

Trabalho

Título em Português:	Construção de padrões cristalinos bidimensionais sobre a superfície de fases vítreas a partir de irradiação com luz laser
Título em Inglês:	Construction of two-dimensional crystalline patterns on the surface of glassy phases through laser light irradiation.
Autor:	Sarah Valentina Ribeiro do Nascimento
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Antonio Carlos Hernandez
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física da Matéria Condensada
Agência Financiadora:	USP - Programa Unificado de Bolsas

Sinterização a laser de cerâmica policristalina translúcida a base de Al_2O_3

Sarah Valentina Ribeiro

Antonio Carlos Hernandez

Universidade de São Paulo

Sarah.vrn@usp.br

Objetivos

Os principais objetivos deste estudo são: realizar a caracterização detalhada do laser de CO_2 , garantindo a precisão dos parâmetros de operação; projetar e montar um sistema óptico eficiente, que permita uma sinterização controlada e homogênea das amostras; obter uma cerâmica de Al_2O_3 com alta densidade, minimizando a porosidade e maximizando as propriedades mecânicas; e, por fim, aprimorar a qualidade óptica da cerâmica, visando à produção de amostras com superior translucidez e uniformidade estrutural.

Métodos e Procedimentos

As pastilhas foram preparadas a partir da mistura de Al_2O_3 (99,5%, Alfa-Aesar) com aproximadamente 0,1 mL de ligante (álcool polivinílico), realizada em um almofariz de ágata até que a mistura atingisse uma homogeneidade adequada e a consistência necessária para o processo subsequente de prensagem a frio. Em seguida, uma pequena porção dessa mistura foi separada e pesada, ajustando-se para um peso de aproximadamente $0,03 \pm 0,003$ g, ideal para obter a espessura pré-determinada de 1 mm. Cada porção separada foi, inicialmente, conformada manualmente utilizando um pastilhador de aço inoxidável com diâmetro interno de 5 mm. Posteriormente, as pastilhas foram submetidas a uma prensagem a frio com uma pressão que variou entre 100 e 250 MPa

em uma prensa hidrostática manual. Após a prensagem, as pastilhas foram secas em estufa a 100°C por um período de 24 horas.

O equipamento utilizado foi um laser de CO_2 , modelo Synrad 57-1, operando em modo contínuo. Ao sair da fonte, o feixe de laser é refletido por uma série de espelhos antes de ser expandido por uma lente bi-comvexa de KCl, e finalmente direcionado ao corpo cerâmico. Os espelhos utilizados possuem cobertura de alumínio, um material que apresenta alta refletividade para o comprimento de onda do laser de CO_2 .

Sabendo que o ponto de fusão da alumina é aproximadamente 2000°C , os experimentos iniciais foram conduzidos com o objetivo de determinar a potência necessária para fundir a amostra. A partir desse valor, a potência utilizada foi reduzida para valores de 80% a 90% do valor identificado. Inicialmente, o tempo de incidência do feixe de laser foi fixado em 90 segundos para cada lado da amostra. Os resultados foram avaliados com base na observação das características físicas da superfície, como a redução de trincas e a diminuição da presença de furos, bem como observando a retração volumétrica de cada amostra.

Com o intuito de aquecer a cerâmica sem comprometer a sua microestrutura e melhorar a qualidade da sinterização, foi adotada uma etapa inicial de pré-aquecimento, destinada a remover o ligante e controlar a taxa de aquecimento. Além disso, passou-se a utilizar

um cadinho, o que permitiu concentrar o calor e assegurar uma distribuição térmica homogênea em todo o corpo cerâmico, a temperatura correspondente ao pré-aquecimento foi de 400°C, e o tempo foi de 60s. A potência de sinterização foi de 70,5 W, aproximadamente 2000°C. Já o tempo de irradiação do laser e os demais parâmetros foram variados conforme a tabela 1.

Nº da amostra	t (s)	Pressão de conformação (Mpa)	Retração Volumétrica (%)	Aparência
09	120	200	15,38	levemente translúcido
10	60	250	16,67	levemente translúcido
11	300	100	30,44	meio geométrico translúcido
12	600	100	29,51	meio geométrico translúcido

Tabela 1 - Condições experimentais das cerâmicas sinterizadas.

Estudos mostram que uma retração volumétrica controlada é essencial para otimizar a densidade da cerâmica sinterizada. Por exemplo, German (1996) e Rahaman (2007) discutem que a retração volumétrica deve ser monitorada e ajustada cuidadosamente para evitar defeitos como trincas ou deformações, que podem ocorrer se a retração for muito rápida ou irregular. Um controle inadequado da retração volumétrica pode resultar em uma densificação incompleta, deixando poros residuais que comprometem as propriedades mecânicas e ópticas do material. Deste modo, uma retração na faixa de 30% - 40% é ideal [2][11], percentual que é correspondente nas amostras 11 e 12.

Resultados

Nos primeiros experimentos, foi possível observar que a cerâmica apresenta regiões translúcidas, uma característica que pode ser atribuída à capacidade da sinterização a laser de alcançar uma densificação elevada, essencial para a produção de cerâmicas translúcidas de Al_2O_3 . A translucidez da cerâmica está intrinsecamente ligada à sua

densidade e à ausência de porosidade e defeitos internos, os quais podem dispersar a luz e comprometer a transparência do material. Estudos feitos por Rothman (2013)[10] mostram que para atingir as condições de transparência em uma cerâmica policristalina um dos pontos principais é controlar o tamanho e os contornos dos grãos, sendo que amostras com grãos menores (em média 40 μm) apresentaram resultados melhores de transmissão de luz. Das amostras expostas na tabela 4, duas foram escolhidas para serem analisadas em microscopia óptica de varredura (MEV).

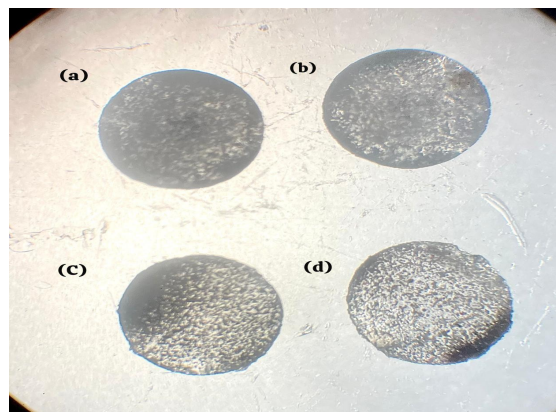


Figura 1: imagem de microscopia óptica. (a) e (b) mostram cerâmicas feitas com menor potência, tempo de incidência e pressão de conformação, mesmas condições das amostras 09 e 10. (c) e (d) amostras 11 e 12 respectivamente. Fonte: elaborado pelo autor.

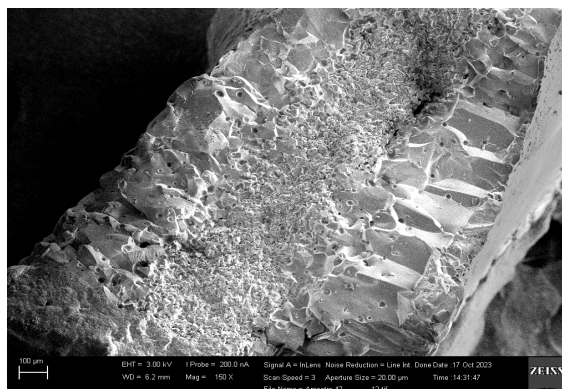


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da amostra 09 fraturada; fonte: laboratório de de microscopia eletrônica e análise (IFSC - USP).

As imagens sugerem que a retração volumétrica pode ter sido não uniforme, conforme indicado pela distribuição irregular de densidade e porosidade. Em processos de densificação como a sinterização, uma retração volumétrica uniforme é crucial para manter a integridade estrutural e as propriedades ópticas da cerâmica. Apesar disso, a microestrutura observada evidencia um alto grau de eficiência do processo quando comparado à sinterização convencional.

Conclusões

Os resultados indicaram que a sinterização assistida por laser permite uma densificação mais rápida e eficiente em comparação aos métodos convencionais. Contudo, o controle preciso do gradiente térmico e a aplicação de técnicas de pré-aquecimento mostraram-se fundamentais para minimizar a formação de porosidade e defeitos microestruturais, como trincas e microfissuras, que comprometem a translucidez do material.

A adoção de parâmetros otimizados, como uma potência de pré-aquecimento de 4,6 W, seguida por uma potência de sinterização de 70,5 W, combinada com uma pressão de conformação de até 250 MPa, permitiu a obtenção de amostras com uma retração volumétrica ideal (~30%) e uma microestrutura favorável à transmitância de luz. Apesar das melhorias observadas, ainda foram detectadas regiões com porosidade residual e variações na densidade, sugerindo que o processo de sinterização a laser, embora promissor, ainda requer ajustes finos para garantir a homogeneidade completa do material sinterizado.

Referências

- [1] Callister, W. D., Jr. (2014). Materials science and engineering: An introduction (9ª ed.). Wiley.
- [2] Rahaman, M. N. (2003). Ceramic processing and sintering (2nd ed.). CRC Press.
- [3] Patel, C. K. N. (1964). "Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂". Physical Review.
- [4] Macedo, Z.S., & Hernandez, A.C. (2000). Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser. Cerâmica, 46, 196-199.
- [5] Liu, Y., Wang, C., & Zhang, K. (2022). Laser sintering of Al₂O₃-based green ceramics prepared by different pre-sintering temperatures. International Journal of Applied Ceramic Technology.
- [6] Krell, A., Baur, G.M., & Dahne, C. (2003). Transparent sintered sub- μ m Al₂O₃ with infrared transmissivity equal to sapphire. SPIE Defense + Commercial Sensing.
- [7] Jiang, D., Hulbert, D.M., Anselmi-Tamburini, U., Ng, T., Land, D.P., & Mukherjee, A.K. (2007). Optically Transparent Polycrystalline Al₂O₃ Produced by Spark Plasma Sintering. Journal of the American Ceramic Society, 91, 151-154.
- [8] Krell, A., Hutzler, T., & Klimke, J. (2005). Physics and Technology of Transparent Ceramic Armor : Sintered Al.
- [9] Dericioglu, A.F., & Kagawa, Y. (2003). Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄. Journal of The European Ceramic Society, 23, 951-959.
- [10] Rothman, A., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Dariel, M.P., & Frage, N. (2013). The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel MgAl₂O₄. International Journal of Applied Ceramic Technology, 11, 146-153.
- [11] German, R. M. (1996). Sintering Theory and Practice. Wiley-Interscience.
- [12] (2022). Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications. Nanomaterials, 12.
- [12] Suárez, M., Fernández, A., Torrecillas, R., & Menéndez, J.L. (2012). Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials.

- [13] Maximenko, A. L., & De Wilde, J. C. (2001). "Modeling of damage development during sintering". European ceramic Society [21], 1062-1071.
- [14] Okutomi, T., Yamamoto, T., & Uematsu, K. (1984). "Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO₂ laser". Applied physics letter, 44[12], 1132-1134.
- [15] Sugihara, M., Yamamoto, T., & Uematsu, K. (1992). "Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser". Jpn. J. Appl. Phys., 31, 3037-3040.

POLYCRYSTALLINE Al_2O_3 TRANSLUCENT CERAMICS LASER SINTERING

Sarah Valentina Ribeiro

Antonio Carlos Hernandez

Universidade de São Paulo

sarah.vrn@usp.br

Objectives

The main objectives of this study are: to perform a detailed characterization of the CO_2 laser, ensuring the accuracy of the operating parameters; to design and assemble an efficient optical system that allows for controlled and homogeneous sintering of the samples; to obtain high-density Al_2O_3 ceramic, minimizing porosity and maximizing mechanical properties; and finally, to enhance the optical quality of the ceramic, aiming at the production of samples with superior translucency and structural uniformity.

Materials and Methods

The pellets were prepared from a mixture of Al_2O_3 (99.5%, Alfa-Aesar) with approximately 0.1 mL of binder (polyvinyl alcohol), mixed in an agate mortar until the mixture achieved adequate homogeneity and the required consistency for the subsequent cold pressing process. A small portion of this mixture was then separated and weighed, adjusted to an approximate weight of 0.03 ± 0.003 g, ideal for obtaining the predetermined thickness of 1 mm.

Each separated portion was initially manually shaped using a stainless steel pelletizer with an internal diameter of 5 mm. Subsequently, the pellets were subjected to cold pressing at a

pressure range of 100 to 250 MPa using a manual hydraulic press. After pressing, the pellets were dried in an oven at 100°C for a period of 24 hours.

The equipment used was a CO_2 laser, model Synrad 57-1, operating in continuous mode. Upon exiting the source, the laser beam was reflected by a series of mirrors before being expanded by a bi-convex KCl lens and finally directed onto the ceramic body. The mirrors used were coated with aluminum, a material that has high reflectivity for the CO_2 laser wavelength.

Given that the melting point of alumina is approximately 2000°C , initial experiments were conducted to determine the power required to melt the sample. Based on this value, the power was reduced to 80% to 90% of the identified value. Initially, the laser beam incidence time was set to 90 seconds for each side of the sample. The results were evaluated by observing the physical surface characteristics, such as crack reduction and decreased presence of pores, as well as monitoring the volumetric shrinkage of each sample.

To heat the ceramic without compromising its microstructure and to improve the sintering quality, an initial preheating step was adopted to remove the binder and control the heating rate. Additionally, a crucible was used, allowing heat to be concentrated and ensuring a

homogeneous thermal distribution throughout the ceramic body. The preheating temperature was 400°C, with a duration of 60 seconds. The sintering power was 70.5 W, approximately 2000°C, while the laser irradiation time and other parameters varied as shown in Table 1.

Nº da amostra	t (s)	Pressão de conformação (Mpa)	Retração Volumétrica (%)	Aparência
09	120	200	15,38	levemente translúcido
10	60	250	16,67	levemente translúcido
11	300	100	30,44	meio geométrico translúcido
12	600	100	29,51	meio geométrico translúcido

Table 1 - Experimental conditions of the sintered ceramics

Studies show that controlled volumetric shrinkage is essential for optimizing the density of sintered ceramics. For instance, German (1996) and Rahaman (2007) discuss that volumetric shrinkage must be carefully monitored and adjusted to avoid defects such as cracks or deformations, which can occur if shrinkage is too rapid or uneven. Inadequate control of volumetric shrinkage can lead to incomplete densification, leaving residual pores that compromise the mechanical and optical properties of the material. Thus, a shrinkage range of 30% to 40% is ideal [2][11], a percentage that corresponds to samples 11 and 12.

Results

In the initial experiments, it was observed that the ceramic exhibited translucent regions, a characteristic that can be attributed to the laser sintering's ability to achieve high densification, which is essential for producing translucent Al_2O_3 ceramics. The translucency of the ceramic is intrinsically linked to its density and the absence of porosity and internal defects, which can scatter light and compromise the material's transparency.

Studies conducted by Rothman (2013)[10] show that to achieve transparency conditions in a polycrystalline ceramic, one of the main factors is controlling the grain size and boundaries, with samples having smaller grains (on average 40 μm) showing better light transmission results. From the samples listed in Table 4, two were selected for analysis using scanning electron microscopy (SEM).

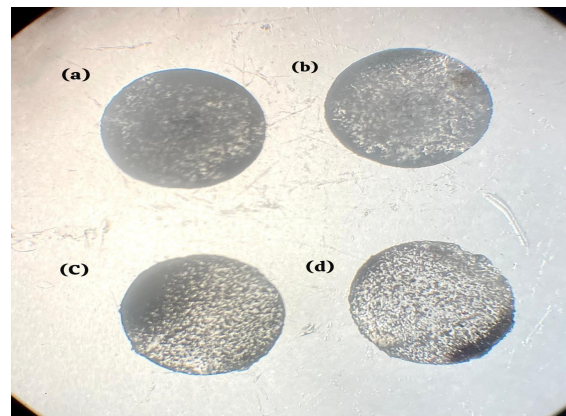


Figure 1 - Optical microscopy image. (a) and (b) show ceramics made with lower power, incidence time, and forming pressure, under the same conditions as samples 09 and 10. (c) and (d) correspond to samples 11 and 12, respectively. Source: Created by the author.

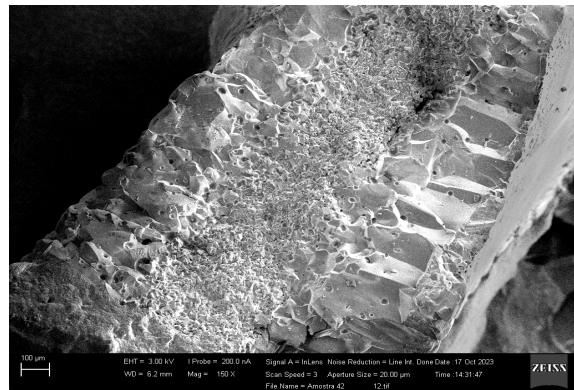


Figure 2 - Scanning electron microscopy of fractured sample 09; source: Laboratory of Electron Microscopy and Analysis (IFSC - USP)

The images suggest that the volumetric shrinkage may have been non-uniform, as

indicated by the irregular distribution of density and porosity. In densification processes such as sintering, uniform volumetric shrinkage is crucial to maintaining the structural integrity and optical properties of the ceramic. Nevertheless, the observed microstructure demonstrates a high degree of efficiency in the process when compared to conventional sintering.

Conclusions

The results indicated that laser-assisted sintering allows for faster and more efficient densification compared to conventional methods. However, precise control of the thermal gradient and the application of preheating techniques proved essential for minimizing the formation of porosity and microstructural defects, such as cracks and microfissures, which compromise the material's translucency.

The adoption of optimized parameters, such as a preheating power of 4.6 W, followed by a sintering power of 70.5 W, combined with a forming pressure of up to 250 MPa, allowed for samples with ideal volumetric shrinkage (~30%) and a microstructure favorable for light transmittance. Despite the observed improvements, residual porosity and density variations were still detected in certain regions, suggesting that the laser sintering process, while promising, still requires fine adjustments to ensure complete homogeneity of the sintered material.

References

- [1] Callister, W. D., Jr. (2014). *Materials science and engineering: An introduction* (9^a ed.). Wiley.
- [2] Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic processing and sintering* (2nd ed.). CRC Press.
- [3] Patel, C. K. N. (1964). "Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂". *Physical Review*.
- [4] Macedo, Z.S., & Hernandez, A.C. (2000). Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser. *Cerâmica*, 46, 196-199.
- [5] Liu, Y., Wang, C., & Zhang, K. (2022). Laser sintering of Al₂O₃-based green ceramics prepared by different pre-sintering temperatures. *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
- [6] Krell, A., Baur, G.M., & Dahne, C. (2003). Transparent sintered sub-μm Al₂O₃ with infrared transmissivity equal to sapphire. *SPIE Defense + Commercial Sensing*.
- [7] Jiang, D., Hulbert, D.M., Anselmi-Tamburini, U., Ng, T., Land, D.P., & Mukherjee, A.K. (2007). Optically Transparent Polycrystalline Al₂O₃ Produced by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 151-154.
- [8] Krell, A., Hutzler, T., & Klimke, J. (2005). *Physics and Technology of Transparent Ceramic Armor : Sintered Al*.
- [9] Dericioglu, A.F., & Kagawa, Y. (2003). Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄. *Journal of The European Ceramic Society*, 23, 951-959.
- [10] Rothman, A., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Dariel, M.P., & Frage, N. (2013). The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel MgAl₂O₄. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11, 146-153.
- [11] German, R. M. (1996). *Sintering Theory and Practice*. Wiley-Interscience.
- (2022). Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications. *Nanomaterials*, 12.
- [12] Suárez, M., Fernández, A., Torrecillas, R., & Menéndez, J.L. (2012). Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials.

[13] Maximenko, A. L., & De Wilde, J. C. (2001). "Modeling of damage development during sintering". European ceramic Society [21], 1062-1071.

[14] Okutomi, T., Yamamoto, T., & Uematsu, K. (1984). "Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO₂ laser". Applied physics letter, 44[12], 1132-1134.

[15] Sugihara, M., Yamamoto, T., & Uematsu, K. (1992). "Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser". Jpn. J. Appl. Phys., 31, 3037-3040.