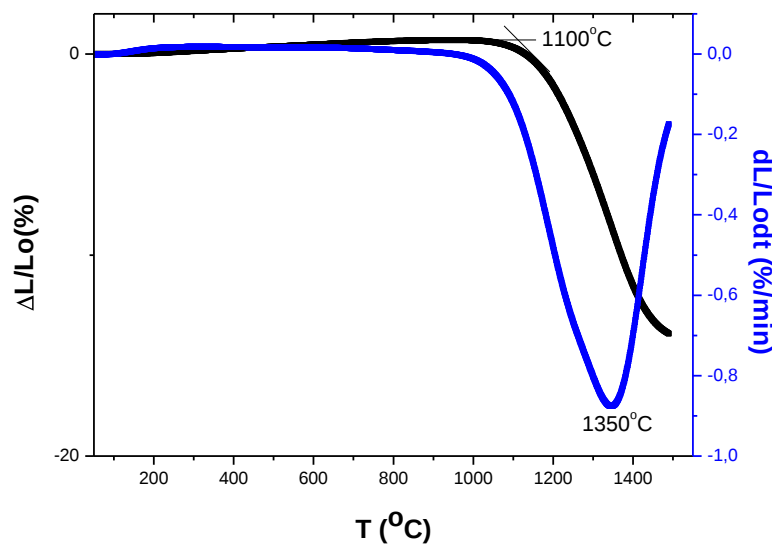


Figura 4.1. Retração linear e taxa de retração em função da temperatura para a alumina sinterizada com uma taxa de aquecimento constante de 15°C/min. até 1500°C.

O efeito da temperatura de sinterização na densificação e crescimento de grão da alumina sinterizada na faixa de temperatura de 900-1500°C por 2 horas é apresentado na Figura 4.2. Pode ser verificado que nenhuma densificação significativa é observada em temperaturas abaixo de aproximadamente 1050°C, o que confirma os resultados de dilatometria mostrados na Figura 4.1. Na faixa de temperatura entre 1100°C e 1350°C, a densificação é acelerada sem contudo apresentar grande crescimento de grãos. Em temperaturas mais altas, a densificação é mínima, mas o crescimento de grão ocorre rapidamente. Enquanto a densidade aumenta de 95% a 99% com o aumento da temperatura de 1300°C para 1500°C, o tamanho de grão passa de 480nm para 1800nm, ou seja, o tamanho de grão aumenta em torno de 250%.

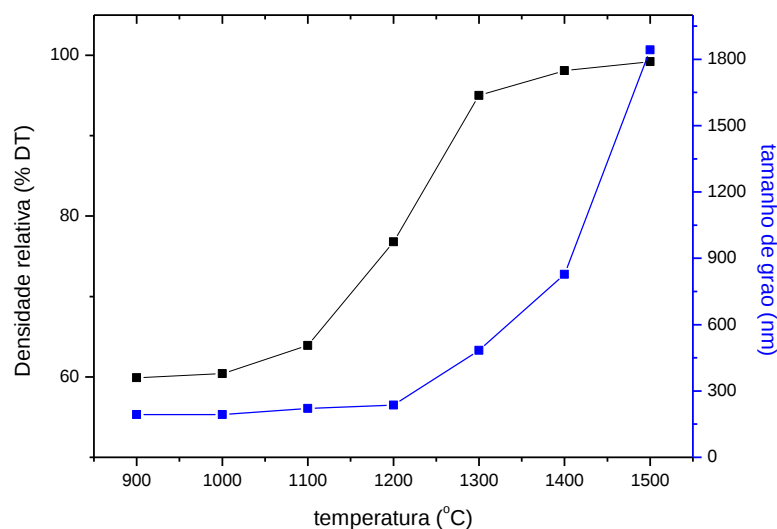


Figura 4.2. Densidade relativa e tamanho de grão da alumina após a sinterização a várias temperaturas

4.1.1 Curvas de sinterização segundo a proposta de De Jonghe

A partir das curvas de taxa de retração e de retração linear apresentadas na Figura 4.1 e da evolução da densificação e do tamanho de grão com a temperatura, apresentada na Figura 4.2, foram definidas as condições de sinterização em duas etapas.

Para a primeira etapa de sinterização, foram adotadas duas temperaturas antes do início do processo de densificação, 1000°C e 1050°C, sendo que o tempo do tratamento isotérmico nessas temperaturas foi variado de 3 a 9 horas. Já a segunda etapa de sinterização foi feita na temperatura em que a taxa de retração é máxima, ou seja, 1350°C. O tempo patamar na segunda etapa de sinterização foi de 3 horas.

Nesse trabalho, diferentemente que no trabalho de De Jonghe, o primeiro patamar foi acelerado a uma temperatura mais elevada, enquanto que o segundo patamar foi feito numa temperatura menor, para evitar o crescimento de grãos na etapa final de sinterização.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de densidade aparente (%DT), tamanho de grão médio e desvio padrão do tamanho de grão das aluminas sinterizadas de acordo com a proposta de De Jonghe (categoria I).

Tabela 4.1. Densidade aparente (%DT), tamanho médio de grão e desvio padrão das aluminas sinterizadas de acordo com a proposta de De Jonghe.

	T1	t1	(%DT)	TG médio (nm)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
Condição 1	1000	3	93,83	511.14	181.54	47.75
Condição 2	1000	6	94,17	489.14	169.35	24.83
Condição 3	1000	9	94,60	438.05	178.70	28.79
Condição 4	1050	3	93,95	459.66	219.47	35.52
Condição 5	1050	6	94,02	439.20	109.03	34.62
Condição 6	1050	9	94,04	422.61	121.66	40.80

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de densidade relativa e tamanho médio de grão das aluminas sinterizadas com o primeiro patamar de temperatura a 1000°C (condições 1, 2 e 3) e 1050°C (condições 4, 5 e 6) respectivamente.

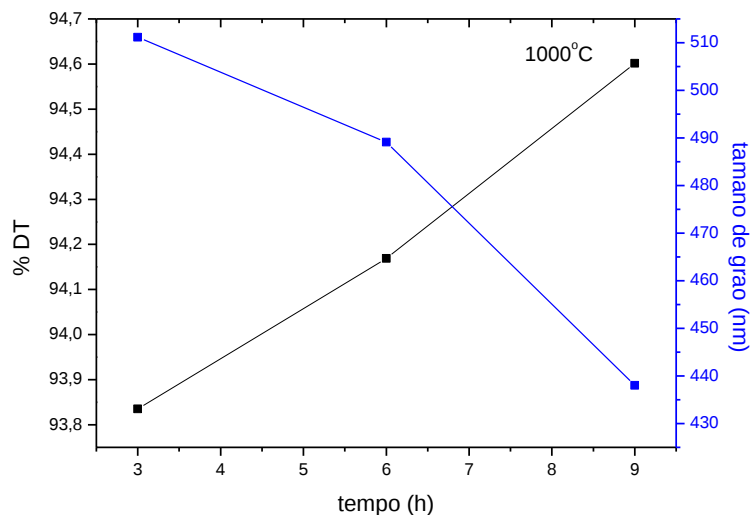


Figura 4.3. Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio para as amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar a 1000°C .

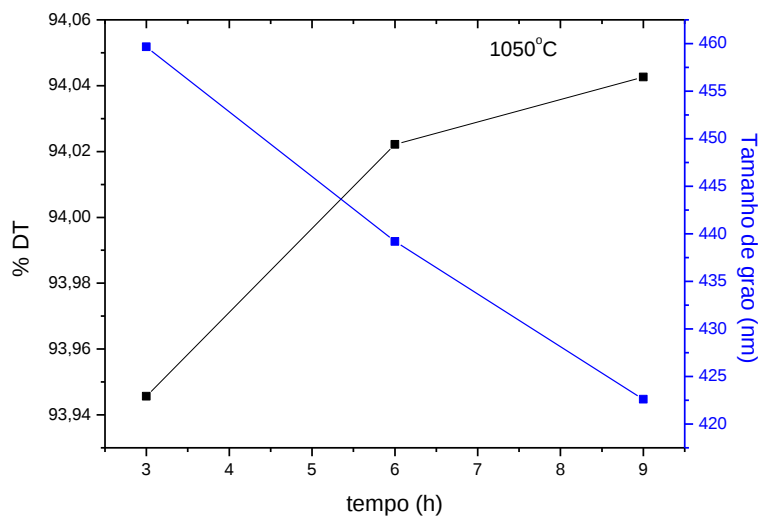


Figura 4.4. Densidade relativa (%DT) e tamanho de grão médio para as amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar a 1050°C .

Para verificar o efeito Observa-se que, com o aumento do tempo de patamar nas temperaturas de 1000°C e 1050°C, ocorre uma diminuição no tamanho de grão médio e um aumento na densidade relativa da primeira etapa de sinterização com diferentes tempos de patamares na microestrutura, amostras de alumina foram tratadas termicamente a 1050°C por tempos de 1, 3 e 9 horas.

Os resultados de densidade aparente, tamanho de grão médio e desvio do tamanho de grão das aluminas obtidas nesses tratamentos térmicos são apresentados na Tabela 4.2, a qual apresenta também os resultados feitos numa amostra de alumina a verde.

Tabela 4.2. Densidade aparente (%DT), tamanho de grão médio e desvio do tamanho de grão das aluminas tratadas termicamente a 1050°C, por 1, 3 e 9 horas e da alumina a verde

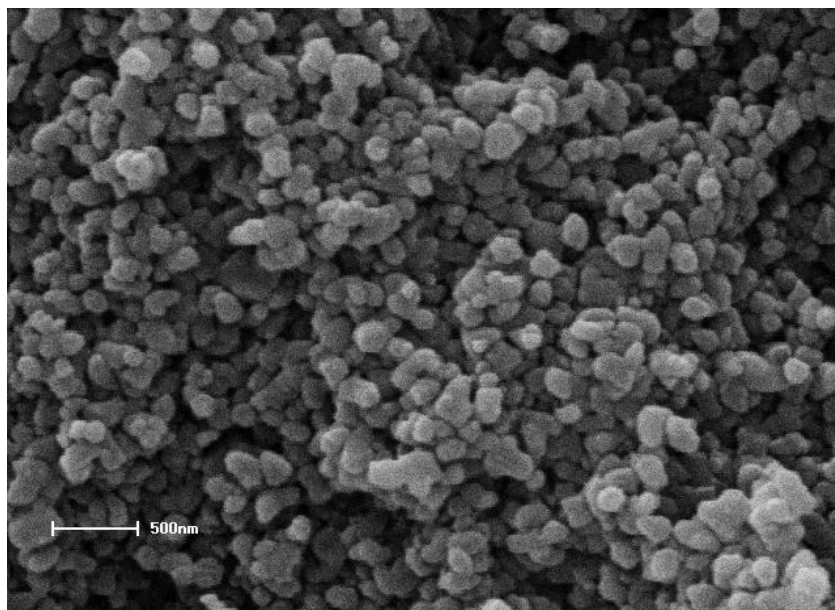
	Densidade relativa (%DT)	Tamanho de grão médio (nm)	Desvio padrão do tamanho de grão
<i>À verde</i>	52,2	138,90	26,80
1050°C/1 horas	56,5	160,17	32,53
1050°C/3 horas	58,5	160,61	26,67
1050°C/9 horas	58,6	191,8	26,75

Observa-se pelos resultados da Tabela 4.2 que, a temperatura de 1050°C promove um pequeno aumento no tamanho de grão e na densidade relativa da alumina, sendo que o aumento do tamanho de grão é maior para o tempo de patamar de 9 horas.

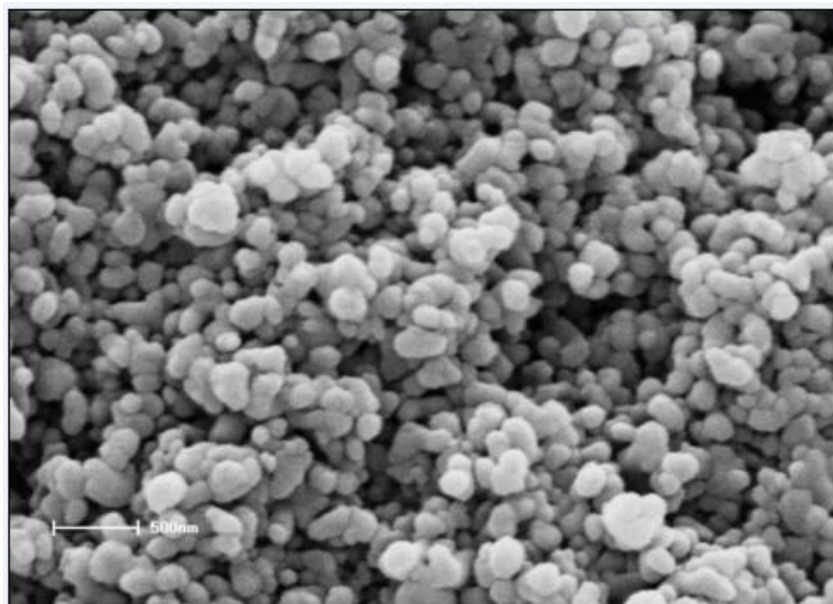
De Jonghe e colaboradores [15,16,71] sugeriu que, durante a primeira etapa de sinterização, os mecanismos de difusão superficial promovem o coalescimento dos grãos na microestrutura por um processo de “ripening de Ostwald”, o que produz uma microestrutura mais uniforme. Por esse processo, tem-se a eliminação das partículas mais finas e o crescimento e arredondamento das partículas coalescidas. O principal efeito do coalescimento é o estreitamento

da distribuição de tamanho de partículas e, conseqüentemente, uma menor diferença de curvatura entre as mesmas, resultando em menor crescimento de grãos no estágio final de sinterização.

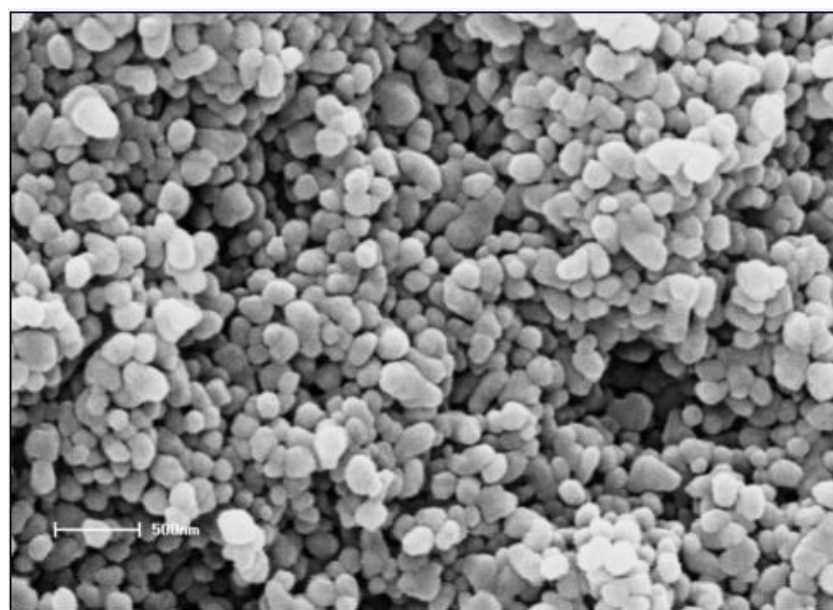
A Figura 4.5 apresentam as micrografias das aluminas a verde e tratadas termicamente a 1050°C por 1, 3 e 9 horas, respectivamente. Por essas micrografias e pelos resultados apresentados na Tabela 4.2, pode-se observar que os tratamentos a 1050°C efetivamente promovem o engrossamento das partículas e uma distribuição de tamanho de grãos mais uniforme.



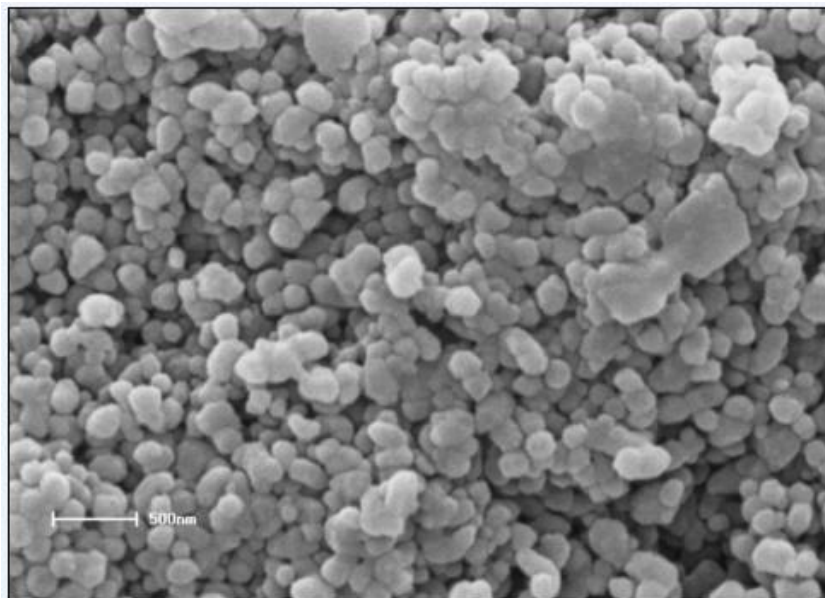
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das aluminas: (a) a verde e tratada termicamente a 1050°C por: (b) 1 hora, (c) 3 horas, (d) 9 horas.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a densidade relativa e o tamanho de grão médio alcançados pelas amostras de alumina sinterizadas com os diferentes tempos de patamares (3, 6 e 9 horas) nas temperaturas de 1000°C e 1050°C. Observa-se que, para a temperatura de patamar para a primeira etapa de 1000°C, tempos de patamares maiores promovem uma maior densificação, do que patamares a 1050°C, além de apresentarem um tamanho de grão ligeiramente maior.

Assim, dentro das condições estudadas, a temperatura de 1000°C para o primeiro patamar de sinterização se mostrou mais eficiente para controlar o crescimento de grão e a densificação. A provável diferença entre as temperaturas de 1000°C e 1050°C pode ser explicada pelas diferenças de microestruturas alcançadas nessas temperaturas, antes da sinterização a 1350°C.

Provavelmente, na temperatura de 1050°C, além da eliminação das partículas mais finas, pode ter ocorrido um coalescimento maior entre as

partículas, o que, como o aumento da temperatura para a sinterização, causou uma densificação local que pode ter influenciado na densificação final da alumina.

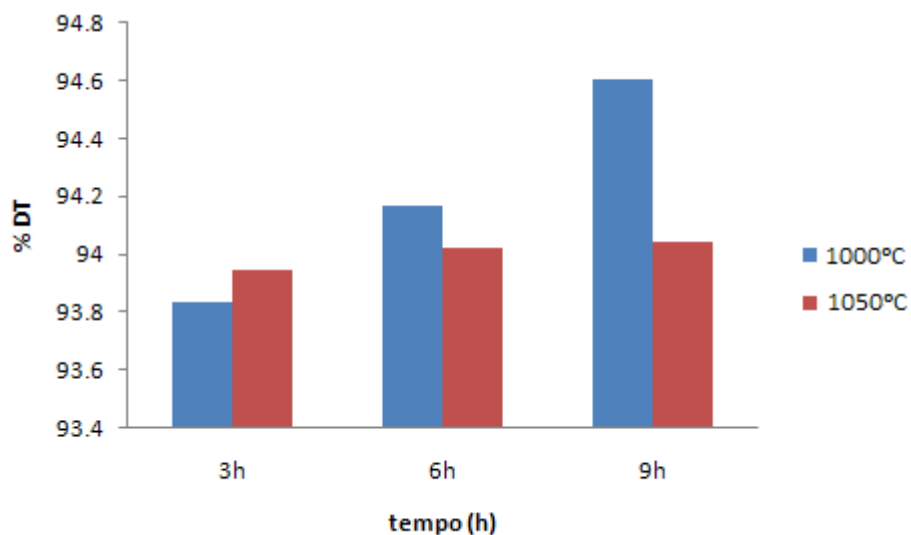


Figura 4.6. Densidade relativa versus tempo de patamar a 1000°C e 1050°C.

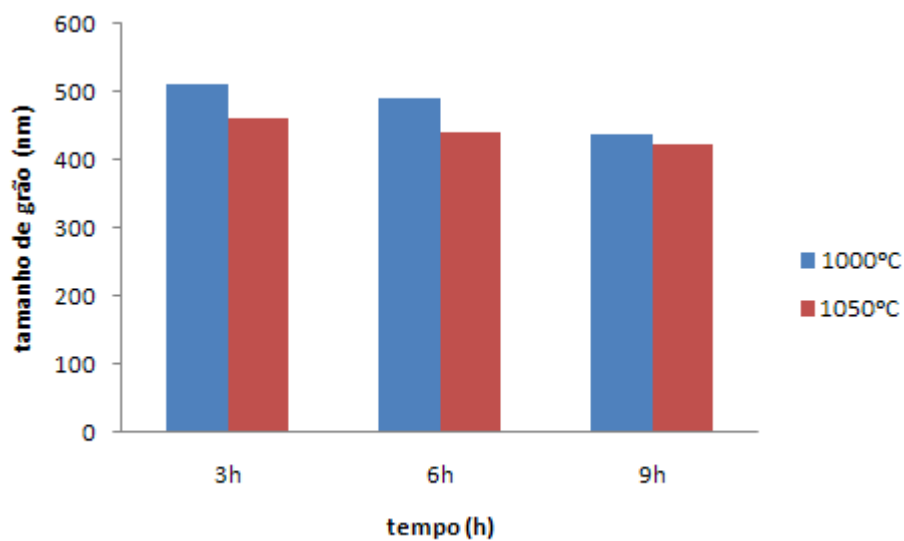


Figura 4.7 Tamanho de grão versus tempo de patamar a 1000°C e 1050°C.

4.1.2 Curvas de sinterização segundo a proposta de Chen

Baseado na curva de retração linear e taxa de retração em função da temperatura apresentada na Figura 4.1 e da sinterização isotérmica apresentada na Figura 4.2, foram definidas as condições de sinterização em duas etapas proposta por Chen e Yang [11], já apresentado na Tabela 3.3. Na literatura, ainda há uma grande discrepância entre os autores para a definição de quais as condições ideais que devem ser atingidas para que a sinterização em duas-etapas tenha sucesso. De acordo com Chen and Wang [11], temperaturas que garantam densidades relativas entre 75% e 92% da densidade teórica devem ser escolhidas para a primeira etapa. Já Ye e Li [37] verificaram que é necessário que pós nanométricos de alumina atinjam 85% da densidade teórica na primeira etapa de sinterização, para que possam ser totalmente densificados no segundo patamar, enquanto que Bodisova [38] mostrou que a densidade não deve ser menor que 92% da densidade teórica para se atingir a densificação total sem crescimento de grão no segundo patamar para pós sub-micrométricos de alumina.

Pela Figura 4.3, observa-se que o crescimento de grãos é mais intenso em temperaturas acima de 1400°C. Uma vez que as condições das amostras após a primeira etapa afetam a segunda etapa de sinterização, o crescimento de grãos resultante do aquecimento no primeiro estágio deve ser evitado [11,32]. Dessa forma, a temperatura escolhida para a primeira etapa de sinterização foi de 1400°C.

Para determinar a densidade da alumina ao atingir a temperatura de 1400°C, foi verificada a evolução da densidade com a temperatura. Para isso, foi calculada a densidade relativa instantânea a partir dos resultados da sinterização a taxa de aquecimento constante, mostrada na Figura 4.1 (dilatometria). Essa densidade, d_i , foi calculada de acordo com a equação 4.1:

$$d_i = \frac{d_v}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (4.1)$$

Onde: d_v é densidade a verde, e $\Delta L/L_0$ é a retração linear instantânea.

A variação da densidade relativa instantânea com a temperatura é apresentada na Figura 4.8 e pode-se observar que a densidade da alumina quando atinge a temperatura de 1400°C é de 81%DT.

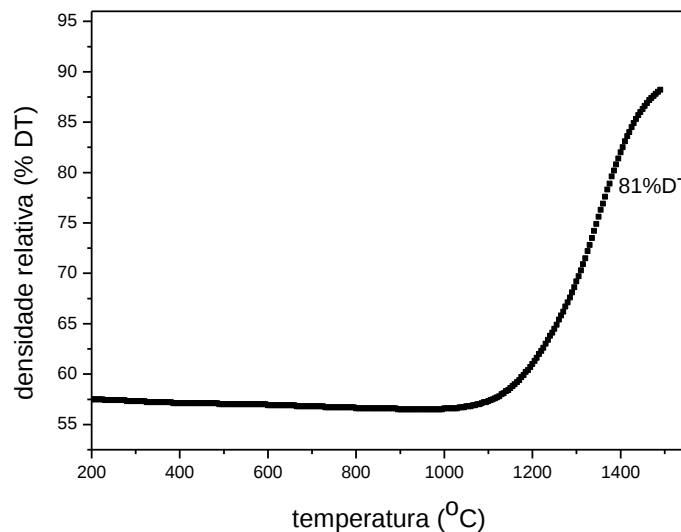


Figura 4.8. Variação da densidade relativa (%DT) da alumina sinterizada a taxa de aquecimento constante de 15°C/min. até a temperatura de 1500°C.

A Figura 4.9 apresenta a micrografia da alumina quando atinge a temperatura de 1400°C, na primeira etapa de sinterização. O tamanho de grão médio da alumina nessa condição é de 320 nm.

Pela literatura [21], na segunda etapa de sinterização, a temperatura deve ser tal que ocorra a supressão da migração dos contornos de grão ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão. Para esse estudo, as temperaturas para a segunda etapa de sinterização escolhidas foram 1260°C e

1300°C. Os tempos de patamares para a segunda etapa utilizados foram de 3,6 e 9 horas e a taxa de aquecimento foi de 15°C/min.

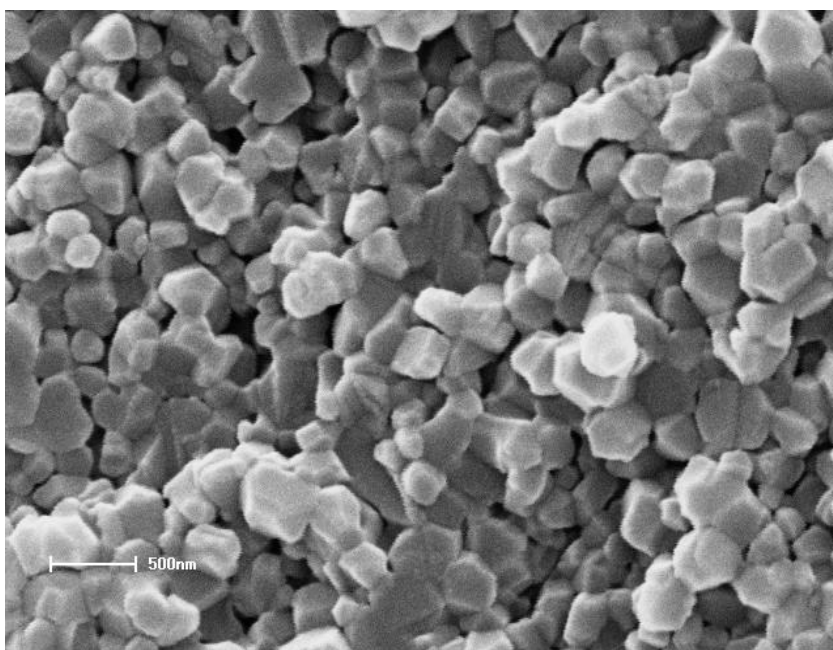


Figura 4.9. Micrografia da alumina sinterizada até a temperatura de 1400°C, com taxa de aquecimento de 15°C/min.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de densidade aparente (%DT), tamanho de grão médio e desvio padrão do tamanho de grão das aluminas sinterizadas de acordo com a proposta de Chen e Wang (categoria II).

Tabela 4.3. Densidade relativa (%DT), tamanho de grão (G) e desvio padrão do tamanho de grão das aluminas sinterizadas em duas-etapas de acordo com a proposta de Chen e Wang

	T2	t2	(%DT)	TG (nm)	DesPadrão	Coef.Variação
Condição 1	1260	3	91,89	332.60	126.47	38.03
Condição 2	1260	6	92,49	371.29	125.21	33.72
Condição 3	1260	9	93,11	415.35	159.50	38.40
Condição 4	1300	3	95,79	428.53	168.80	39.39
Condição 5	1300	6	96,44	443.91	152.38	34.33
Condição 6	1300	9	96,58	460.71	186.62	40.51

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os resultados de densidade relativa e tamanho médio de grão das aluminas sinterizadas com a segunda etapa de sinterização nas temperaturas de 1260°C (condições 1, 2 e 3) e 1300°C (condições 3, 4 e 5) respectivamente.

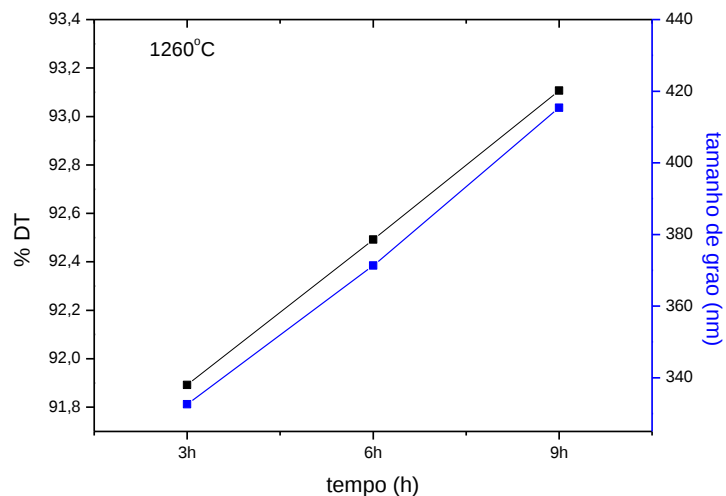


Figura 4.10. Densidade relativa e tamanho de grãos das sinterizações realizadas sob as condições 1, 2 e 3.

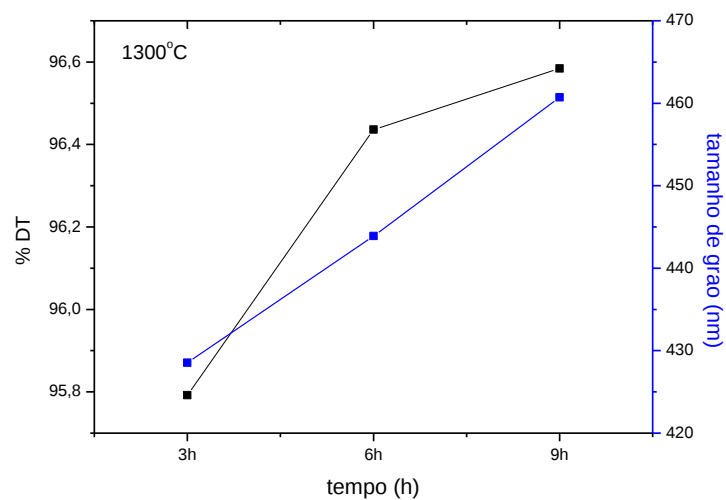


Figura 4.11. Densidade relativa e tamanho de grãos das sinterizações realizadas sob as condições 4, 5 e 6.

Observa-se que, com o aumento do tempo de patamar na temperatura da segunda etapa de sinterização, ocorre um aumento na densidade e no tamanho de grão. A condição ideal seria aquela em que a densidade é aumentada e o crescimento de grão não ocorre.

Comparando-se a temperatura utilizada para a segunda etapa de sinterização, 1260°C e 1300°C, verifica-se que, na temperatura de 1260°C a densificação alcançada é relativamente menor que a alcançada com a temperatura de 1300°C, como mostrado na Figura 4.12. O tamanho de grão também é menor para a temperatura de 1260°C (Figura 4.13) .

Como já discutido, a condição da amostra após a primeira etapa de sinterização afeta a subsequente segunda etapa e a segunda etapa deve ocorrer numa faixa de temperatura, chamada na literatura [11] de “janela cinética” (“kinetic window”), onde a difusão pelo contorno de grão ou pelo volume ocorre enquanto o movimento do contorno de grão é restrito.

A escolha da temperatura da segunda etapa T_2 é muito importante porque o crescimento de grão pode ocorrer quando T_2 é muito alta; em contrapartida se a temperatura for muito baixa, a densificação é diminuída devido a supressão da difusão atômica, o que resulta numa incompleta densificação. Assim, nesse estudo, pode-se afirmar que a temperatura de 1260°C escolhida para a segunda etapa foi muito baixa, pois às densidades relativas atingidas não foram superiores a 93%, enquanto que a 1300°C, as densidades relativas chegaram a 96,5%DT.

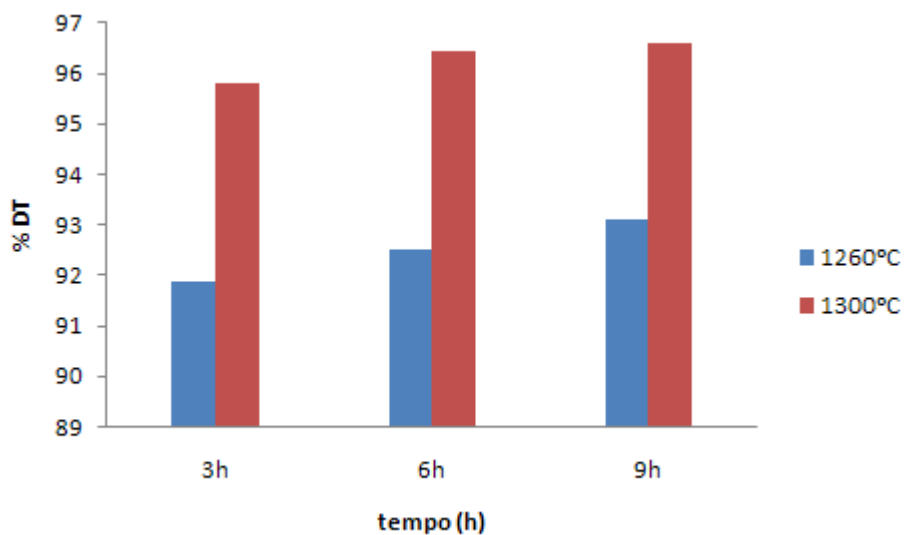


Figura 4.12. Densidade relativa versus tempo de patamar a 1260°C e 1300°C.

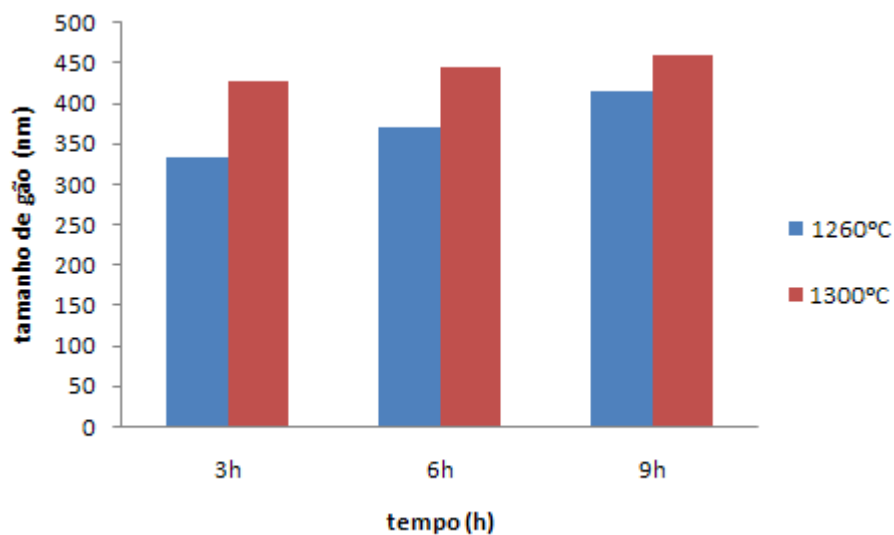
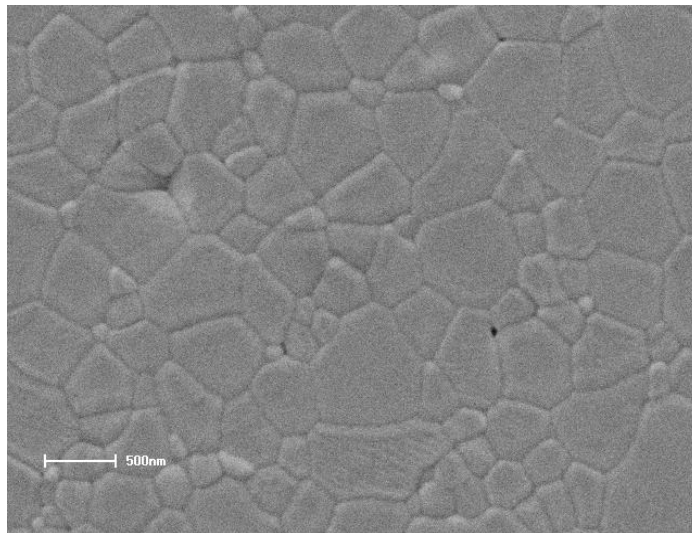


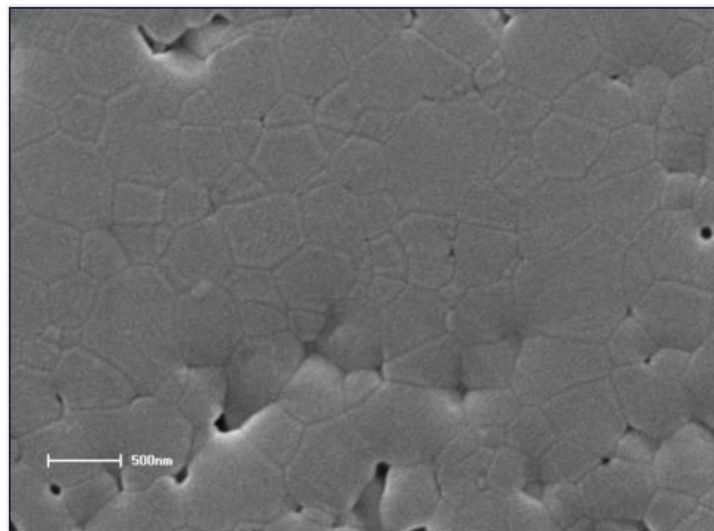
Figura 4.13. Tamanho de grão médio versus tempo de patamar a 1260°C e 1300°C.

A Figura 4.14 apresenta as micrografias das aluminas sinterizadas em duas-etapas nas condições 3, segundo a proposta de De Jonghe e na condição 6, segundo a proposta de Chen e a micrografia de uma alumina sinterizada

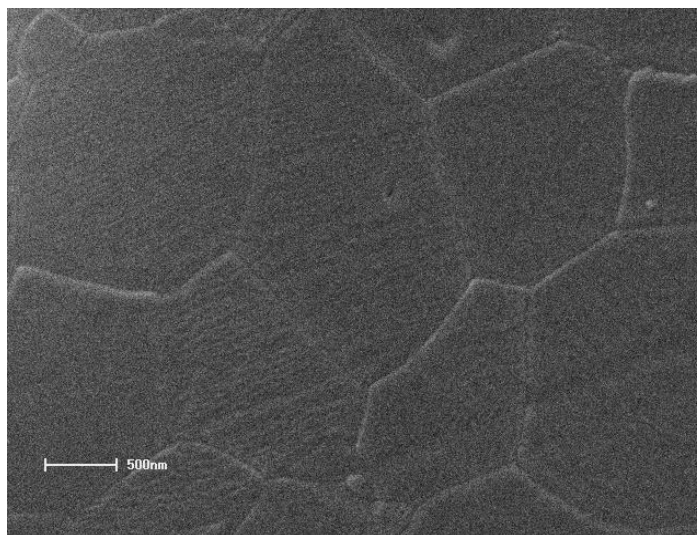
convencionalmente a 1500°C por 2 horas. Observa-se que a sinterização em duas-etapas é bastante efetiva em controlar o crescimento de grãos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14. Micrografias das aluminas sinterizadas: (a) $T_1=1000^{\circ}\text{C}/9\text{h}$ e $T_2=1350^{\circ}\text{C}/3\text{h}$; (b) $T_1=1400^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ e $T_2=1300^{\circ}\text{C}/9\text{h}$ e (c) $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

A micrografia da amostra de alumina sinterizada sob a condição 3 (De Jonghe), apresentada na Figura 4.15, mostra a presença de poros grandes. Esses poros grandes provavelmente foram originados a partir de defeitos ocorridos durante o processo de preparação das amostras, ou seja, nas etapas de desaglomeração e conformação, devido à aglomeração dos pós.

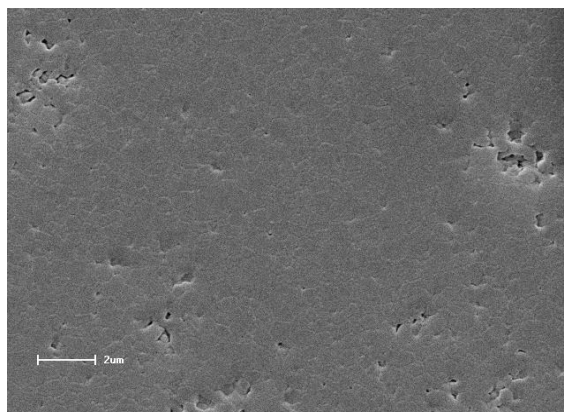


Figura 4.15. Micrografia da amostra de alumina sinterizada na condição 3 da categoria I ($T_1=1000^{\circ}\text{C}/9\text{h}$ e $T_2=1350^{\circ}\text{C}/3\text{h}$)

Estes poros não podem ser eliminados, mesmo após longos tempos de sinterização. Esses defeitos provavelmente foram os responsáveis pelo limite das densidades relativas alcançadas nas melhores condições estudadas neste trabalho.

4.2. Resultados Obtidos pela Análise Estatística

Nos experimentos desenvolvidos durante este trabalho, conforme descrito na sessão de Materiais e Métodos, para complementar os resultados dos dados analisados, utilizou-se a análise estatística. Através de várias pesquisas sobre o assunto foram encontrados poucos trabalhos utilizando o Planejamento Estatístico na área de sinterização de cerâmica.

Como descrito na sessão 3.3, os resultados encontrados foram demonstrados através dos gráficos de Pareto, utilizando o Programa R (Free) e por superfícies de resposta e curva de nível, conforme descrição na sessão 2.3.4, utilizando o Programa MATLAB (versão Estudantil).

A seguir é mostrado um exemplo, como foram feitos os cálculos para a determinação dos parâmetros para a construção dos gráficos de Pareto e das superfícies de respostas e curvas de níveis. Este exemplo apresenta os cálculos desenvolvidos para o método de Chen do presente trabalho para o tamanho de grão.

A Tabela 4.4 apresenta os valores da matriz X, com os parâmetros de tempo, temperatura e a correlação entre eles para o método de Chen e a matriz Y apresentam os valores médios de tamanho de grão.

A Tabela 4.5 apresenta os valores resposta (Y), ou seja, os valores obtidos para as médias de tamanho de grão do experimento efetuado ao método de Chen.

Tabela 4.4 – Valores para a matriz X – Cálculos efetuados para o método de Chen

K	T1	t1	T*t	t^2
1	1260	3	3780	9
1	1260	3	3780	9
1	1260	3	3780	9
1	1260	6	7560	36
1	1260	6	7560	36
1	1260	6	7560	36
1	1260	9	11340	81
1	1260	9	11340	81
1	1260	9	11340	81
1	1300	3	3900	9
1	1300	3	3900	9
1	1300	3	3900	9
1	1300	6	7800	36
1	1300	6	7800	36
1	1300	6	7800	36
1	1300	9	11700	81
1	1300	9	11700	81
1	1300	9	11700	81

Tabela 4.5 Matriz resposta(Y)

TG médio (nm)
332.5965612
332.5965612
332.5965612
371.2933938
371.2933938
371.2933938
415.3509485
415.3509485
415.3509485
428.5340571
428.5340571
428.5340571
443.9091613
443.9091613
443.9091613
460.7149745
460.7149745
460.7149745

A partir dos valores empregados para a matriz X e a matriz resposta (Y), emprega-se a função expressa pela equação 3.1, sessão 3.3.

Através dos cálculos desenvolvidos, obtêm-se os resultados encontrados para os parâmetros, demonstrados na Tabela 4.6. Por estes parâmetros é construído o gráfico de Pareto, desconsiderando a constante(K) e obtida a função matemática, para a construção dos gráficos de superfície e das curvas de níveis, porém, para a função para construir estes gráficos é considerado a constante (K).

Tabela 4.6 Parâmetros para a construção dos gráficos, respectivamente.

B	
K	-3543.210403
T1	3.046980828
t1	277.0393047
T*t	-0.210722791
t^2	0.188650864

A partir desses resultados passasse a desenvolver os cálculos ANOVA, ou seja, mais conhecido como modelo de RML. Através dos valores empregados para as Tabelas 4.7, são efetuados os devidos cálculos onde se obtêm o coeficiente de regressão (r^2).

Onde:

Yexper = Valores encontrados a partir da média, atribuídos para cada tempo e temperatura, 3,6 e 9 horas, aos tempos de 1260°C e 1300°C, respectivamente. A estes valores são considerados as réplicas para todos.

Ycalc = Valores obtidos pelo cálculo da multiplicação das matrizes X e Y.

YmedTodos = valores obtidos através da média da matriz Y.

Ymed replicadas = cálculos da média de todas as réplicas.

Tabela 4.7 – Valores Calculados para o método de Chen

Yexper	Ycalc	Ymed	Ymed replicatas
		todos	
332.5965612	332.2690601	408.7331828	332.5965612
332.5965612	332.2690601	408.7331828	332.5965612
332.5965612	332.2690601	408.7331828	332.5965612
371.2933938	371.948396	408.7331828	371.2933938
371.2933938	371.948396	408.7331828	371.2933938
371.2933938	371.948396	408.7331828	371.2933938
415.3509485	415.0234474	408.7331828	415.3509485
415.3509485	415.0234474	408.7331828	415.3509485
415.3509485	415.0234474	408.7331828	415.3509485
428.5340571	428.8615582	408.7331828	428.5340571
428.5340571	428.8615582	408.7331828	428.5340571
428.5340571	428.8615582	408.7331828	428.5340571
443.9091613	443.2541592	408.7331828	443.9091613
443.9091613	443.2541592	408.7331828	443.9091613
443.9091613	443.2541592	408.7331828	443.9091613
460.7149745	461.0424756	408.7331828	460.7149745
460.7149745	461.0424756	408.7331828	460.7149745
460.7149745	461.0424756	408.7331828	460.7149745

A partir destes dados (Tabela 4.7), foram efetuados novos cálculos que são apresentados na Tabela 4.8. Pode-se ressaltar que estes cálculos só estarão corretos se as duas últimas colunas obtiverem a soma exatamente igual.

Pode-se notar pela Tabela 4.8(SQ faj (falta de ajuste)) que o somatório dos produtos $(\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i)$ é igual a zero, o que reduz a equação a:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (\hat{y}_i - y_i)^2. \quad (4.2)$$

Tabela 4.8 – Valores cálculos para encontrar a regressão, resíduo, falta de ajuste, o valor total destes cálculos e o total de verificação para o método de Chen

SQR	SQr	SQ faj	SQ ep	SQT	SQT2
regressão	resíduo	falta de ajuste	erro puro	total	total 2 verificação
5.254940627	0.004046277	0	0.004046277	5.550623284	5.258986904
5.254940627	0.114608829	0	0.114608829	6.921661036	5.369549456
5.254940627	0.161724308	0	0.161724308	3.572916975	5.416664935
2.861601546	0.002586606	0	0.002586606	3.036255981	2.864188152
2.861601546	0.057344693	0	0.057344693	2.108766848	2.918946239
2.861601546	0.035573293	0	0.035573293	3.5352864	2.897174839
5.184222774	0.246177879	0	0.246177879	3.170983942	5.430400653
5.184222774	0.041892968	0	0.041892968	6.158172555	5.226115741
5.184222774	0.084963763	0	0.084963763	6.596546434	5.269186537
2.585929698	10.55582849	0	10.55582849	2.692522738	13.14175819
2.585929698	0.794252682	0	0.794252682	0.513908424	3.38018238
2.585929698	17.14110702	0	17.14110702	33.04254613	19.72703672
5.07317952	5.194255819	0	5.194255819	0.000713907	10.26743534
5.07317952	0.764035104	0	0.764035104	9.774770842	5.837214624
5.07317952	1.974024975	0	1.974024975	13.37636971	7.047204495
5.762049025	2.773045271	0	2.773045271	0.540490416	8.535094296
5.762049025	2.773045271	0	2.773045271	0.540490416	8.535094296
5.762049025	11.09218109	0	11.09218109	32.84343787	16.85423011
80.16576957	53.81069434	0	53.81069434	133.9764639	133.9764639
				devem ser iguais	

Estas somas de quadrados e desvios costumam ser chamadas de somas quadráticas, ou, abreviadamente, S. Q. Com essa terminologia a equação (4.2), pode ser lida assim:

$$[\text{S. Q. em torno da média}] = [\text{S. Q. devida à regressão}] + [\text{S. Q. residual}]$$

Ou seja, numa notação mais compacta:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (4.3)$$

Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado por meio da razão:

$$R^2 = SQ_R/SQ_T = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (4.4)$$

O maior valor possível para R^2 (Coeficiente de correlação) obviamente é um, e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto toda a variação em torno da média for explicada pela regressão. Quanto mais perto de um estiver o valor de r^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo de dados observados.

A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos das somatórias encontradas das colunas respectivamente, referente à Tabela 4.8.

Tabela 4.9 – Valores encontrados para o Coeficiente de Regressão para o método de Chen

ANOVA		
	Fonte	Soma
	regressão	34717.68436
	resíduos	3.861250534
	f. ajuste	3.861250534
	erro puro	9.69352E-27
	total1	34721.54559
	total2	34721.54559
r^2	% var expl	0.999888794
	% var máx expl	1

A partir dos dados encontrados na Tabela 4.9, pode-se observar quanto ao exemplo, aplicado que ao desenvolvido para o método de Chen, do presente trabalho, onde, o Coeficiente de Regressão (r^2) = 0,999888794% obtido é muito próximo de 1, valor este considerado estatisticamente ótimo.

Após admitir que os erros seguem uma distribuição normal, pode-se voltar à análise de variância usando as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Quando $\beta_1 = 0$, isto é, quando não há relação entre X e y, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r , segue uma distribuição de F, expressa pela equação 4.5:

$$MQ_R \text{ e } MQ_r \approx F_{1, n-2}, \quad (4.5)$$

onde 1 e n-2 são os números do grau de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média residual, respectivamente. Como a equação (4.5) somente é válido para $\beta_1 = 0$, pode-se testar esta hipótese nula usando o valor efetivamente calculado para MQ_R / MQ_r . Para isto basta compará-lo com o valor tabelado de $F_{1, n-2}$, a possibilidade de que $\beta_1 = 0$ deve ser descartada. Em outras palavras, neste caso ter-se-ia evidência estatística suficiente para acreditar na evidência de uma relação linear entre ambas as variáveis y e X. Quanto maior o valor de MQ_R / MQ_r , melhor. Realmente estes dados é que confirmam a confiabilidade em relação à significância estatística.

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros para construção do gráfico de Pareto com seus respectivos erros.

Tabela 4.10 Significância Estatística dos termos da Regressão – método de Chen

B		V(B)	DP	t n-p	Erro Padrão
K	-3543.210403	201810.5895	449.2333352	2.16	970.3440041
T1	3.046980828	0.122931021	0.350615204	2.16	0.757328841
t1	277.0393047	4852.848419	69.66238884	2.16	150.4707599
T*t	-0.210722791	0.002926929	0.054101101	2.16	0.116858377
t^2	0.188650864	0.390257211	0.6247057	2.16	1.349364311

A Tabela 11 mostra a significância estatística da regressão.

Tabela 4.11 Significância Estatística da Regressão para o método de Chen

	MQ		
MQR	8679.421089	MQR / MQr	29221.74388
MQr	0.297019272		
MQ f aj	3.861250534	GL regressão	4
MQ ep	8.07794E-28	GL resíduo	13
MQT1	2042.443858		
MQT2	2042.443858	F 4,13	3.18

A partir dos cálculos desenvolvidos e descritos acima, foi construída a Tabela 4.12, onde apresenta somente os dados necessários para a construção do gráfico de Pareto.

Tabela 4.12 Valores atingidos para o gráfico de Pareto - Chen

Parâmetros	Método de Chen	Erro Padrão
T1	4.186065252	0.757328841
t1	531.4558895	150.4707599
T*t	-0.420318376	0.116858377
t^2	1.570201857	1.349364311

4.2.1. Análise estatística - densidade relativa

A Tabela 4.13 apresenta os valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para o tempo e temperatura considerando a densidade relativa para os métodos de De Jonghe e de Chen. Para os cálculos foram utilizados os valores reais das densidades de todas as amostras sinterizadas e não o seu valor médio. A Figura 4.16 apresenta o gráfico de Pareto, construído a partir dos valores da Tabela 4.13 quanto à densidade relativa alcançadas nos método de De Jonghe e Chen.

Tabela 4.13. Valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para tempo e temperatura considerando a densidade relativa para os métodos de De Jonghe e Chen

Parâmetros	De Jonghe	Erro Padrão	Chen	Erro Padrão
T1	0.00942	0.60586	0.08493	0.75733
t1	2.34439	97.21044	-3.51523	150.47076
T*t	-0.00223	0.09349	0.00324	0.11686
t^2	0.00119	1.34936	-0.04673	1.34936

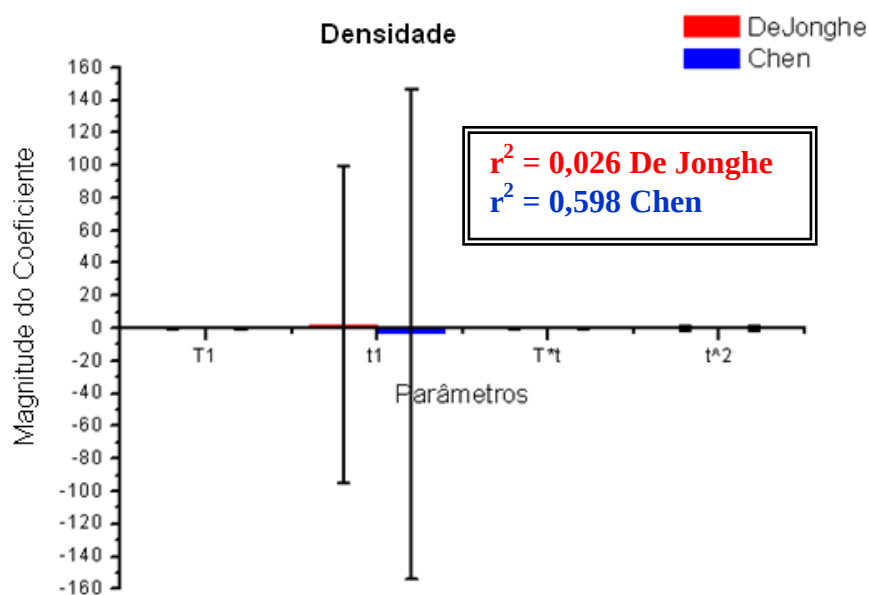


Figura 4.16 Gráfico de Pareto para as curvas de De Jonghe e Chen para a densidade.

Esta regressão resultou em um coeficiente de correlação (r^2) de 0,026 para De Jonghe e para Chen o coeficiente apresenta-se mais elevado com (r^2) de 0,598. Esses valores baixos podem ser atribuídos à precisão das medidas dos pesos para o cálculo das densidades das amostras. O coeficiente de correlação está longe de “1”, sendo que a proposta de Chen atingiu 50% do considerado ótimo. Quanto ao erro, pode-se salientar que a comparação entre ambos é significativamente grande, o que torna o experimento não significativo estatisticamente.

Através da função obtida pelo modelo matemático, por meio da Regressão Múltipla Linear, obteve-se o gráfico de superfície de resposta representado pela Figura 4.17 (que mostra a relação entre o tempo e a temperatura quanto à densidade relativa), para o método de De Jonghe.

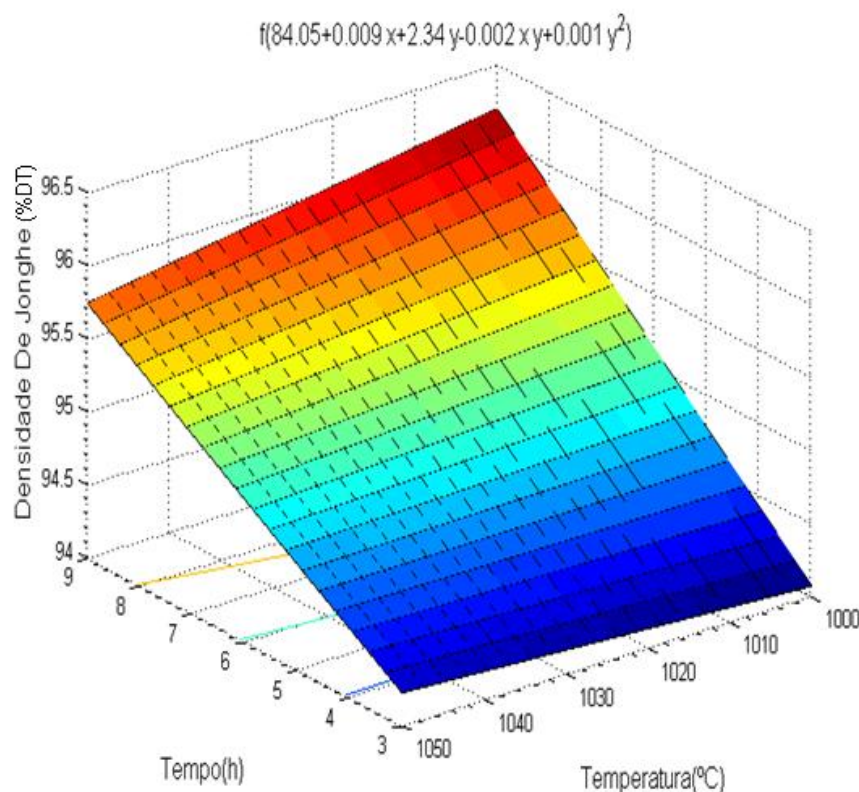


Figura 4.17 Superfície de resposta quanto à densidade para o método de De Jonghe.

Pela Figura 4.17, pode-se observar que com o tempo de 9 horas e a temperatura de 1000°C, a densificação é maior com relação a todas as condições empregadas. Esses resultados estão de acordo com os apresentados na Tabela 4.1, que apresenta os valores médios de densidade para cada condição estudada.

O gráfico da curva de nível, representada pela Figura 4.18, mostra de maneira mais clara os resultados apresentados na Figura 4.17. Pode-se verificar que a densificação ocorre de forma gradativa, atingindo uma densificação mais elevada em 9 horas a temperatura de 1000°C.

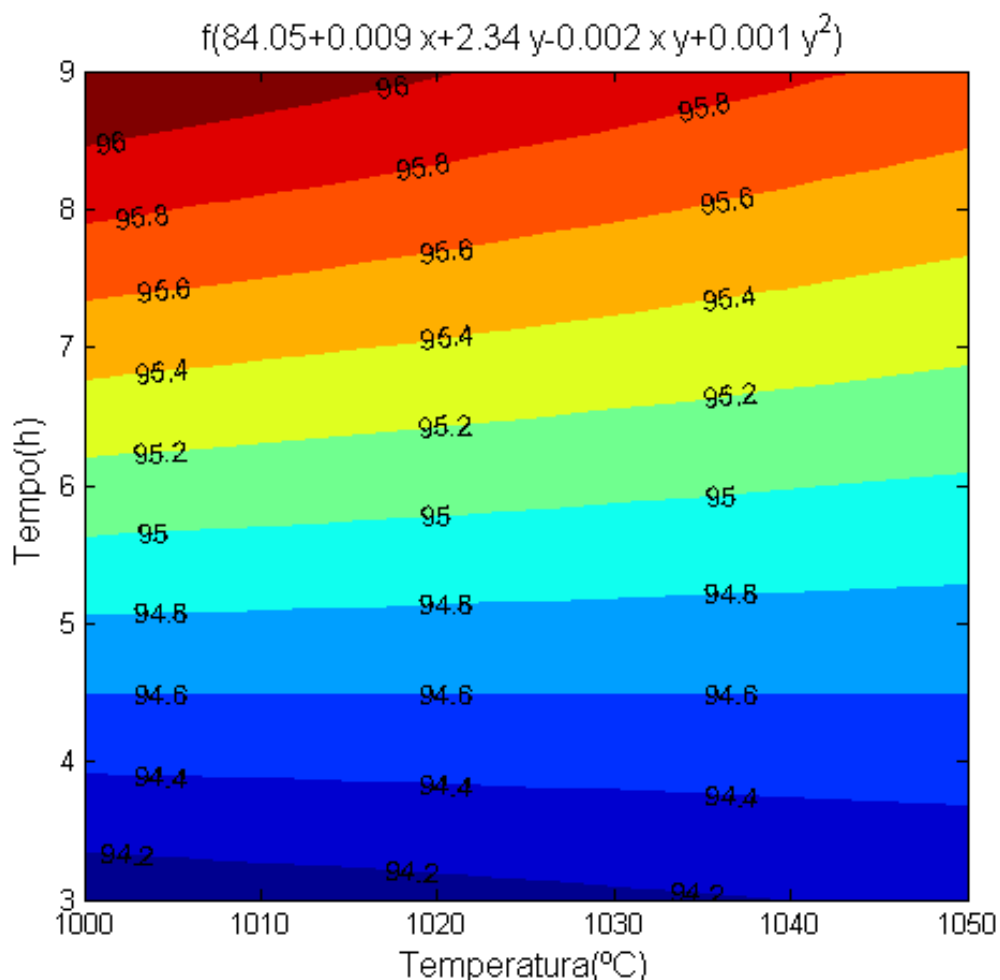


Figura 4.18 Curvas de Níveis da densidade obtida para o método de De Jonghe

Através da função obtida pelo modelo matemático, por meio da Regressão Múltipla Linear, obteve-se o gráfico de superfície de resposta representado pela Figura 4.19 (que mostra a relação entre o tempo e a temperatura quanto à densidade relativa, para o método de Chen). Pela Figura 4.19, pode-se observar que com o tempo de 9 horas e a temperatura de 1300°C, a densificação é maior com relação às condições empregadas na sinterização. Esses resultados estão de acordo com os apresentados na Tabela 4.3, que apresenta os valores médios de densidade para cada condição estudada.

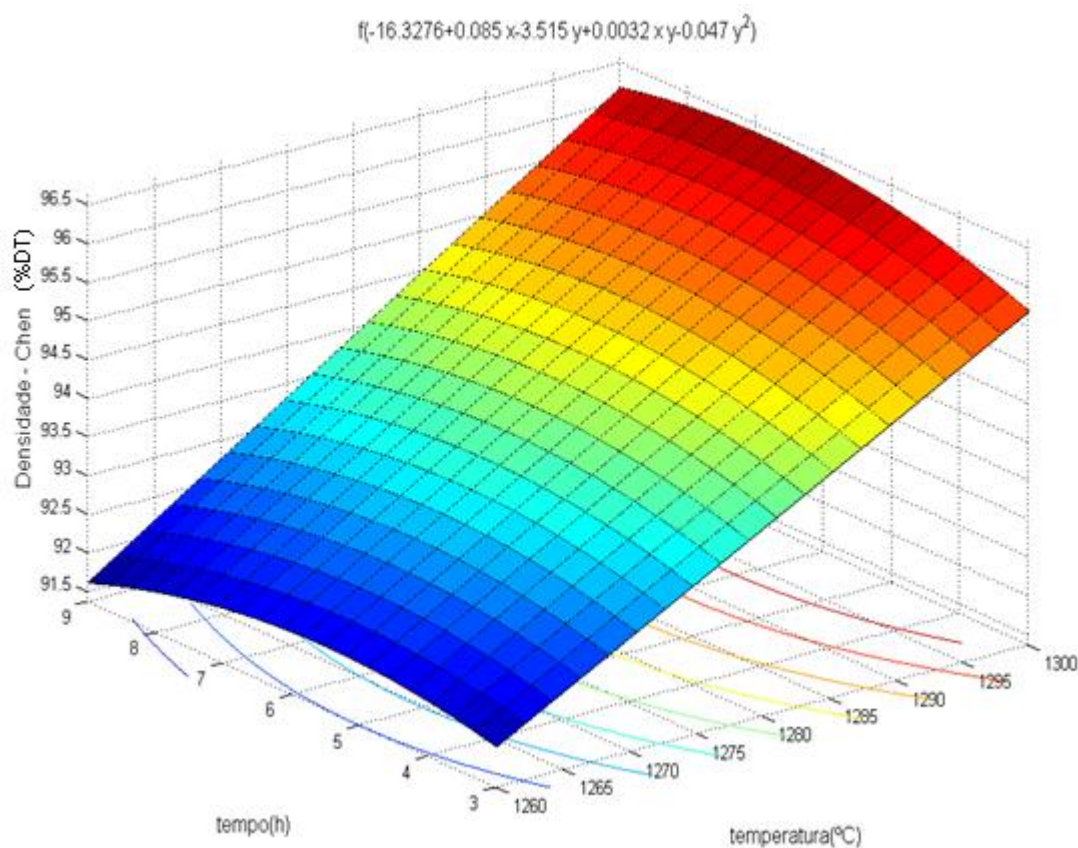


Figura 4.19 Superfície de resposta quanto à densidade para o método de Chen

A Figura 4.20, demonstra através da função obtida pelo modelo estatístico, que o aumento da densificação ocorre de forma gradativa. Nota-se que as curvas apresentam as maiores densidades em tempos mais elevados. É possível observar, que as curvas de níveis apresentadas na Figura 4.20, aparentam formas circulares em seus contornos, realçando de forma clara a evolução da densidade.

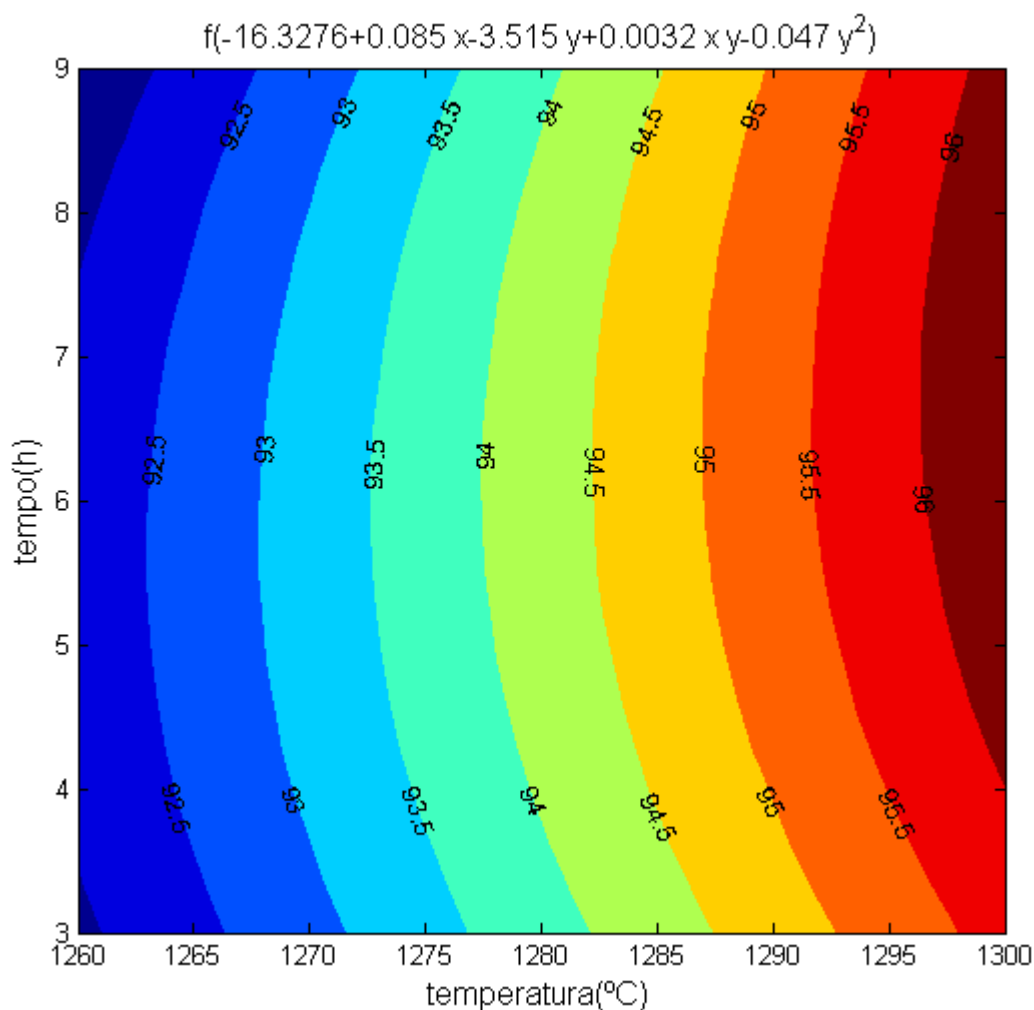


Figura 4.20 Curvas de Níveis calculadas para a densidade obtida em Chen

4.2.2. Análise estatística – tamanho de grão

A Tabela 4.14 apresenta os valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para o tempo e temperatura considerando o tamanho de grão para os métodos de De Jonghe e de Chen. Os cálculos foram desenvolvidos a partir dos valores médios de tamanho de grão. As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam os gráficos de Pareto, quanto ao tamanho de grão para as curvas de De Jonghe, Chen e a comparação entre ambas, respectivamente.

Tabela 4.14 – Valores dos coeficientes dos parâmetros empregados para tempo e temperatura considerando o tamanho de grão, para De Jonghe e Chen.

Parâmetros	De Jonghe	Erro Padrão	Chen	Erro Padrão
T1	-1.49	0.60	4.18	0.76
t1	-123.92	97.21	531.45	150.47
T*t	0.12	0.09	-0.42	0.12
t ²	-0.70	1.34	1.57	1.35

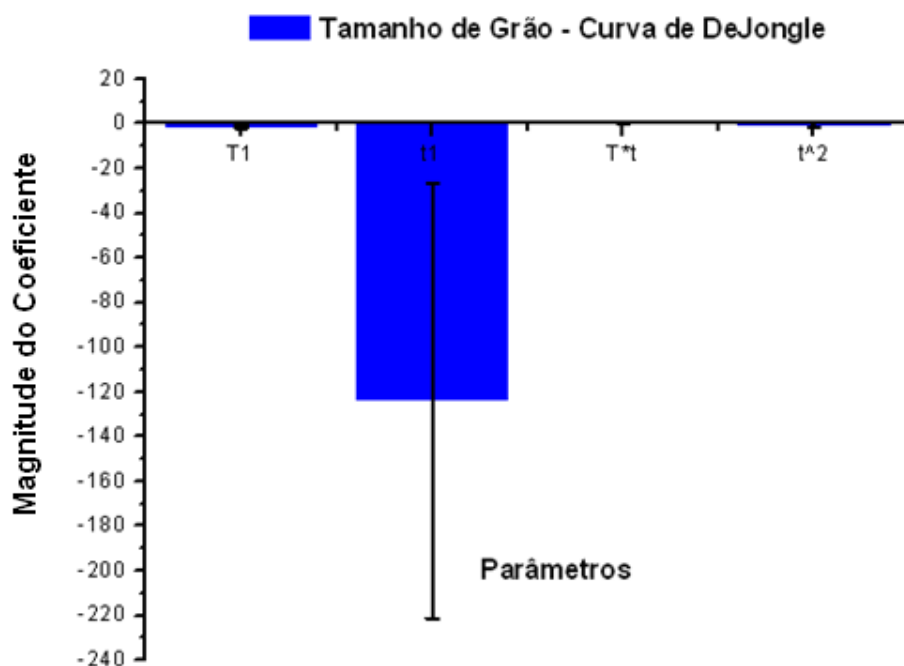


Figura 4.21 Gráfico de Pareto quanto ao tamanho de grão – Método de De Jonghe

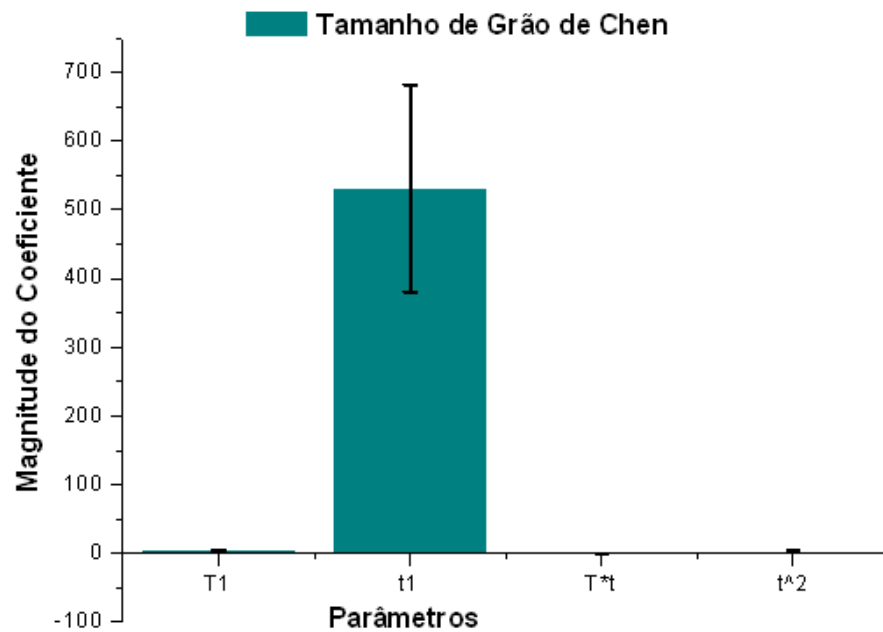


Figura 4.22 – Gráfico de Pareto quanto ao tamanho de grão – Curva de Chen

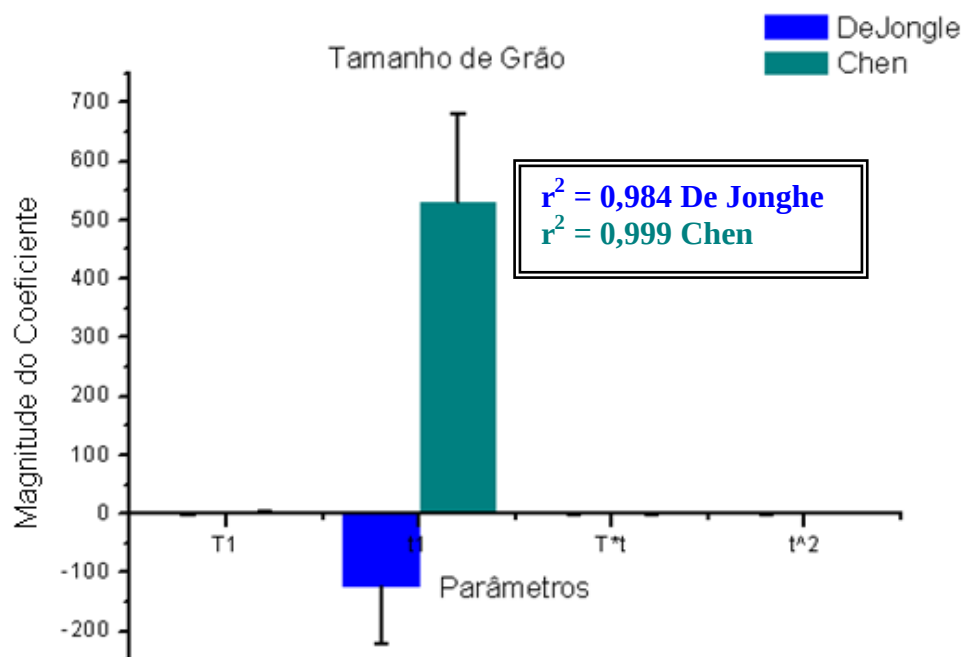


Figura 4.23 – Gráfico de Pareto Comparação entre as duas curvas estudadas

A regressão resultou em um coeficiente de correlação (r^2) de 0,984 para De Jonghe e de 0,999 para Chen, que são valores considerados ótimos estatisticamente.

Observa-se pelo gráfico de Pareto (Figuras 4.21, 4.22 e 4.23) que, as temperaturas estudadas tiveram uma influência menor no tamanho de grão em relação ao tempo de sinterização, para os dois métodos estudados, ou seja, o tempo é predominante quanto ao tamanho de grão. Para ambos os casos, a temperatura mostra-se significativamente muito pequena, quando comparada ao tempo de patamar.

Quanto ao tempo de patamar, observa-se que os parâmetros são inversamente proporcionais com relação aos dois métodos estudados. No caso do método de Chen, o parâmetro do tempo é positivo, enquanto que no método de De Jonghe, ele é negativo. Isso indica que para o método de Chen, maiores tempos de sinterização, implicarão em maiores tamanhos de grão, enquanto que, para o método de De Jonghe, tempos de patamares maiores promoverão menores tamanhos de grão final.

Em relação à magnitude do parâmetro do tempo, observa-se (Figura 4.23) que o valor é maior para o método de Chen, comparado ao valor do método de De Jonghe. Isso indica que o tempo de patamar tem maior influência no tamanho de grão para o método de Chen.

A Figura 4.24 apresenta a superfície de resposta, que mostra a relação entre o tempo e a temperatura quanto ao tamanho de grão, para o método de De Jonghe. Pode-se observar que os dados mostrados no gráfico de superfície de resposta (Figura 4.24), correspondem aos demonstrados pela Tabela 4.1 da sessão 4.1.1, apresentando a ocorrência em atingir o menor crescimento de grão, encontrada na condição 6, ou seja com tempo de patamar de 9 horas e a temperatura de 1050°C.

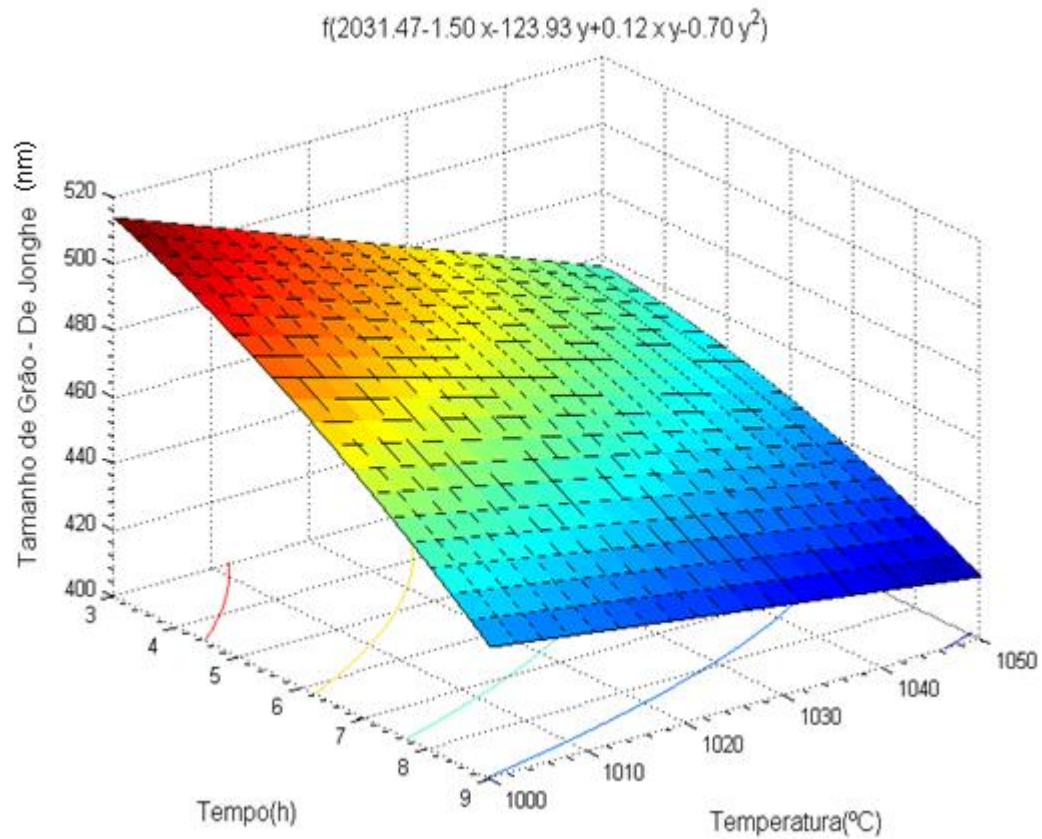


Figura 4.24. Superfície de Resposta para o tamanho de grão de De Jonghe

O gráfico da curva de nível, representado na Figura 4.25, mostra de maneira mais clara os resultados apresentados na Figura 4.24. Pode-se verificar que o tamanho de grão é decrescente com o aumento da temperatura e do tempo.

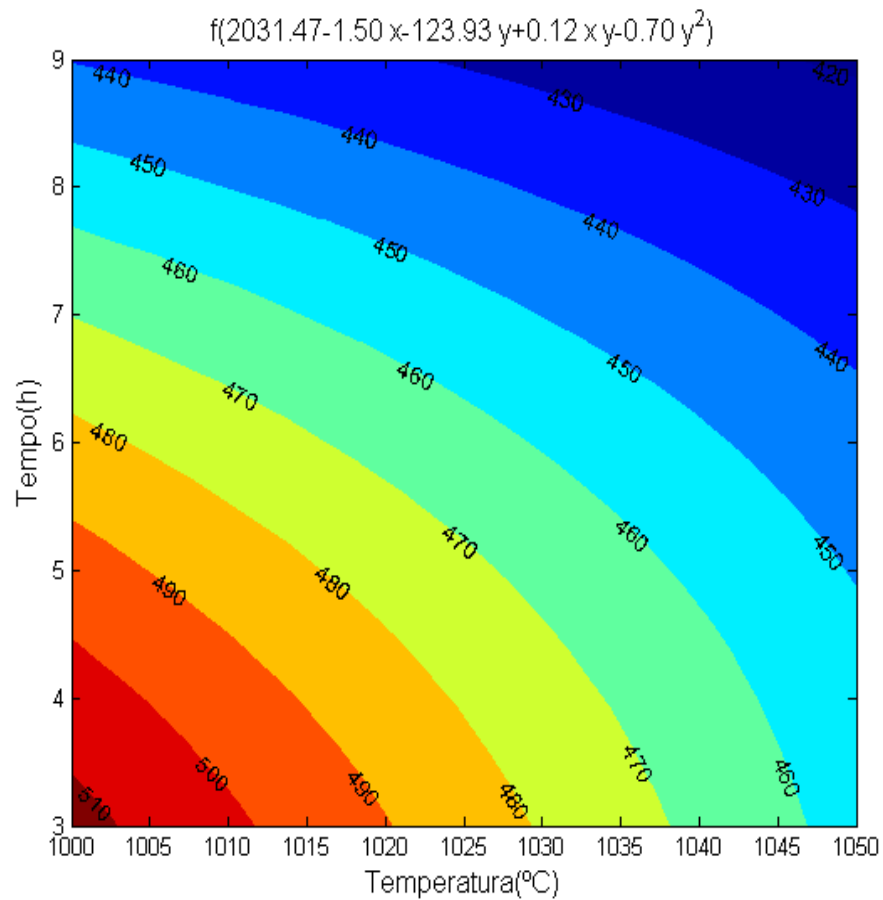


Figura 4.25 Curva de Nível para o tamanho de grão de De Jonghe

A Figura 4.26 apresenta a superfície de resposta os dados para o método de Chen. Observa-se pelo gráfico que tempos e temperaturas maiores causam um maior crescimento de grão, como já observado na Tabela 4.3.

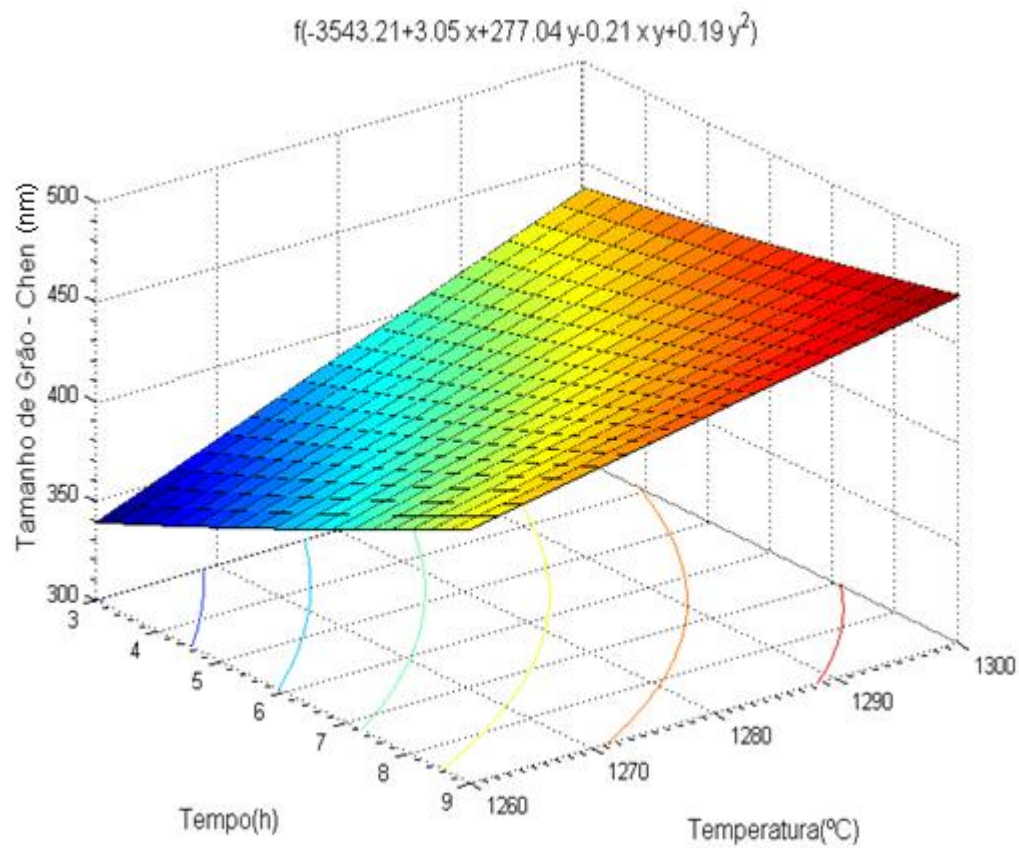


Figura 4.26 Superfície de Resposta para o tamanho de grão de Chen

A Figura 4.27 apresenta a curva de nível obtida através da função calculada para o método de Chen, na qual se observa mais claramente que o tamanho de grão realmente ocorre com maiores temperaturas e tempos.

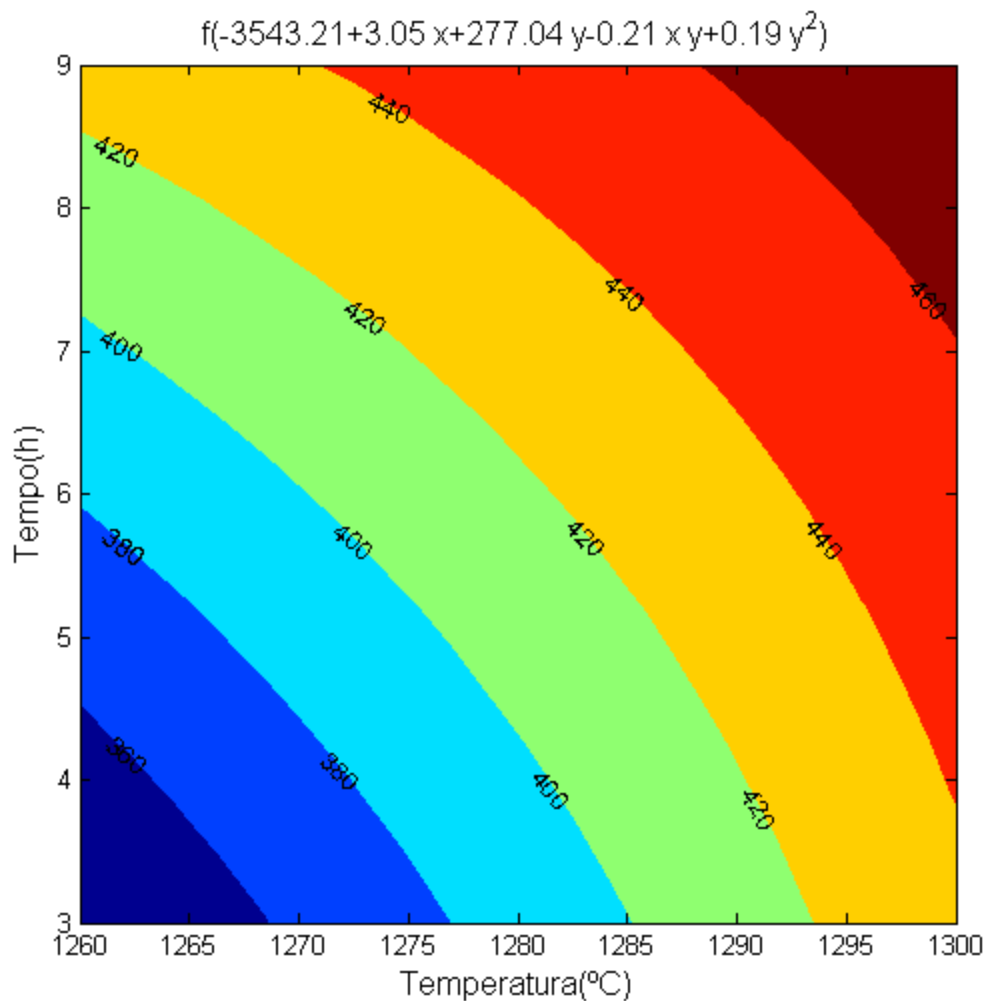


Figura 4.27 - Curva de Nível para o tamanho de grão de Chen

4.2.3 – Análise estatística - tamanho de grão versus densidade para os Métodos de De Jonghe e Chen

A Figura 4.28 apresenta a variação da densidade teórica (%) e o tamanho de grão (nm) para as condições estudadas de acordo com o Método de De Jonghe, onde, a escala apresentada destaca as cores: azul, verde, amarela, vermelho e marrom, demonstrando gradativamente e seqüencialmente o

crescimento de grão. As curvas de densidade e de tamanho de grão apresentadas permitem que sejam determinadas as condições de sinterização em duas etapas de acordo com a microestrutura desejada, ou seja, tamanho de grão e densidade. Por exemplo, para se atingir uma microestrutura com tamanho médio de grão de 450 nm e uma densidade relativa de 94,7% DT, a sinterização em duas etapas, segundo a proposta de De Jonghe, deveria ser: temperatura da primeira etapa de 1050°C com um patamar de 4 horas e 30 minutos e temperatura da segunda etapa de 1350°C, com patamar de 3 horas.

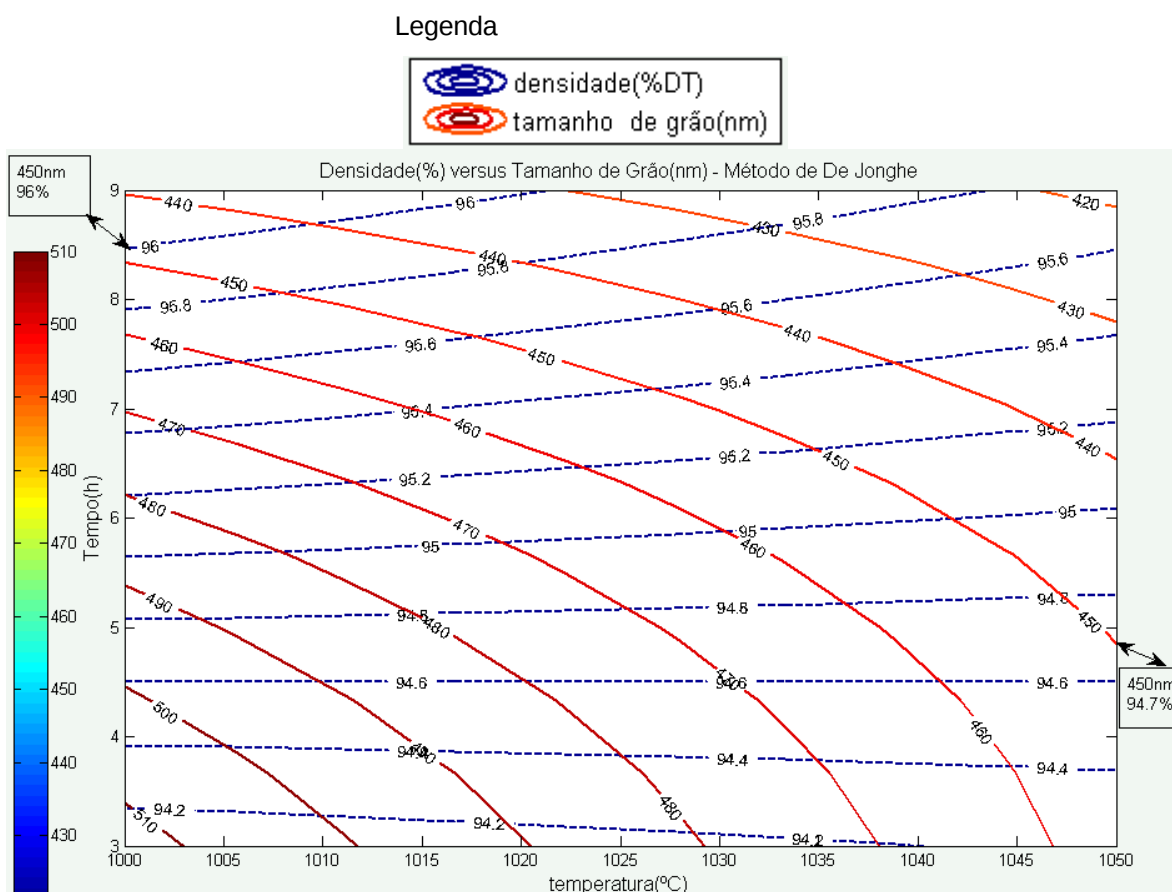


Figura 4.28 – Densidade versus Tamanho de Grão pelo Método de De Jonghe

A Figura 4.29 apresenta a variação da densidade teórica (%) e o tamanho de grão (nm) para o Método de Chen, onde, a escala apresentada destaca as cores: azul, verde, amarela, vermelho e marrom, demonstrando gradativamente e seqüencialmente a densidade. Utilizando o mesmo exemplo apresentado para a Figura 4.28, ou seja, uma microestrutura com tamanho médio de grão de 450 nm e densidade relativa de 94,7% DT, na sinterização proposta por Chen, à curva de queima deveria ser: primeira etapa na temperatura de 1400°C, por 5 min., seguida do resfriamento a temperatura de 1286°C, com patamar de 8 horas e 30 minutos.

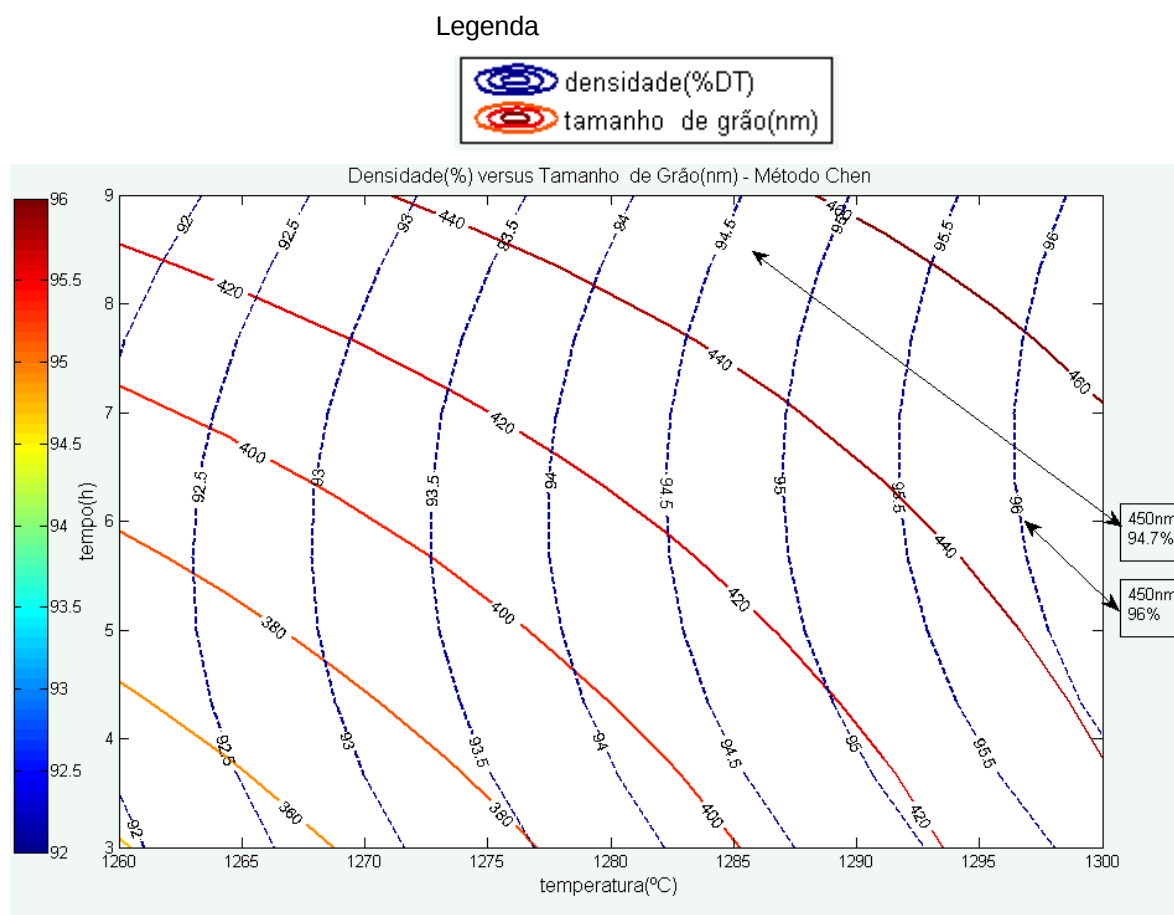


Figura 4.29 – Densidade versus Tamanho de Grão pelo Método de Chen

4.2.4. Análise estatística – coeficiente de variação

Esta comparação é muito importante, pois, através desta análise, é possível comparar a variação do conjunto de observações feitas aos experimentos, que diferem na média ou medidos em grandezas de diferentes tamanhos de grãos, para ambos os métodos. O coeficiente de variação (C.V.) é o desvio padrão expresso como uma porcentagem média. Porcentagem esta obtida pela equação 4.6.

$$CV = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

O C.V. é a medida estatística mais utilizada pelos pesquisadores na avaliação da precisão dos experimentos. Ele tem a vantagem de permitir a comparação da precisão entre experimentos, sem a necessidade de igualdade de unidades.

A Tabela 4.15 e Figura 4.30 demonstram os resultados atingidos quanto ao coeficiente de variação para os métodos de De Jonghe e Chen. Nesta análise obteve-se uma regressão resultante em um coeficiente de correlação (r^2) de 0,903 para De Jonghe e de 0,988 para Chen.

Observa-se pelo gráfico de Pareto (Figura 4.30) que, as temperaturas estudadas tiveram uma influência menor no coeficiente de variação em relação ao tempo de sinterização, para os dois métodos estudados, ou seja, o tempo tem maior predominância no coeficiente de variação. Para ambos os casos, a temperatura mostra-se significativamente muito pequena, quando comparada ao tempo de patamar.

Para os dois métodos estudados verificou-se que o parâmetro de tempo é positivo, ou seja, quanto maior o tempo de patamar, maior o coeficiente de variação.

Em relação à magnitude do parâmetro do tempo, observa-se pela Figura 4.21 que o valor é maior para o método de De Jonghe, comparado ao valor do método de Chen. Isso indica que o tempo de patamar tem maior influencia no coeficiente de variação de De Jonghe.

Tabela 4.15 Dados calculados para comparação do Coeficiente de Variação entre as curvas De Jonghe e Chen

Parâmetros	De Jonghe	Erro Padrão	Chen	Erro Padrão
T1	0.420910998	0.00248859	1.185631509	0.380753214
t1	70.35455665	0.399292985	56.65762234	75.65039435
T*t	-0.080791421	0.000383998	-0.063404313	0.058751496
t^2	0.943050903	0.005542529	2.394737779	0.678403846

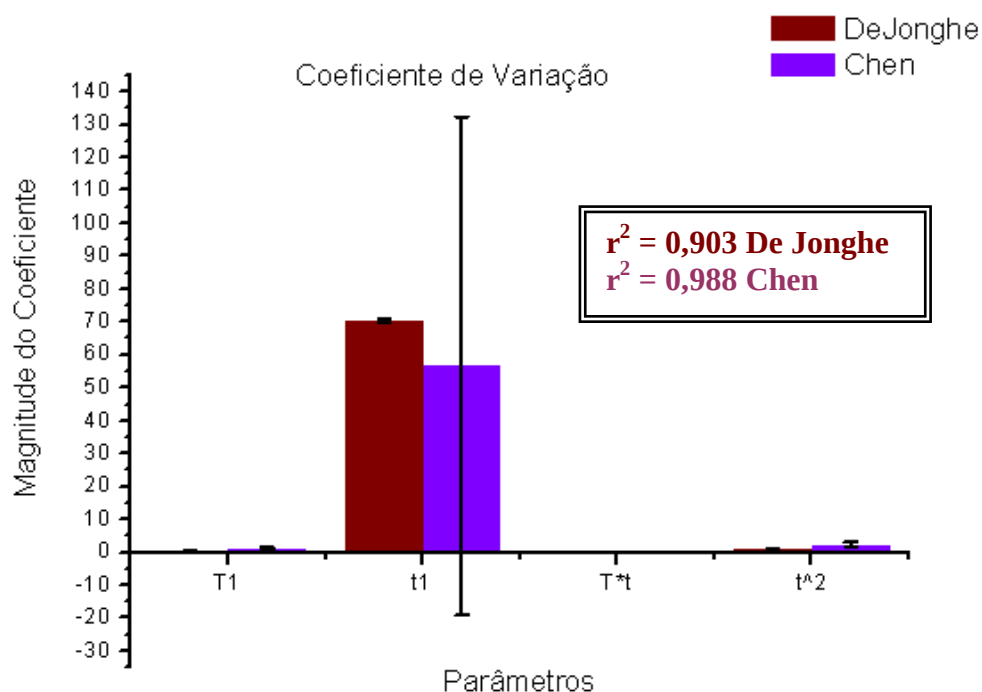


Figura 4.30 – Comparação do Coeficiente de Variação entre os Métodos de De Jonghe e Chen

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos experimentalmente e partindo das discussões apresentadas, este trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- Os dois métodos de sinterização em duas-etapas estudados foram eficientes para controlar a microestrutura da alumina, quando comparada a sinterização convencional
- Na sinterização em duas-etapas de acordo com o método proposto por De Jonghe, o aumento do tempo de patamar na temperatura do primeiro estágio de sinterização provoca um aumento de densificação e redução de tamanho de grão.
- Na sinterização em duas-etapas de acordo com o método proposto por Chen, a temperatura de 1260°C para o primeiro estágio de sinterização não foi efetiva para promover a densificação da alumina.
- Para as condições de sinterização em duas-etapas estudadas nesse trabalho, a condição 6 do método de Chen ($T_1=1400^\circ\text{C}/5\text{min}$ e $T_2=1300^\circ\text{C}/9\text{h}$) foi a que apresentou os melhores resultados de densidade de crescimento de grãos.
- Nas condições de sinterização estudadas verificou-se pela análise estatística, que o tempo estabelecido para ambos os métodos estudados, conforme as propostas de De Jonghe e Chen, mostra-se significativamente importante em relação ao crescimento de grão.
- Segundo a análise estatística, o tempo de patamar tem maior influencia no tamanho de grão para o método de Chen.
- Quanto à densidade, os resultados da análise estatística não se mostraram significativos, pois o coeficiente de correlação alcançado foi muito baixo.

- O método de Chen apresenta-se como sendo adequado para atingir exatamente o que foi proposto, porém, novas pesquisas deverão ajustar o tempo e a temperatura adequada para a sinterização deste método.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar o processo de conformação dos pós a fim de eliminar todos os defeitos de processamento, para que se possam atingir densidades mais próximas de 100%.
- Realizar novas pesquisas, buscando um ajuste em relação ao tempo e a temperatura para ambos os métodos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GLEITER, H., **Nanostructure Materials: Basic Concepts and Microstructure** Acta Materialia, v. 48, p. 1 – 29, 2000.
- [2] MAYO, M. J., **Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles** International Materials Reviews, v. 41, p. 85 – 115, 1996.
- [3] HE, Z.; MA, J., **Grain growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics**, Materials Letters, v. 44, p.14-18, 2000.
- [4] LIAO, S. C.; CHEN, Y, J; KEAR, B. H.; MAYO, W. E., **High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina**, Nano Mater, v.10, p. 1063-1079, 1998.
- [5] GAO, L.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H; TORRE, D. D. L., **Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 20, nº 12, 2000.
- [6] ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S., **Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 24, nº 12, p. 3465-3470, 2004.
- [7] CHU, M-Y; De JONGHE, L.C.; LIN, M.K.F.; LIN, F.J.T., **Precoarsing to improve microstructure and sintering of powder compacts**, J. Am. Ceram. Soc., v. 74, p. 2902-2911, 1991.
- [8] KIM, B-N; KISKI, T., **Strengthening mechanism of alumina ceramics prepared by precoarsening treatments**, *Mat. Sci. Eng.*, v. A215, p..18-25, 1996.

- [9] CHU, M-Y; LIN, F.; De JONGHE, L.C., **Initial Coarsening and microstructural evolution of fast-fired and MgO-doped alumina**, J. Am. Ceram. Soc., v. 80, nº 11, p.2891-2896, 1997.
- [10] LIN, F. J. T.; De JONGHE, L.C., **Microstructure refinement of sintered alumina by two-step sintering technique**, J. Am. Ceram. Soc., v 80, p. 2269-2277, 1997.
- [11] CHEN, I-W; WANG, X.H., **Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth**, Nature, 404, p.168-171, 2000.
- [12] HUDSON, L. K., **Alumina production**. PA: Alcoa Center, 1982.
- [13] CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W., **Preparação dos Compostos de alumínio a partir da bauxita.**, Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química Nova, v.25 nº3, p. 490-498, 2002.
- [14] HART, L. D., **History of alumina chemicals**, In: Alumina Chemicals: science and technology handbook, Columbus: American Ceramic Society ,1990.
- [15] CHIANG, Y; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D., **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [16] BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.
- [17] BROOK, R.J., **Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical Properties**, Proc. Br. Ceram. Soc, v. 32, p. 7-24, 1982.
- [18] INADA, S.; KIMURA, T. YAMAGUCHI, T., **Effect of green compact structure on the sintering of alumina**, Ceram. Int. , v. 16, p. 369-373, 1990.

- [19] DYNYS, F. W.; HALLONEN, T.W., **Influence of aggregates on sintering**, J. Am. Ceram. Soc., v. 67, p. 596-601, 1984.
- [20] GERMAN, R. M., **Sintering: Theory and Practice** Ed. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [21] KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L., **A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures**, Advanced Performance Materials 4, p. 257 – 274, 1997.
- [22] WANG, Y. U., **Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach**, Acta Materialia, v. 54, p. 953–961, 2006.
- [23] SEARCY, A.W., **Theory for sintering in temperature gradients: role of long-range mass transport**, J. Am. Ceram. Soc., v. 70, n° 3, c-61-2, 1987.
- [24] SHAW, N. J. **Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification** Pow. Met. Int., v. 21, n. 3, p.16-21, 1989.
- [25] – BURKE, J.E., **Sintering and Microstructure Control Chemical and mechanical behavior of inorganic material**, ed. Bay Searcy; A.W.; Ragone, D.V. and Colombo; V. Wiley – Interscience; 1970.
- [26] MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A. M.; HAGHIGHATZADEH, M.; SADRNEZHAAD, S.K., **Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth**, Ceram Int., v. 35, p. 685-691, 2009.
- [27] RAGULYA, A.V.; SKOROKHOD, V.V., **Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder**, Nano. Mat., v. 5, p.835-43, 1995.

- [28] HARMER, M.P. ROBERTS, E.W.; BROOK, R.J., **Rapid sintering of pure and doped α -Al₂O₃**, J. Br. Ceram. Soc., v. 78, p. 22-25, 1979.
- [29] HARMER, M.P.; BROOK, R.J., **Fast firing microstructural benefits**, J. Br. Ceram. Soc., v. 80, p. 147-148, p. 970-977, 1981.
- [30] ROSEN, A., BOWEN, H.K., **Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders**, J. Am. Ceram. Soc., v. 71, p. 9-16, 1988.
- [31] SATO, E; CARRY, C., **Effect of powder granulometry and pré-treatment on sintering behavior of submicron-grained α -alumina**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 15, 1995.
- [32] WANG, X-H; CHEN, P-L; CHEN, I-W, **Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃**, J. Am. Ceram. Soc., v. 89, p. 431-437, 2006.
- [33] WANG, X-H; DENG, X-Y; BAI, H-I; ZHOU, H.; QU, W-G; LI, L.T.; CHEN, I-W, **Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II. BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite**, J. Am. Ceram. Soc., v. 89, p. 438-443, 2006.
- [34] HESABI, Z. R.; HAGHIGHATZADEH, M.; MAZAHERI, M.; GALUSEK, D.; SADRNEZHAAD, S. K., **Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 29, p. 1371, 137, 2009.
- [35] ZHOU, Y. ERB, U. AUST, K. T. PALUMBO, G. **The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and young modulus in nanistructured Ni-P**, Scr. Mater. v.48, p. 825-830, 2003.
- [36] CZUBAYKO, U. SURSAEVA, V.G. GOTTSTEIN, G. SHVINDLERMAN, L. S. **Influence of triple junctions on grain boundary motion**, Act. Mater. v. 46, p. 5863-5871, 1998.

- [37] LI, J.; YE, Y., **Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering**, J. Am. Ceram. Soc., v. 89, p. 139-143, 2006.
- [38] BODISOVA, K.; SAJGALIK, P.; GALUSEK, D.; SVANCARE, P., **Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size**, J. Am. Ceram. Soc., v. 90, p. 330-332, 2007.
- [39] M. Mazaheri, M. Valefi, Z. R. Hesabi, S. K. Sadrnezhad, **Two-step sintering of nanocrystalline $8\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process** Ceram. Int. **35** (2009) 13-20.
- [40] M. Mazaheri, Z. R. Hesabi, F. G. –Fard, S. Mollazadeh, S. Jafari, S. K. Sadrnezhad, **The Effect of Conformation Method and Sintering Technique on the Densification and Grain Growth of Nanocrystalline 8 mol% Yttria-Stabilized Zirconia** J. Am. Ceram. Soc. **92** (2009) 990-995.
- [41] A. Ghosh, A. K. Suri, B. T. Rao, T. R. Ramamohan, **Low-Temperature Sintering and Mechanical Property Evaluation of Nanocrystalline 8 mol% Yttria Fully Stabilized Zirconia** J. Am. Ceram. Soc **90** (2007) 2015-2023.
- [42] C. L. –Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, **Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure** Ceram. Int. **29** (2003) 151-158.
- [43] A. Ghosh, G. K. Dey, A. K. Suri, **Correlation of Electrical Conductivity with Microstructure in 3Y-TZP System: From Nano to Submicrometer Grain Size Range** J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 3768-3770.
- [44] A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon, **Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic** Ceram. Int. **34** (2008) 15-21.

- [45] M. Mazaheri, A. M. Zahedi, S. K. Sadrnezhad, **Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth** *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 56-60.
- [46] M. Mazaheri, Z. R. Hesabi, S. K. Sadrnezhad, **Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation** *Scripta Mater.* **59** (2008) 139-142.
- [47] Z. Li, Z. Li, A. Zhang, Y. Zhu, J. **Two-step sintering behaviour of sol-gel derived nanocrystalline corundum abrasive with MgO-CaO-SiO₂ additions** *Sol-Gel Sci. Technol.* **48** (2008) 283-288..
- [48] DRAPER, N.R.; SMITH, H., **Applied regression analysis.**, New York. John Wiley & Sons, Inc. 1998.
- [49] – MONTGOMERY, C. D.; RUNGER, C. G.; **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**, 2^a. Ed., editora LTC, 2003.
- [50] - NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E; **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria** – 2^a. Edição – Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 2003.
- [51] – CAMPOS, W.; CARVALHO S. – **Estatística Básica Simplificada**, Rio de Janeiro-RJ; Elsevier, 2008.
- [52] PLACKETT, R.L., BURMAN, J.P., **The design of optimum multifactorial experiments**, *Biometrika*. USA, v. 33, p. 305-325, 1946.
- [53] BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S., **Statistics for Experimenters – An Introduction to Design**, Data Analysis and Model Building. USA: John Wiley & Sons, 1978.

[54] CALADO, V., MONTGOMERY, D. C.. **Planejamento de experimentos usando a Estatística.**, Rio de Janeiro: E-papers. 2003.

[55] MONTGOMERY, D. C., **Design and analysis of experiments.** 4th edition. USA: John Wiley & Sons., 1997.

[56] MARTÍNEZ, E.M.; CALIL, C.J. **Statistical design of experiments of fatigue in MDF.** Journal Materials Research, v. 3, p. 84-91, 2000.

[57] BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building.** New York. John Wiley & Sons, inc. 1978.

[58] MARTÍNEZ, E.M., **Desenvolvimento de um modelo estatístico para aplicação no estudo da fadiga em emendas dentadas de madeira. 2001.** Tese de Doutorado - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. EESC/IFSC/IQSC -USP, 2001.

[59] MARTÍNEZ, M.E.; CALIL, C.J., **Statistical design and orthogonal polynomial model to estimate the tensile fatigue strength of wooden finger joints.** International Journal of Fatigue, v. 25, p. 237-243, 2003.

[60] - BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building.**, New York. John Wiley & Sons, inc. 1978.

[61] - MARTÍNEZ, E.M., **Desenvolvimento de um modelo estatístico para aplicação no estudo da fadiga em emendas dentadas de madeira.**, Tese de Doutorado - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. EESC/IFSC/IQSC -USP, 2001

[62] - MARTÍNEZ, M.E.; CALIL, C.J., **Statistical design and orthogonal polynomial model to estimate the tensile fatigue strength of wooden finger, Joints.** International Journal of Fatigue. v. 25, p. 237-243, 2003.

- [63] - MARTINEZ, M.E.; CALIL C.J., **Resistência Mecânica de los tableros de densidad media. Part 2: Orthogonal polynomial model to estimate the fatigues strength in the tensile**, Revista Madera Ciencia y Tecnologia, v. 6, nº 1, p. 61-67, 2004.
- [64] BOX, G.E.P.; DRAPER, N.R., **Empirical model: building and response surfaces**. New York. John Wiley & Sons, inc. 1987.
- [65] - LIPSCHUTZ, S. **Matemática Finita**. São Paulo: McGraw-Hill, 1972.
- [66] - MACHADO, Antonio dos Santos., **Matemática - temas e metas: Sistemas Lineares e Combinatória**., São Paulo: Atual, 1986.
- [67] - NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E; **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria** – 2ª. Edição – Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 2003.
- [68] - Lambin, E. F. (1994). **Modeling Deforestation Processes - A Review, Trees series B: Research Report** . European Commission, Luxembourg.
- [69] E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, 217th **Meeting of the Electrochemical Society, Ionic and Mixed Conducting Ceramics 7**, 26-30 April, 2010, Vancouver, Canadá.
- [70] - DANTE, Luiz Roberto., **Matemática - Contexto & Aplicações**., São Paulo: Atica, 2000.
- [71] GROZA, J. R., **Nanosintering, Nanostructured Materials**, 12, p. 987 – 992, 1999.