

AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS Y-TZP PREPARADAS A PARTIR DE PÓS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO

J. M. Matsui, A. Arata, S. M. Cunha, W. K. Yoshito,

V. Ussui, G.A.F. Machado, D. R. R. Lazar

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

jefersonmatsui@gmail.com

RESUMO

No processo de obtenção de cerâmicas de zircônia-ítria, por coprecipitação, as matérias-primas são soluções clorídricas de zircônio e ítrio. O oxicloreto de zircônio, reagente majoritário empregado nesse processo, é obtido por dissociação da zirconita e purificação da solução de zircônio para eliminação de ferro, alumínio e titânio. O reagente sulfato de amônio, empregado para purificação, pode gerar contaminação de íons sulfato no pó de zircônia. Por sua vez, íons cloreto podem ser remanescentes da lavagem incompleta dos hidróxidos mistos de zircônio e ítrio. Neste trabalho avaliou-se a influência da presença de íons sulfato e cloreto nos pós de zircônia na microestrutura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP). Por medidas de densidade pelo método de Archimedes e análise por microscopia eletrônica de varredura, observou-se que a presença desses íons não permite a densificação completa das amostras devido à formação de porosidade inter e intragranular.

Palavra Chave: Y-TZP, impurezas, cloreto, sulfato, microestrutura.

INTRODUÇÃO

Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) apresenta propriedades mecânicas elevadas como alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e baixa taxa de desgaste. Os elevados valores de resistência à fratura destes materiais são consequências da transformação da fase tetragonal para monoclínica que, acompanhada por aumento de volume de ordem de 4%, dificulta a passagem da trinca, promovendo o reforço mecânico^{1,2}.

As etapas de processamento cerâmico são de extrema importância pois podem influenciar a definição da microestrutura da cerâmica afetando consequentemente as propriedades mecânicas, ópticas e a degradação do material. Técnicas químicas como a coprecipitação de hidróxidos tem como vantagem a obtenção de pós nanométricos quimicamente homogêneos e o baixo custo^{3,4}. Fatores como a porcentagem de ítria, tipo de estabilizante, reagentes para purificação e lavagem dos pós podem influenciar diretamente a microestrutura da cerâmica^{5,6}.

A remoção dos íons cloretos, provenientes das soluções de partida oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio, é realizada por lavagem com água, para que esse íons não interfiram nas propriedades da cerâmica a ser obtida. A lavagem com solventes não aquosos e etapas de moagem tem sido conduzidas para um controle de aglomeração e agregação dos pós obtidos que podem influenciar na densidade final da cerâmica⁷.

O enxofre, originado da precipitação de sulfato básico de zircônio, é tratado como uma impureza, mas pode ser removido dos pós de zircônia estabilizada com ítria durante a sua calcinação a temperaturas de aproximadamente 1000°C^{7,8}.

Dada à dificuldade de remoção de íons cloretos e sulfato durante o processo de síntese de pós de zircônia estabilizada com 3% de ítria (Y-TZP), o objetivo desse estudo foi analisar a influência desses íons remanescentes na definição da microestrutura e densificação das cerâmicas em questão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) foram preparados por coprecipitação de hidróxidos em meio de hidróxido de amônio de concentração molar 7 molar, sob agitação, fixando-se a concentração de óxidos totais na solução de partida em 35g.L^{-1} . Como matérias-primas, foram empregadas as seguintes soluções:

- (a) oxiclreto de zircônio preparado pela dissolução do hidróxido de zircônio (procedência IPEN) purificado por uma ou duas etapas de cristalização fracionada (códigos HZ12- e HZ-14, respectivamente);
- (b) cloreto de ítrio (99,9% de pureza) de procedência Aldrich, EUA.

Os géis obtidos foram filtrados e parte deles submetido a etapas de lavagem com água para eliminação de íons cloreto, sendo o teste com nitrato de prata realizado para verificação da eficiência desse procedimento (a presença de cloro no filtrado ocasiona a precipitação de cloreto de prata). A lavagem do precipitado com etanol e o tratamento com butanol, por destilação azeotrópica, foram realizadas para evitar a formação de aglomerados fortes. Os pós obtidos foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas e a calcinação realizada à 800°C por 1 hora. A moagem foi realizada em meio alcoólico em moinho de alta energia por 15 horas. Os pós obtidos foram conformados em matriz cilíndrica por prensagem uniaxial (50 MPa) e sinterizados a 1530°C por duas horas, condição esta utilizada no processamento de Y-TZP comercial⁹.

As soluções de partida de oxiclreto de zircônio foram analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES – Spectro Flame M 120 E – Spectro Analytical) para análise dos teores de ferro, alumínio, silício e enxofre. Os hidróxidos mistos de zircônio e ítrio foram caracterizados por termogravimetria (Setaram Labsys TMA). Os pós de zircônia estabilizada foram caracterizados por detecção da radiação infravermelho dos produtos de combustão (CS-400, Leco) para determinação do teor de enxofre e microscopia eletrônica de varredura (XL30, Philips). As amostras sinterizadas foram caracterizadas pela determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes, difração de raios X e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.

Os pós de zircônia estabilizada obtidos e as cerâmicas resultantes foram codificados de acordo com o número de etapas de cristalização do oxiclreto de zircônio e o procedimento de lavagem adotado (TAB. 1). A cristalização fracionada é um método de purificação de soluções baseado em diferenças de solubilidade induzidas por mudança de temperatura e/ou concentração. Por sua vez, a eliminação do processo de lavagem com água na amostra Y-TZP 3 foi adotada para comprovar o efeito deletério dos íons cloreto, uma vez que a análise química desses íons não foi possível de ser efetuada.

TABELA 1 – Codificação das amostras cerâmicas de Y-TZP

Código da Série	Código da solução de oxiclreto de zircônio	Número de etapas de purificação da solução de oxiclreto de zircônio por cristalização fracionada	Lavagem do precipitado com água
Y-TZP 1	HZ-12	1	Sim
Y-TZP 2	HZ-14	2	Sim
Y-TZP 3			Não

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análise química das soluções de oxiclreto de zircônio são apresentados na TAB.2. Verificou-se que a realização de duas etapas de cristalização do oxiclreto de zircônio em meio ácido possibilitou a redução do teor de impurezas desta solução.

TABELA 2 – Resultados de análise química, realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), de impurezas presentes nas soluções de oxiclreto de zircônio.

Código da solução	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)			
	Si	Fe	Al	S
HZ - 12	<10,0	5,44 ± 0,04	14,5 ± 0,5	232 ± 2
HZ - 14	<10,0	<0,050	<,0,010	29,6 ± 0,1

Os resultados das análises termogravimétricas dos precipitados obtidos são apresentados na FIG. 1. Observa-se que a estabilização da perda de

massa para a amostra Y-TZP 1 ocorre a partir de 500°C. Com base em trabalhos já realizados ^{3,4,7}, selecionou-se a condição de 800°C por uma hora. Sabe-se, no entanto, que nesta condição o SO₃ não é eliminado, o que ocorre somente em temperaturas em torno de 1000°C, temperatura esta não viável de ser aplicada devido à grande redução da reatividade dos pós ⁷.

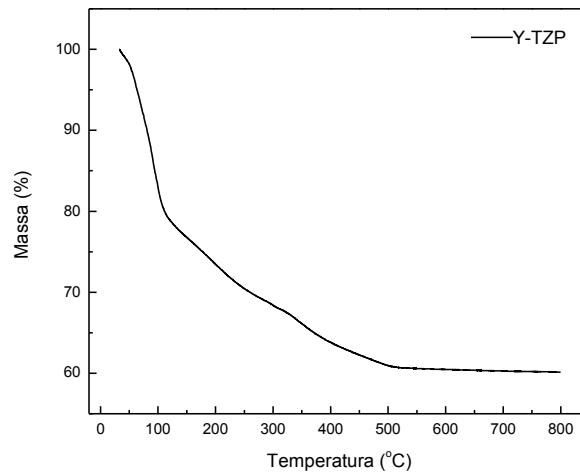


FIGURA 1 - Curva termogravimétrica do hidróxido de zircônio coprecipitado com ítrio do grupo HZ-12

Na FIG. 2 é apresentada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura dos pós à base de zircônia após calcinação e moagem em moinho de alta energia, representativa de todas as amostras sintetizadas, uma vez que a forma das partículas de pós e dos aglomerados não foi alterada em função das impurezas presentes. É possível observar a presença de aglomerados, sendo difícil visualizar as características das partículas pois estas são de tamanho nanométricos. Porém, em algumas áreas é possível observar partículas arredondadas.

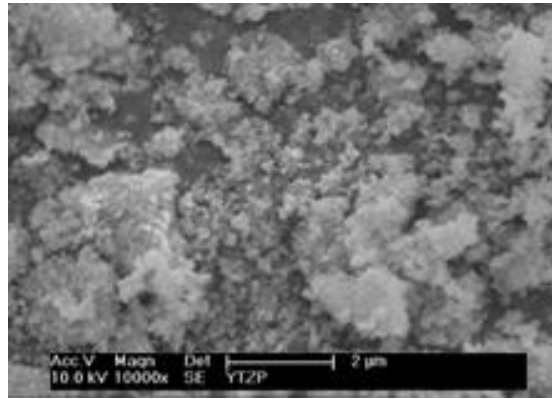


FIGURA 2 - Micrografia, obtida por MEV, do pó Y-TZP-2

Os resultados de densidade aparente das amostras sinterizadas são relacionados na TAB. 3 e as micrografias das superfícies de fratura correspondentes, obtidas por MEV, são apresentadas nas FIGs. 3 e 4. Observou-se que as amostras da série Y-TZP 1 apresentaram maior densificação e tamanho de grão uniforme de tamanho médio inferior a 1 µm. A hipótese de que a liberação de SO₃ durante a sinterização poderia provocar a formação de bolhas, e conseqüente redução de densidade, não se confirmou uma vez que a concentração de enxofre na amostra de Y-TZP-1 e Y-TZP-2 é de 0,14±0,03 e 0,07±0,02%, valores estes inferiores a 0,52%, encontrado em trabalho anterior ⁷ em que a densificação atingida foi superior a 96%, sem danos à microestrutura. Cabe ressaltar, no entanto, que nesses casos a pressão de conformação deve ser baixa o suficiente para permitir a eliminação de SO₃ durante a sinterização.

TABELA 3 - Valores de densidade aparente das amostras Y-TZP

Código da Série	Densidade (g.cm ⁻³)	ρ(%)*
Y-TZP 1	5,98	98,0
Y-TZP 2	5,96	97,7
Y-TZP 3	5,81	95,2

* Considerando-se o valor de densidade teórica da zircônia estabilizada na fase tetragonal (6,1 g.cm⁻³).

Observou nas micrografias da FIGs 3 e 4, uma quantidade maior de poros na presença da amostra com íons cloretos, confirmada pelo menor valor de densidade (TAB 3). Apesar da baixa pressão de conformação, um pouco

desses gases ficaram aprisionados, prejudicando a sinterização da amostra de Y-TZP.

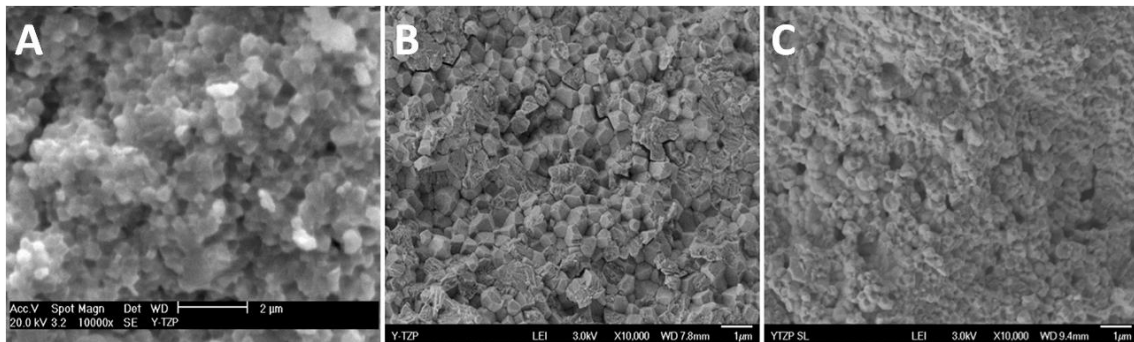


FIGURA 3 - Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de fratura da amostra cerâmica (A)Y-TZP 1, (B)Y-TZP 2 e (C)Y-TZP 3

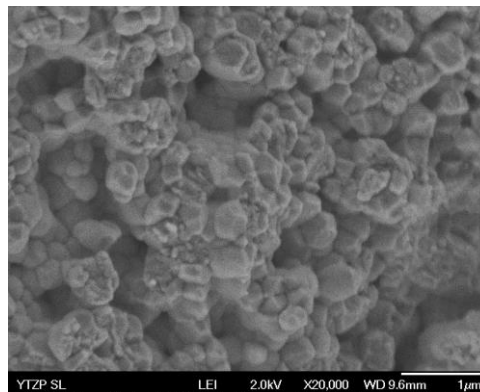


FIGURA 4 - Micrografia, obtida por MEV, amplificando uma região da superfície da fratura da amostra Y-TZP 3.

Os resultados de difração de raios X das amostras sinterizadas indicaram a presença de fase tetragonal e/ou cúbica em todas as amostras (FIG 5).

Os números de referência das fichas cristalográficas utilizadas para o óxido de zircônio das fases monoclinica, tetragonal e cúbica foram extraídos do Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, sendo: 037-1484, 078-1808, 089-6688, respectivamente.

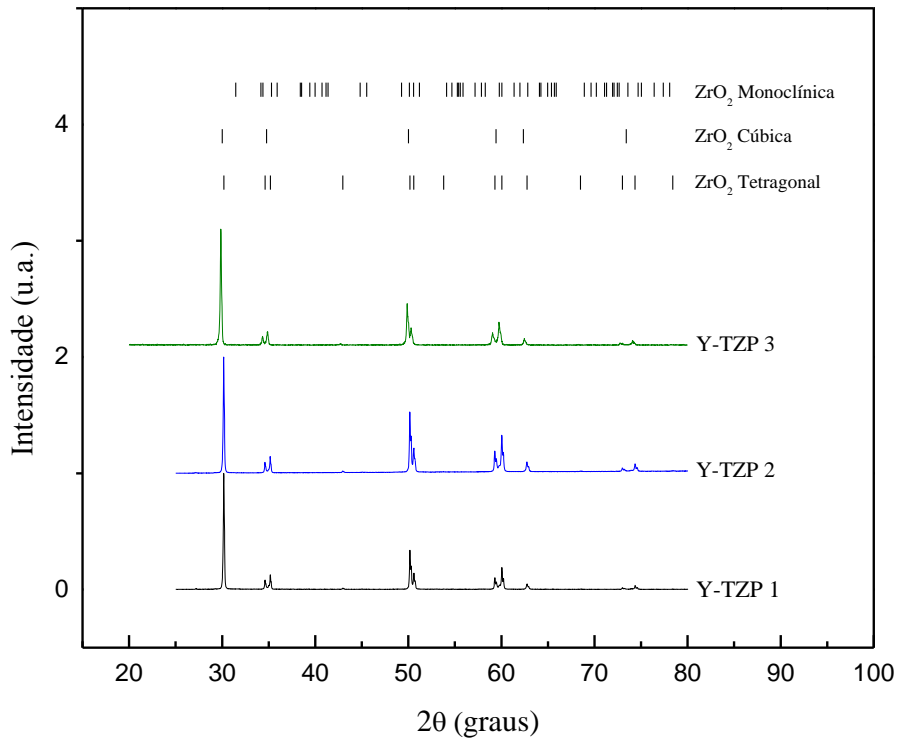


FIGURA 5 - Difratomogramas das amostras cerâmicas Y-TZP

CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos foi possível concluir que a forma das partículas de pós e dos aglomerados não foi alterada em função das impurezas de enxofre e cloro presentes, sendo mantido o tamanho nanométrico das partículas. A máxima densificação atingida para cerâmicas preparadas foi de 98% em relação à densidade teórica, independentemente do teor de enxofre residual na solução de oxicloreto de zircônio na faixa de 29,6 e 232 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Por sua vez, a presença de cloro residual, remanescente da etapa de precipitação de hidróxido, influenciou negativamente a densificação, a qual atingiu valor de 95% do valor teórico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq pelas bolsas concedidas e aos integrantes dos laboratórios do CCTM e CQMA do IPEN pelo auxílio na caracterização dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. STEVENS, R. Zirconia and Zirconia Ceramics. 113. ed. Magnesium Elektron publication, 1986.
2. SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. J. Mater. Sci., v.10, p.1527–1535,1975.
3. LAZAR, D.R.R.; BOTTINO, M.C.; OZCAN, M.; VALANDRO, L.F.; AMARAL, R.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: a comparative study with three commercial dental ceramics. Dent. Mater., v.24, p.1676–85,2008.
4. ARAKAKI, A.R.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R. Hydrothermal Treatment of Coprecipitated YSZ Powders. Mater. Sci. Forum, v.660-661, p.983–988, 2010.
5. CHEVALIER, J.; CALES, B.; DROUIN, J. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v.82, p.2150–2154,1999
6. LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia : A critical review of the relevant aspects in dentistry. Dent. Mater., v.26, p.807–820,2010.
7. LAZAR,D. R. R.; MENEZES, C. A. B.; USSUI, V. BRESSIANI, A. H. A. PASCHOAL, J. O. A. The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics. J. Eur. Ceram. Soc.; v.22, p.2813–2820, 2002.
8. LAZAR, D. R. R. Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria. 2002. 154f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo.

9. ARATA, A.; CAMPOS, T.M.B.; MACHADO, J.P.B.; LAZAR, D.R.R.;
USSUI, V.; LIMA, N.B.; TANGO, R.N. Quantitative phase analysis from
X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: a critical evaluation. *J. Dent.*,
v. 42, p. 1487-1494, 2014.

EVALUATION OF Y-TZP CERAMIC MICROSTRUCTURE PREPARED FROM POWDERS CONTAINING CHLORIDE AND SULFATE IONS

ABSTRACT

Zirconium and yttrium chloride solutions are the raw materials for zirconia-yttria ceramics preparation by coprecipitation process. Zirconium oxychloride is the major reactant employed in the process and it is obtained by dissociation of zircon and purification of the zirconium solution for removing iron, aluminum and titanium impurities. The ammonium sulfate reagent, used for removal of metallic impurities, introduces sulfate ions contamination in the zirconia powder. In turn, chloride ions is remaining of incomplete water washing of mixed zirconium and yttrium hydroxides. In this work it was evaluated the influence of sulfate and chloride ions in the definition of Y-TZP ceramic microstructure. By density measurements employing Archimedes method and analysis by scanning electron microscopy, it was observed that the presence of these ions does not allow the full densification of the samples due to the formation of inter and intragranular porosity.

Keyword: Y-TZP, impurities, chloride, sulfate, microstructure.