

SINTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO

W. K. Yoshito (1); F.S. Silva(1); A. R. Arakaki (1); D. R. R. Lazar (1); V. Ussui (1)

wyoshito@ipen.br

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 – SP.

1-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

RESUMO

Cerâmicas de zircônia estabilizada com de ítria foram preparadas, no presente trabalho, a partir de pós nanométricos sintetizados por de coprecipitação de hidróxidos e sinterização híbrida em micro-ondas. Visa-se, com este estudo, a obtenção de cerâmicas densas com reduzido tamanho de grão, Os experimentos em micro-ondas foram realizados em baixa frequência (2,45GHz) e potências inferiores a 1,4KW, utilizando-se susceptores de carbetto de silício. O tempo de patamar foi fixado em 30 minutos. A sinterização convencional foi realizada a 1500°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As técnicas adotadas para caracterização das cerâmicas incluíram, microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade aparente pelo princípio de Archimedes. Os resultados obtidos indicaram que valores de densidade aparente superiores a 95% DT são atingidos nos aquecimentos convencional e em micro-ondas.

Palavras Chave: zircônia estabilizada, síntese, coprecipitação, sinterização em micro-ondas, densificação.

Introdução

Cerâmicas à base de zircônia, principalmente aquelas estabilizadas com ítria, são amplamente empregadas como material estrutural em meios de moagem, biomateriais¹ e outros , e também em aplicações eletro-eletrônicas como eletrólito sólido em células a combustível, sensores de gás, catalizadores e outros. As propriedades requeridas para cada aplicação são fortemente dependentes da concentração de estabilizante, a qual define o tipo de estrutura cristalina (tetragonal

ou cúbica com a adição de 3 e 9 mol% de ítria, respectivamente), e da microestrutura resultante após processamento cerâmico. Em consequência, a preparação de cerâmicas com propriedades superiores requer processos de síntese e técnicas de processamento adequados². Uma das etapas fundamentais é a sinterização, cujo objetivo é a obtenção de corpos cerâmicos densos, implicando em elevadas temperaturas, que, contudo, são associadas a aumento de custos e ao crescimento exagerado de grãos, deletério às propriedades de interesse. Entre as técnicas alternativas de tratamento térmico, o aquecimento por microondas tem sido investigado em razão de vantagens como redução de temperatura e custos, melhor qualidade³, maiores taxas de densificação com microestrutura similar ao de materiais sinterizados por técnicas convencionais.

A forma de interação dos materiais com as ondas eletromagnéticas das microondas pode ocorrer de três formas: serem opacos (metais, principalmente), absorvedores das microondas ou transparentes (cerâmicas óxidos em geral). Estas últimas podem ser tornar absorvedores de microondas acima de uma determinada temperatura, chamada de temperatura crítica⁴. Desta forma, para serem processados por técnicas de microondas, os materiais cerâmicos em geral necessitam de um procedimento auxiliar de aquecimento. Empregando-se a técnica do aquecimento híbrido, o sistema é termicamente isolado, sendo que placas de materiais com elevada perda dielétrica, como o SiC, absorvem microondas e aquecem o sistema. As cerâmicas são submetidas a este aquecimento a partir de fonte externa, e ao atingir a temperatura crítica, sua perda dielétrica aumenta e passam a emitir calor⁵. Alguns autores propõe a existência de um *efeito microondas* que permite a diminuição da temperatura de sinterização e a preparação de cerâmicas com grãos menores^{3,6}.

No presente trabalho, pós cerâmicos de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de Y_2O_3 (Y-TZP e 8-YSZ, respectivamente) foram sintetizados por coprecipitação de hidróxidos e conformados em prensa uniaxial na forma de pastilhas cilíndricas e sinterizados por duas diferentes rotas: sinterização por aquecimento híbrido e por aquecimento resistivo convencional. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas e os resultados foram comparados.

Procedimento experimental

Os pós cerâmicos foram sintetizados segundo procedimento já descrito em trabalho anteriormente publicado². Em descrição sucinta, consiste na mistura de soluções dos sais de oxiclreto de zircônio (99,8% ZrO₂ – Ipen, Brasil) e cloreto de ítrio (99,9 Y₂O₃ – Aldrich, USA), seguido da precipitação em solução de hidróxido de amônio, filtração, lavagens, destilação azeotrópica e secagem em estufa e calcinação a 800 °C por 60 minutos. Os pós foram então prensados na forma de pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. A sinterização em microondas foi realizada em um forno Inti MOD. FE-1700, de 1,4 KW a 2,45 GHz e a sinterização convencional foi realizada em um forno tipo caixa Lindberg MOD. 51524 de 5,0 KW. O tempo de patamar adotado foi de 30 minutos.

As condições experimentais e a codificação das amostras são apresentadas na tabela 01.

Tab. 01. Condições experimentais e codificação das amostras.

Código da amostra	composição	Aquecimento	Temperatura (°C)
TC1300	Y-TZP	convencional	1300
TC 1350	Y-TZP	convencional	1350
TC1400	Y-TZP	convencional	1400
TM1300	Y-TZP	microondas	1300
TM1350	Y-TZP	microondas	1350
TM1400	Y-TZP	microondas	1400
YC1300	9-YSZ	convencional	1300
YC1350	9-YSZ	convencional	1350
YC1400	9-YSZ	convencional	1400
YM1300	9-YSZ	microondas	1300
YM1350	9-YSZ	microondas	1350
YM1400	9-YSZ	microondas	1400

Pós cerâmicos foram caracterizados por adsorção de gás nitrogênio para medida de área de superfície específica dos pós (Nova 1200 – Quantachrome). A densidade das cerâmicas foi determinada por método de imersão (ASTM C20-60) e observadas ao microscópio eletrônico de varredura (XL30, Philips) após polimento e ataque termico.

Resultados e discussão

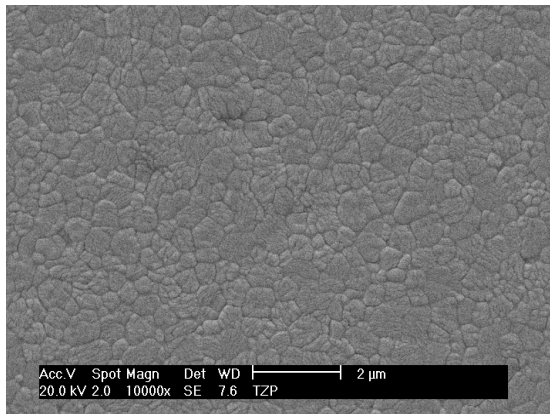
Pastilhas das amostras dos pós Y-TZP e 9-YSZ foram preparadas e sinterizadas a em forno convencional de alta temperatura. Os resultados de caracterização da área superficial dos pós e de densidade são apresentados na tabela 02.

Tab.02. Área superficial dos pós e densidade das amostras sinterizadas a 1500°C por 60 minutos em forno convencional tipo caixa.

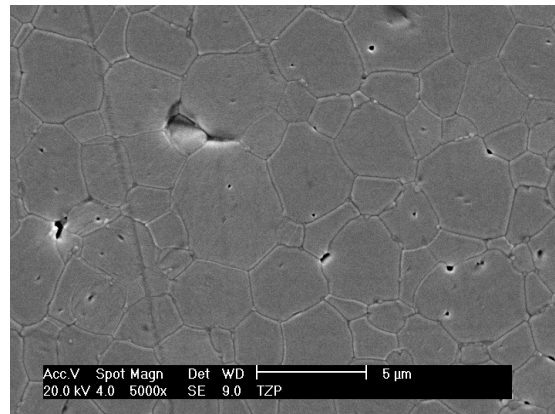
Amostra	pós	cerâmicas	
	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Densidade relativa (% DT*)
Y-TZP	71,5	5,80	95,1
9-YSZ	95,9	5,91	98,3

*densidade teórica (em g.cm⁻³): 6,10 para Y-TZP e 6,01 para 9-YSZ.

Na figura 01 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies das amostras Y-TZP (a) e 9-YSZ (b) após polimento e ataque térmico. Observa-se que as cerâmicas são densas e a microestrutura da primeira amostra é constituída de grãos arredondados com dimensão na faixa de 1 a 2 µm, e na segunda, os grãos poligonais com dimensão na faixa de 5 a 10 µm.



(a)



(b)

Fig. 01. Micrografias MEV das cerâmicas de Y-TZP (a) e 9-YSZ (b) após sinterização em forno convencional tipo caixa a 1500°C por 60 minutos, polimento e ataque térmico.

Na tabela 03 são apresentados os resultados obtidos de densidade aparente das amostras sinterizadas nas condições propostas neste trabalho.

Tab. 03. Valores de densidades aparente e relativa das amostras sinterizadas.

Amostra	Densidade aparente* (g.cm ⁻³)	Densidade relativa (%)
TC 1300	5,88±0,02	96,31
TC1350	5,90±0,05	96,75
TC1400	5,95±0,01	97,54
TM1300	5,53±0,03	90,58
TM1350	5,87±0,04	96,28
TM1400	5,93±0,05	97,19
YC1300	5,64±0,04	92,43
YC1350	5,82±0,42	95,44
YC1400	5,72±0,03	97,72
YM1300	4,97±0,05	81,40
YM1350	5,62±0,02	92,13
YM1400	5,65±0,05	92,62

- média de 03 amostras

Observa-se que as amostras com aquecimento convencional, siglas TC e YC, apresentam densificação crescente com a temperatura e que as densidades são maiores para as amostras estabilizadas na fase tetragonal (Y-TZP). Para as amostras sinterizadas com aquecimento híbrido, siglas TM e YM, observam-se comportamentos similares, sendo que as amostras de fase tetragonal apresentam boa densificação em temperaturas mais elevadas. Já para as amostras estabilizadas na fase cúbica (YSZ), embora a densidade aumente com a temperatura, os valores atingidos não são tão elevados. De uma forma geral, as amostras sinterizadas no forno de microondas apresentaram baixa densificação a 1300°C.

Na figura 02 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies polidas das amostras da série TC e TM após polimento e ataque térmico. As amostras apresentam baixa porosidade e menor tamanho de grãos com a diminuição da temperatura de sinterização, com exceção da amostra TC1300 (fig 2e), que será reavaliada posteriormente

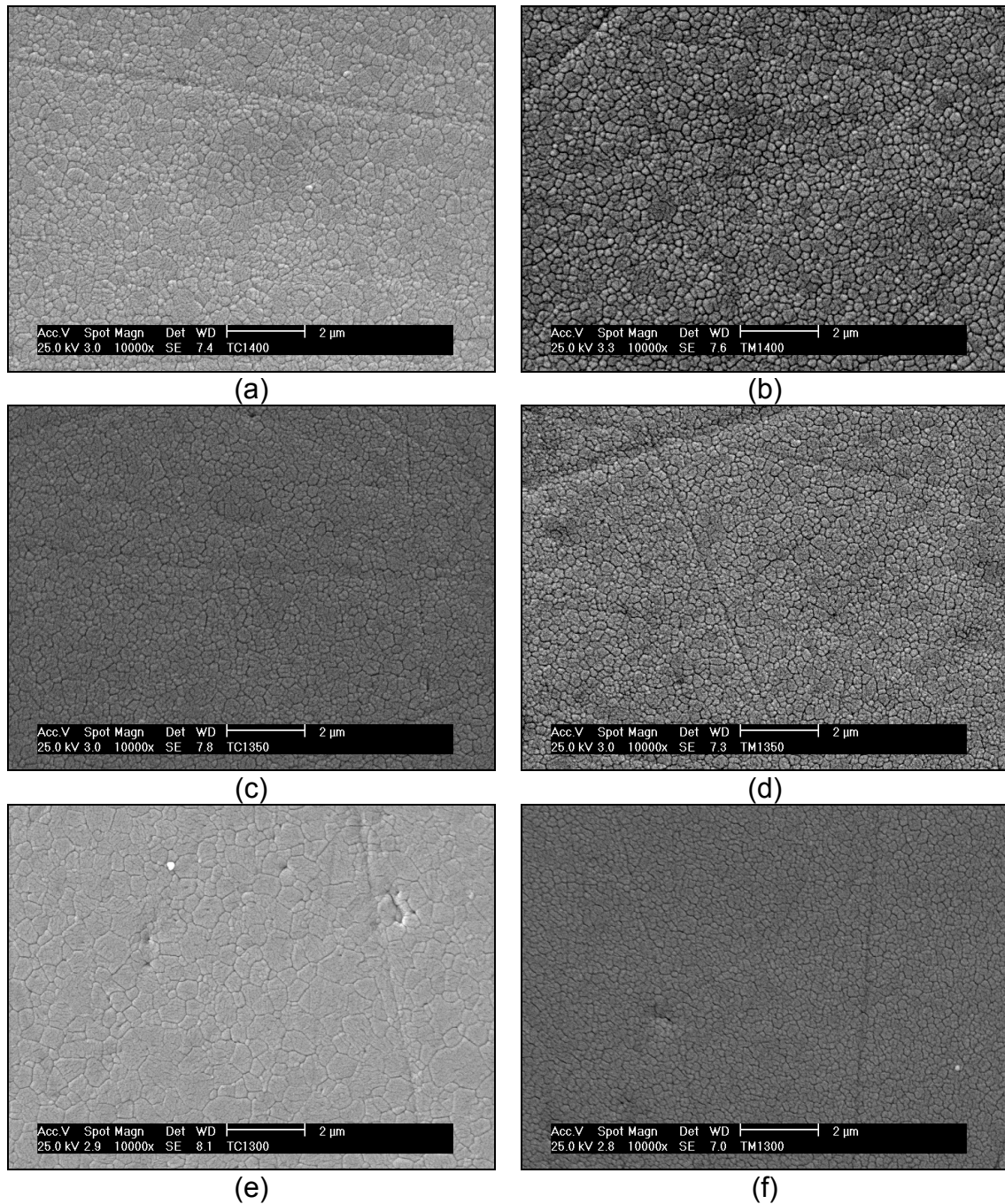


Fig. 02. Micrografias MEV das cerâmicas de Y-TZP após sinterização em forno convencional (a, c e e) de microondas (b, d e f) a 1400, 1350 e 1300°C, respectivamente, por 30 minutos, seguido de polimento e ataque térmico.

. Na figura 03 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies das amostras da série YC e YM, após polimento e ataque térmico. Observa-se que nesta série a porosidade residual é maior, e os grãos que constituem as amostras sinterizadas no forno de microondas (b, d e f). são significativamente menores. para as

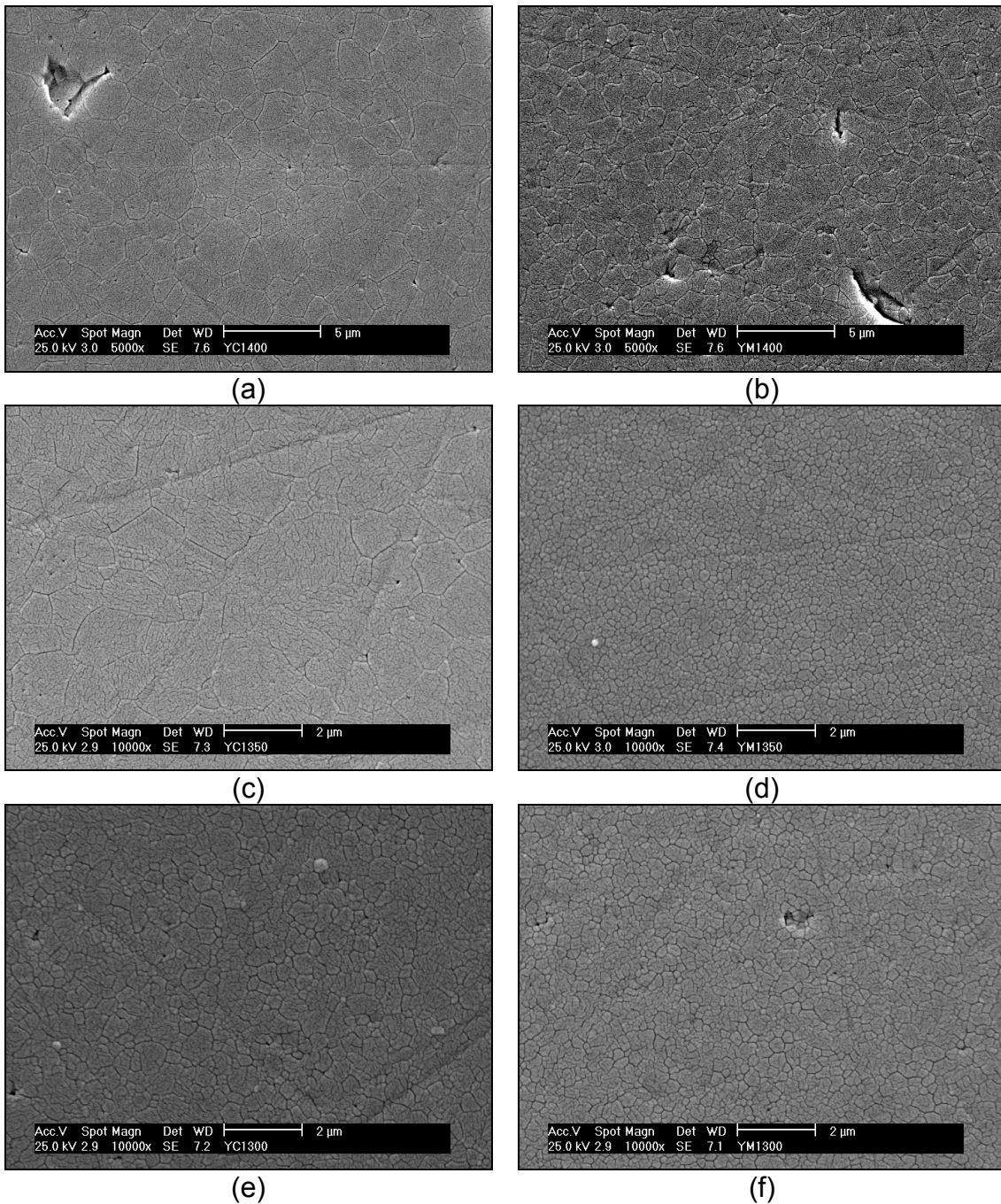


Fig. 03. Micrografias MEV das cerâmicas de 9-YSZ após sinterização em forno convencional (a, c e e) de microondas (b, d e f) a 1400, 1350 e 1300°C, respectivamente, por 30 minutos, seguido de polimento e ataque térmico.

Conclusões

Os resultados mostra que a sinterização híbrida pode resultar em cerâmicas à base de zircônia com boa densificação e microestrutura diferenciada embora a da e a operação e controle do forno de microondas ainda necessitem de ajustes experimentais A diminuição da temperatura de sinterização tem como efeito a

diminuição no tamanho de grãos e da densidade das cerâmicas. Resultados que conciliam reduzido tamanho de grão e boa densificação foram observados para as amostras sinterizadas a 1350 e 1400°C.

Agradecimentos: À Finep (Programa Rede PACOS) e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsa de estudo de A.R. Arakaki, e a Celso V. de Moraes e Glauson A. Machado pelo apoio nas caracterizações.

Referências bibliográficas

1. Li J, Hastings G.W. Oxide bioceramics: inert ceramic materials in medicine and dentistry Handbook of Biomaterial Properties, London: Chapman & Hall, 1998, p.340-353.
2. Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A., *Mater. Sci. Forum*, v.416-417, p. 681-686, 2003
3. Clark, D.E.; Folz, D.C.; West, J.K.. *Mater. Sci. Eng. A287*, p. 153-158, 2000.
4. Menezes, R.R.; Souto, P.M.; Kiminami, R.H.G.A. *Cerâmica*, v.53, p.1-10, 2007.
5. Oghbaei, M.; Mirzaee, O. *J. Alloy Compd.* v.494, p. 175-189, 2010.
6. Janney, M.A.; Calhoun, C.L.; Kimrey, H.D. *J. Am. Ceram. Soc.* V.75, p. 341-346, 1992.