

Título em Português: Sinterização reativa a laser de pedestais cerâmicos

Título em Inglês: Reaction laser sintering of ceramic pedestals

Autor: Pedro Zem Mascarenhas

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Antonio Carlos Hernandes

Área de Pesquisa /
Física da Matéria Condensada

SubÁrea:

Agência Financiadora: CNPq - PIBIC

Sinterização reativa a laser de pedestais cerâmicos

Pedro Zem Mascarenhas

Antonio Carlos Hernandes

IFSC/Universidade de São Paulo

pedro_zmascarenhas@usp.br

Objetivos

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um material cerâmico de extrema importância, tanto quanto cerâmica convencional quanto como material avançado, devido ao fato de que ela mantém suas propriedades mecânicas quando submetida a grandes variações de temperatura, além de apresentar um baixo coeficiente de expansão térmica.¹⁻³ Contudo, a síntese desse material se mostrou difícil, com taxas de formação de mulita muito baixas, sendo o método mais promissor a sinterização reativa.⁴ Dessa forma, a obtenção de mulita de forma rápida, com baixo consumo de energia e altamente densificada se mostra interessante.

Para isso, o uso de lasers de CO_2 , que operam com taxas de aquecimento da ordem de 10^4 °C/min com consumo energético menor que o de um forno convencional,⁵ se mostra uma excelente alternativa. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de sinterização reativa de mulita por aquecimento laser partindo de precursores comuns, óxidos de alta pureza, visando a maior formação de mulita e densificação da cerâmica sinterizada, e caracterizar esse processo.

Métodos e Procedimentos

Foi construído um sistema óptico para direcionar o feixe de um laser de CO_2 Synrad Evolution 125 a uma pastilha cerâmica de sílica e alumina, usando espelhos e uma lente

plano-convexa de KCl que o adequa à área de um cadinho de alumina que contém a pastilha a verde. O sistema foi caracterizado para relacionar a tensão do laser, a potência do feixe e a temperatura da amostra. Preparou-se pó com 71,3 wt% Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99,5%) e 28,7 wt% sílica (Alfa, 99,5%) homogeneizado por 3h em moinho. As pastilhas, cilíndricas, de ~0,04g, foram prensadas a frio com álcool polivinílico, comprimidas por 5 min sob 250MPa e armazenadas a 100°C.

As sinterizações ocorreram a quatro potências (12,2W, 24,7W, 31,9W e 35,5W), com três pastilhas para cada. O aquecimento foi de dois minutos em cada lado, com um minuto e meio de intervalo. Foram avaliadas dimensões para análise da retração linear e sinterização, e as amostras foram submetidas à difração de raios-X (difratômetro Rigaku - Ultima IV, radiação $\text{CuK}\alpha$) para análise da formação de mulita por reação em estado sólido.

Resultados

Pela Fig. 1, observa-se que, até atingir 24,7W, a mulitização não se iniciou, embora a amostra tenha começado a se densificar, com retração linear de 1% (Fig. 2), indicando energia suficiente para a difusão de íons Si^{4+} . Ao atingir essa potência, a mulitização começa, e o quartzo transforma-se em cristobalita, polimorfo mais estável do SiO_2 a 1450°C,⁶ que contribui para a densificação,⁴ com retração linear que ultrapassou 8%.

Este processo - a transformação do quartzo em cristobalita, densificação e mulitização - segue até 35,3W (1640°C), mas a evolução dos picos do difratograma, em especial a $2\theta = 63,4^\circ$, sugere que a formação de mulita continuaria em temperaturas maiores. A retração linear ultrapassa 15%, valor alto para a sinterização reativa de mulita,⁷ associado às altas taxas de aquecimento,⁵ apesar da diminuição da taxa de aumento dessa retração, a qual indica que a mulitização e a densificação ocorrem separadamente.⁴

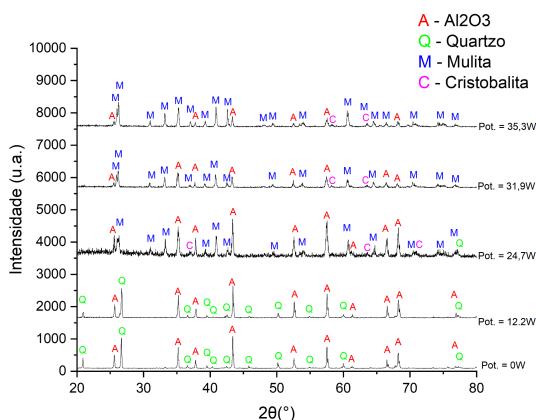


Figura 1: Difratogramas das amostras para cada potência de sinterização.

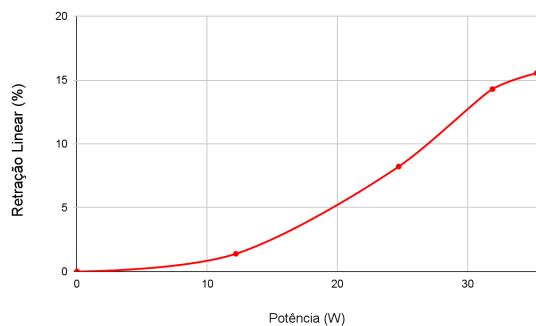


Figura 2: Evolução da retração linear com a potência aplicada

Conclusões

Fica evidenciado que a sinterização reativa de mulita por aquecimento a laser não só é

possível, mas produz retrações lineares elevadas, que implicam a densificação. Esse processo se dá pela densificação primária dos óxidos precursores, seguida pela transformação do quartzo em cristobalita, a qual auxilia na densificação, e na subsequente mulitização, que deve continuar em temperaturas acima de 1650°C, assim como a densificação.

Referências

- [1] P.S. Behera and S. Bhattacharyya, *Mater. Today Commun.* 26, 101818. (2021).
- [2] S.V. Krishnan, M.M. Ambalam, R. Venkatesan, J. Mayandi, and V. Venkatachalapathy, *Ceram. Int.* 47(17), 23693. (2021).
- [3] M. Pomeroy, ed., in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* (Elsevier, 2021).
- [4] Rodrigo, P. D. D., & Boch, P. (1985). High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering. In *Int. J. High Technology Ceramics* (Vol. 1).
- [5] MACEDO, Zélia Soares. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂. 2003. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Acesso em: 2023-06-08.
- [6] Martin Schmücker, Waltraud Albers, Hartmut Schneider, Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃—A TEM study, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 14, Issue 6, 1994, Pages 511-515, ISSN 0955-2219, [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90121-X](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90121-X).
- [7] Amar P.S. Rana, Osamu Aiko, Joseph A. Pask, Sintering of α -Al₂O₃/quartz, and α -Al₂O₃/cristobalite related to mullite formation, *Ceramics International*, Volume 8, Issue 4, 1982, Pages 151-153, ISSN 0272-8842, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(82\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0272-8842(82)90006-2).

Reaction laser sintering of ceramic pedestals

Pedro Zem Mascarenhas

Antônio Carlos Hernandes

IFSC/University of São Paulo

pedro_zmascarenhas@usp.br

Objectives

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is a ceramic material of great importance, both as a conventional ceramic and as an advanced material, due to its ability to maintain mechanical properties under large temperature variations, in addition to having a low thermal expansion coefficient and good creep resistance.^{1,2,3} Therefore, achieving mullite rapidly, with low energy consumption and high densification, becomes appealing. However, the synthesis of this material has proven difficult, with low mullite formation rates through processes that take several hours, making reactive sintering the most promising method.⁴

In this context, the use of CO₂ lasers, which operate with heating rates on the order of 10^4 °C/min and lower energy consumption than conventional furnaces,⁵ emerges as an excellent alternative. Thus, the aim of this study was to develop and characterize a reactive sintering method for mullite through laser heating from common high-purity precursors, focusing on maximizing mullite formation and the densification of the sintered ceramic.

Materials and Methods

An optical system was built to direct the beam of a Synrad Evolution 125 CO₂ laser onto a ceramic pellet of silica and alumina, using mirrors and a KCl plano-convex lens to focus the beam onto the area of an alumina crucible containing the green pellet. The system was

characterized to establish the relationship between laser voltage, beam power, and sample temperature. A powder consisting of 71.3 wt% Al₂O₃ (Alfa Aesar 99,5%) and 28.7 wt% silica (Alfa, 99.5%) was prepared and homogenized for 3 hours in a mill. Cylindrical pellets (~0.04g) were cold-pressed⁵ with polyvinyl alcohol, compressed for 5 minutes at 250MPa, and stored at 100°C.

Samples were fired at four power levels (12.2W, 24.7W, 31.9W, and 35.5W), with three pellets for each. Heating was conducted for two minutes on each side, with a minute and a half interval. Dimensions were evaluated for linear shrinkage and sintering, and the pellets were subjected to X-ray diffraction (Rigaku - Ultima IV diffractometer, CuK α radiation) to analyze mullite formation via solid-state reaction.

Results

From Fig. 1, it can be observed that mullitization did not begin until 24.7W was reached, although the sample started to densify, with a linear shrinkage of 1% (Fig. 2), indicating sufficient energy for Si $^{4+}$ ion diffusion. Upon reaching 31.9W, mullite formation initiates, and quartz transforms into cristobalite, a more stable silica polymorph at 1450°C,⁶ which contributes to densification,⁴ with linear shrinkage reaching up to 8%.

The process - quartz turning into cristobalite, followed by densification and mullitization - continues up to 35.3W (1640°C), but the

evolution of the diffraction peaks, particularly at $2\theta = 63.4^\circ$, suggests that mullite formation would persist at higher temperatures. The linear shrinkage exceeds 15%, a high value for mullite reactive sintering,⁷ associated with the high heating rates,⁵ despite the decrease in the rate of increase, indicating that mullitization and densification occur separately.⁴

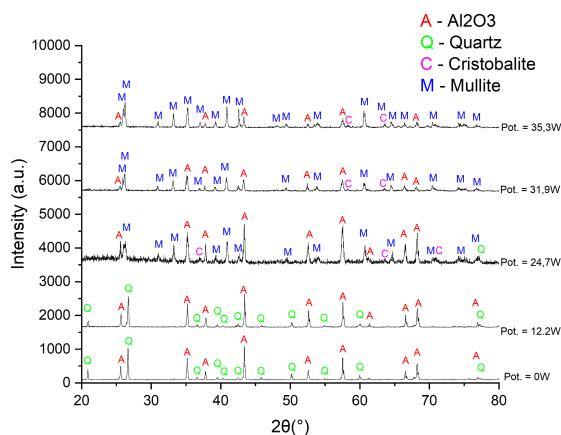


Figure 1: Diffractograms for each sintering power

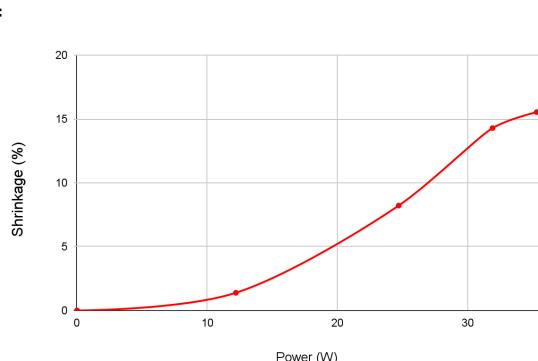


Figure 2: Linear retraction for samples sintered at different powers.

Conclusions

It is evident that reactive sintering of mullite through laser heating is not only possible but also results in high linear shrinkage, indicating intense densification. This process occurs through the primary densification of precursor

oxides, followed by the transformation of quartz into cristobalite, which aids in densification, and the subsequent mullitization, which is expected to continue at temperatures above 1650°C, along with further densification.

References

- [1] P.S. Behera and S. Bhattacharyya, *Mater. Today Commun.* 26, 101818. (2021).
- [2] S.V. Krishnan, M.M. Ambalam, R. Venkatesan, J. Mayandi, and V. Venkatachalam, *Ceram. Int.* 47(17), 23693. (2021).
- [3] M. Pomeroy, ed., in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* (Elsevier, 2021).
- [4] Rodrigo, P. D. D., & Boch, P. (1985). High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering. In *Int. J. High Technology Ceramics* (Vol. 1).
- [5] MACEDO, Zélia Soares. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂. 2003. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Acesso em: 2023-06-08.
- [6] Martin Schmücker, Waltraud Albers, Hartmut Schneider, Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃—A TEM study, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 14, Issue 6, 1994, Pages 511-515, ISSN 0955-2219, [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90121-X](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90121-X).
- [7] Amar P.S. Rana, Osamu Aiko, Joseph A. Pask, Sintering of α -Al₂O₃/quartz, and α -Al₂O₃/cristobalite related to mullite formation, *Ceramics International*, Volume 8, Issue 4, 1982, Pages 151-153, ISSN 0272-8842, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(82\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0272-8842(82)90006-2).