

EFEITO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA DENSIFICAÇÃO FINAL DE ZrO₂ NANOMÉTRICA

J. K. M. F. Daguano⁽¹⁾, S. Ribeiro⁽¹⁾, M. J. Bondioli⁽²⁾, K. Strecker⁽²⁾, C. Santos⁽³⁾

⁽¹⁾ USP-EEL, Universidade de São Paulo- Escola de Engenharia de Lorena, Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Lorena-SP, CEP 12600-000, Brasil

⁽²⁾UFSJ-DME, Universidade Federal de São João Del Rei. Praça Frei Orlando 170, São João del Rei-MG, CEP 36307-352, Brasil.

⁽³⁾ UERJ-FAT – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Rodovia Presidente Dutra, km 298, Resende-RJ, CEP 27511-971, Brasil

ju_daguano@yahoo.com.br

RESUMO

Materiais nanocristalinos, são materiais que permitem a obtenção de excelentes propriedades após sinterização, devido à possibilidade de redução de temperatura final de sinterização com conseqüente refinamento microestrutural e excelente densificação, refletindo em excelentes propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho é avaliar as características e o comportamento de compactos de pós nanocristalinos comerciais de ZrO₂ estabilizados com Y₂O₃, prensados com cinco diferentes pressões de compactação, e submetidos à sinterização em duas diferentes condições, 1200 e 1275°C. As amostras à verde foram caracterizadas quanto à sua densidade relativa, e também, foi realizada análise dilatométrica destas, a temperatura de até 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 30 min. Os corpos sinterizados foram analisados através da perda de massa, retração linear, fases cristalinas presentes e microestrutura. A densidade relativa das amostras sinterizadas foi determinada comparativamente através do Método Geométrico e do Método de Arquimedes, identificando qual método foi mais eficiente para este tipo de material.

Palavras-chave: sinterização, densificação, ZrO₂, pós nanocristalinos.

INTRODUÇÃO

O uso de materiais cerâmicos como biomaterial teve início na década de 70, com a aplicação de óxido de alumínio como cerâmica bioinerte. Nos últimos anos o

uso de cerâmicas a base de Zircônia estabilizada com itria, $ZrO_2(Y_2O_3)$, tem sido difundido principalmente na odontologia, devido a características estéticas e suas excelentes propriedades mecânicas⁽¹⁻³⁾. Está bem estabelecido que adições de Zircônia tetragonal podem ainda melhorar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos baseando-se na transformação de fase tetragonal-monoclínica que é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 3-6%⁽⁴⁾. Esse fenômeno gera campos de tensão ao redor dos grãos da matriz cerâmica a qual dificulta propagação de trincas melhorando a tenacidade do material. Quando essa cerâmica é usada para componente de próteses dentárias, há aumento da sua vida útil além da confiabilidade desses materiais⁽⁵⁾.

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100nm são chamados de cerâmicas nanocristalinas. Visando reduções no tamanho de grão do corpo sinterizado, cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação as cerâmicas convencionais⁽⁶⁾. Em alguns casos as cerâmicas nanocristalinas são usadas como material-base para desenvolvimento de componentes, e algumas vezes são aplicadas como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas objetivando melhorar a tenacidade à fratura e sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas nanocristalinas, devido ao alto custo, à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados além da dificuldade de compactação e de controle do crescimento de grão durante o processo de sinterização.

Para produzir componentes cerâmicos nanocristalinos com boas propriedades para aplicações como componentes de próteses dentários, tais como coroas ou pilares, ambos desenvolvimentos experimental e teórico, focando a densificação e crescimento de grão desses compactos cerâmicos em alta temperatura, são importantes. Malow e Koch⁽⁷⁾, Averback et al.⁽⁸⁾, Hague e Mayo⁽⁹⁾, além de Liao et al.⁽¹⁰⁻¹¹⁾ propuseram modelos de crescimento de grão e compararam os resultados teóricos com dados experimentais obtidos para pós cerâmicos nanocristalinos.

O objetivo deste trabalho é identificar as características e o comportamento de compactos de pós nanocristalinos comerciais de ZrO_2 estabilizados com Y_2O_3 , avaliando-se o efeito das condições de compactação e sinterização na densificação, na perda de massa e retração linear, e na transformação martensítica dessas cerâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento

O material utilizado na preparação das amostras cerâmicas foi Zircônia (ZrO_2) tetragonal estabilizada com 3%mol de Ítria (Y_2O_3) nanoestruturada. Corpos à verde foram confeccionados utilizando matriz cilíndrica com diâmetro de 15mm. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Foi executada a compactação utilizando prensa uniaxial a frio sob pressões variadas de 31MPa, 62MPa, 93MPa, 124MPa e 155MPa, por um período de 60s.

Em torno de 10 amostras por condição de compactação foram sinterizadas em temperaturas de 1200°C e 1275°C e tempo de patamar em 60 minutos, em forno tipo mufla (INTI/Maitec 1300). As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10°C/min.

Caracterizações

A massa específica dos corpos à verde foi determinada pelo método geométrico, para um maior grau de precisão foram realizadas 15 medições de cada amostra. Já as amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua densificação através de dois diferentes métodos, o primeiro sendo o Método Geométrico que correlaciona as massas específicas medidas e teórica, e o segundo realizado através do método de imersão proposto por Arquimedes.

As fases presentes na matéria-prima de ZrO_2 e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação $Cu-K\alpha$ com varredura entre 20° e 50°, com passo de 0,05° e velocidade de 2s/ponto de contagem. Microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450VP) foi utilizada para caracterização microestrutural da superfície após polimento.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados em dilatômetro da marca NETZSCH modelo DIL402PC, onde amostras à verde com dimensões aproximadas de 15x4x4mm foram levadas a temperatura de até 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 30 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compactação:

Os resultados de massa específica dos corpos à verde e a densidade relativa são apresentados na Tabela 1 e Figura 1. Para o cálculo da densidade relativa foi utilizado a massa específica teórica do $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$, igual a $6,05 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 1 – Densidade à verde das amostras de ZrO_2 nanométrica.

Pressão de compactação (MPa)	Massa Específica à Verde (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)
31	$2,20 \pm 0,03$	$36,3 \pm 0,5$
62	$2,53 \pm 0,04$	$41,8 \pm 0,6$
93	$2,69 \pm 0,01$	$44,4 \pm 0,2$
124	$2,79 \pm 0,02$	$46,0 \pm 0,3$
155	$2,87 \pm 0,01$	$47,5 \pm 0,2$

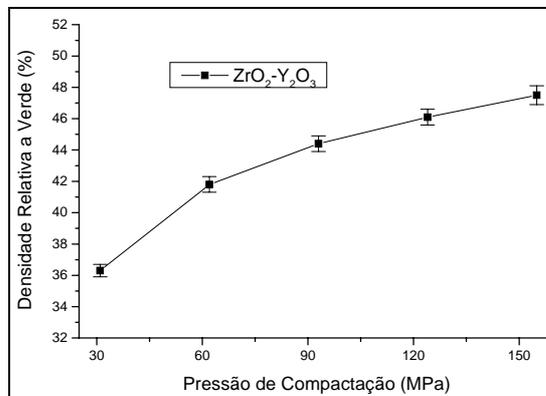


Figura 1 – Efeito da pressão de compactação na densidade a verde das cerâmicas nanoestruturadas.

Os dados mostram um aumento gradativo da densidade relativa de acordo com a pressão de compactação aplicada. A densidade das amostras compactadas com uma pressão de 155MPa sofreu um aumento de aproximadamente 25% em relação às amostras compactadas com pressão de 31MPa.

Esses resultados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De uma forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas, e assim, a sinterização por fase sólida é facilitada⁽¹²⁾.

Dilatometria

A figura 2 apresenta a curva dilatométrica dos materiais compactados em diferentes pressões e a curva de derivada de retração em função da temperatura.

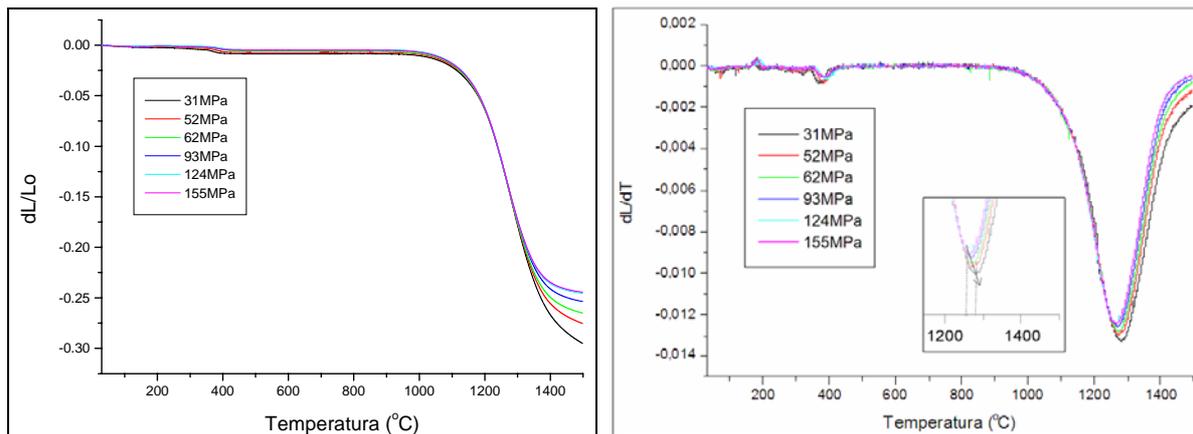


Figura 2 - Retração linear (dL/L_0) e Velocidade de retração linear (dL/dT - mm/min) em função da temperatura e da pressão de compactação.

Pode ser notado nos gráficos apresentados na Figura 2, um comportamento bem similar para todas as curvas das amostras obtidas com diferentes pressões de compactação, onde a máxima retração linear ocorre próxima a uma temperatura de sinterização de 1300°C , e a 1200°C é ativado o mecanismo de difusão volumétrica. De uma forma geral, amostras menos compactas, prensadas com menores pressões, apresentam índices de retração maiores, justamente, por apresentarem menores valores de densidade a verde, ver Tabela 1.

É mostrado que a máxima velocidade de retração linear ocorre em temperaturas da ordem de 1260 a 1290°C . Essa discrepância entre as temperaturas de máxima retração pode ser interpretada como um efeito da sensibilidade do material em função do aumento da pressão de compactação utilizada em sua consolidação. Estudos mais completos poderão revelar limites para aumento ou redução da temperatura de máxima retração deste material.

Algumas características (retração linear e perda de massa) dos materiais sinterizados em função da pressão de compactação para duas diferentes temperaturas de sinterização são apresentadas na Figura 3 e Figura 4.

Os resultados mostram que, independentemente da temperatura em que foi sinterizado o material, quanto menor a pressão de compactação maior é a retração linear, evidenciando a maior porosidade do material a verde para estas amostras. Essa tendência é mais acentuada para a temperatura de sinterização de 1275°C , onde uma variação de retração linear de $16,8\%$ é observada entre as amostras compactadas a 155MPa e 31MPa , enquanto este valor é de $7,8\%$ para aquelas sinterizadas a 1200°C , mostrando que a pressão aplicada para a conformação do material torna-se mais significativa quando as partículas do material recebem uma

maior energia suficiente para se organizarem. Já a diferença de perda de massa não foi significativa para as amostras sinterizadas.

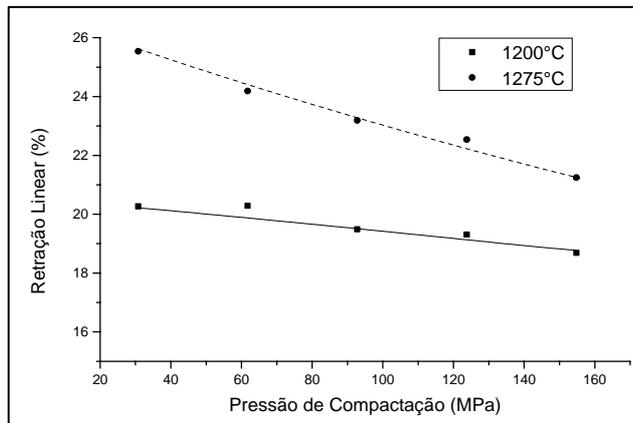


Figura 3 – Retração Linear das amostras sinterizadas a 1200°C e 1275°C em função da pressão de compactação utilizada.

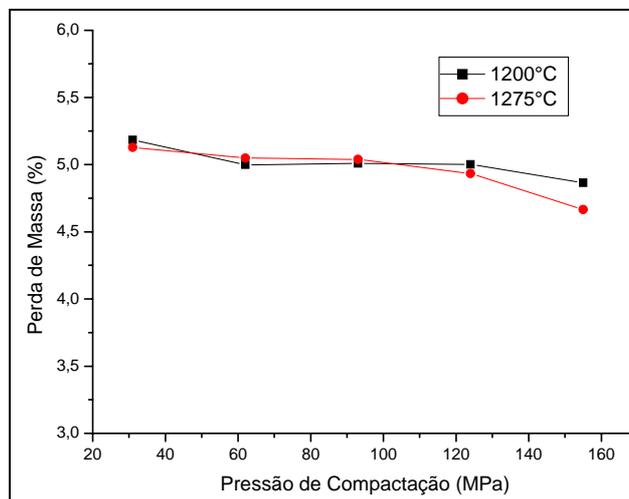


Figura 4 – Perda de Massa das amostras sinterizadas a 1200°C e 1275°C em função da pressão de compactação utilizada.

Densidade Relativa

A Figura 5 apresenta os resultados de densidade relativa, obtidos a partir do método de medição da densidade geométrica, em função da temperatura de sinterização e da pressão de compactação das amostras.

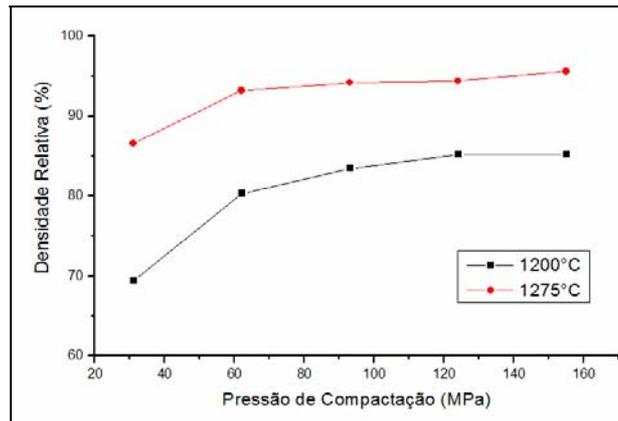


Figura 5 – Influência da temperatura de sinterização e da pressão de compactação na densificação dos compactos de ZrO₂ nanométrica.

Pode ser observado que houve influência da temperatura de sinterização e da pressão de compactação na densificação do material, sendo que a pressão de compactação teve um efeito mais significativo nas amostras sinterizadas a 1200°C. Nesta temperatura é mostrado um aumento de 18,5% na densidade relativa entre os extremos de pressão de compactação, enquanto que este aumento foi de 9,5% para as amostras sinterizadas a 1275°C. Este comportamento foi anteriormente demonstrado para os corpos à verde, onde as maiores pressões de compactação apresentaram um maior grau de densificação. De forma geral, as maiores densidades relativas foram obtidas para a temperatura de sinterização de 1275°C, já que a difusão dos átomos é favorecida com a elevação da temperatura.

A densidade relativa do material sinterizado a 1200°C e 1275°C e compactado com diferentes pressões, obtida pelo Método de Arquimedes, é citada na Tabela 2.

Tabela 2 – Densidade Relativa das amostras obtida pelo Método de Arquimedes.

Temperatura de sinterização (°C)	Pressão de Compactação (MPa)	Densidade Relativa (%)
1200	31	100,2 ± 0,6
	62	100,6 ± 0,6
	93	100,4 ± 0,5
	124	99,9 ± 0,4
	155	99,4 ± 0,3
1275	31	97,7 ± 0,4
	62	96,6 ± 0,5
	93	97,2 ± 0,4
	124	97,8 ± 0,5
	155	98,1 ± 0,6

O Método de Arquimedes não foi muito eficiente para a determinação da densidade relativa dos compactos sinterizados, principalmente para aqueles sinterizados a 1200°C e os sinterizados com menores pressões de compactação. Isto pode ser explicado pela presença de poros abertos na superfície desses corpos cerâmicos. Por se tratar de um método de imersão de amostras em água, essa porosidade influencia nos resultados da medição do empuxo dos materiais. Esse fenômeno reflete na obtenção de valores altamente imprecisos, os quais “mascaram” os verdadeiros resultados, quando comparados com os valores obtidos pelo método geométrico.

Difração de raios X e microestruturas

Na Figura 6 é apresentado o difratograma de raios-X obtido pela análise do pó de Zircônia nanométrica.

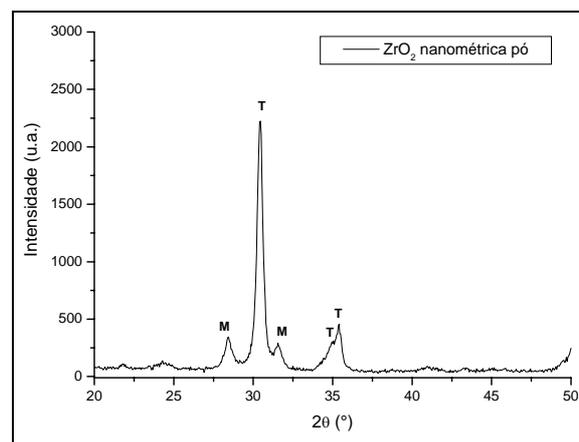


Figura 6 – Difratograma de raios-X do pó de ZrO_2 nanométrica. (M- ZrO_2 monoclinica; T – ZrO_2 tetragonal).

No difratograma apresentado na Figura 6, pode ser observada a presença de picos de ZrO_2 monoclinica e também de ZrO_2 tetragonal. O difratograma apresenta alargamento da base do pico, o que é característico de um material nanocristalino. É notado ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos.

Um outro dado importante é que nos pós de zircônia, há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada. Após a sinterização, independentemente da temperatura utilizada neste trabalho, esse percentual de fase monoclinica, se transforma totalmente em tetragonal, pois há temperatura, tempo, taxas de resfriamento e teores de Y_2O_3 suficientes para estabilização total da

zircônia tetragonal em temperatura ambiente. Esses resultados são importantes, pois, a zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais.

O difratograma de raios-X das amostras sinterizadas a 1200°C e 1275°C e compactadas com pressão de 155MPa é mostrado na Figura 7 e microestruturas representativas são mostradas na Figura 8.

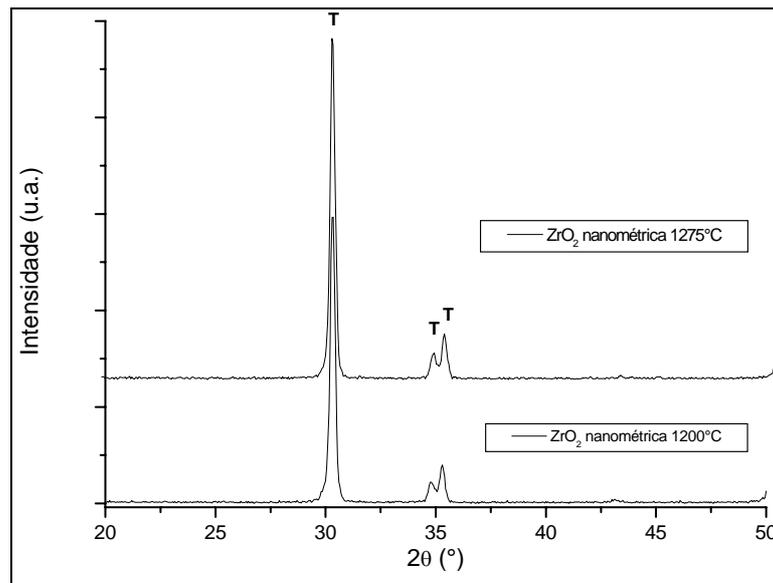


Figura 7 – Difratograma de raios-X dos compactos sinterizados a 1200°C e 1275°C.

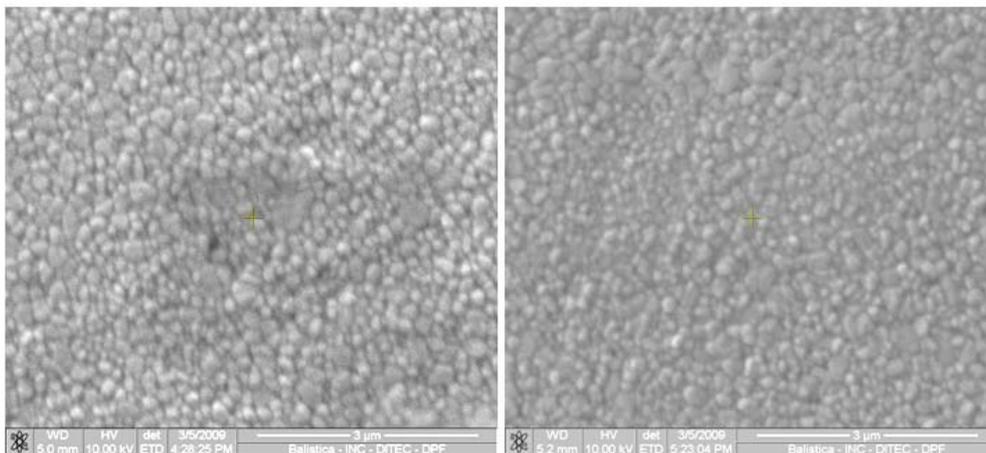


Figura 8 – Microestruturas das amostras de ZrO_2 sinterizadas a 1200 e 1275°C

No difratograma de raios-X é mostrado que em ambas as temperaturas de sinterização foi possível estabilizar totalmente a fase tetragonal da ZrO_2 nanométrica, já que não há mais presença de picos de ZrO_2 -m, demonstrando que a sinterização foi eficiente no sentido de estabilizar a fase tetragonal. .

Amostras sinterizadas a 1200^oC e 1275^oC, são apresentadas na Figura 8. As microestruturas apresentadas indicam que nessas temperaturas não há considerável crescimento dos grãos de ZrO₂. Assim, considerando que as fases cristalinas e a microestrutura não apresentam diferenças, a opção por sinterizar a 1275^oC, se deve a maior densidade relativa apresentada.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi estudado o efeito da pressão de compactação na densidade relativa de materiais obtidos a partir de ZrO₂ nanométrica, sendo para tanto, avaliadas cinco diferentes pressões. A influência da pressão de compactação junto a duas diferentes temperaturas de sinterização, 1200 e 1275^oC, também foi analisada. Foi observada uma influência mais significativa da pressão de compactação na densidade relativa dos materiais sinterizados a temperatura de 1200^oC, havendo um ganho de densificação em torno de 18,5% para a pressão de 155MPa em relação à pressão de 31MPa, enquanto que para as amostras sinterizadas a 1275^oC este ganho foi de 9,5%. Entretanto, as amostras sinterizadas a temperatura mais elevada apresentaram maior densificação. Este comportamento já era esperado conforme os resultados de dilatométrica, os quais previam retração máxima a temperatura próxima a 1290^oC. Os resultados de difratometria de raios-X comprovaram que toda fase monoclinica contida no pó de partida foi transformada em ZrO₂ tetragonal, para ambas as temperaturas em que as amostras foram sinterizadas. A associação da fase tetragonal totalmente estabilizada com microestruturas notadamente refinadas e as baixas temperaturas de sinterização utilizadas, permitem identificar o potencial deste material para aplicações onde altas exigências mecânicas sejam requeridas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro, através do processo 04/04386-1.

REFERÊNCIAS

[1] Hench LL, Wilson J. An Introduction to Bioceramic. Singapura: World Scientific; 1993.

- [2] Willians DF. Medical and Dental Materials. New York: VCH Weinheim; 1992.
- [3] Hench LL. J Am Ceram Soc 1998; 81 (7); 1705-28.
- [4] Stevens R. An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [5] Zhu P, Lin Z, Chen G, Kiyohiko I. Int J Fatigue 2004; 26; 1109-14.
- [6] Mayo, M. J., Int. Mater. Rev., 1996, 41, 85.
- [7] Malow, T. R. and Koch, C. C., Acta mater., 1997, 45,2177.
- [8] Averback, R. S., Ho⁻er, H. J., Hahn, H. and Logas, J. C., Nanostruct. Mater., 1992, 1, 173.
- [9] Hague, D. C. and Mayo, M. J., J. Am. Ceram. Soc.,1997, 80, 149.
- [10] Liao, S.-C., Pae, K. D. and Mayo, W. E., Mater. Sci.Engng A, 1995, A204, 152.
- [11] Liao, S.-C., Mayo, W. E. and Pae, K. D., Acta mater., 1997, 45, 4027.
- [12] German, M.R.. *Powder Metallurgy Science*. 2.ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.

EFFECT OF THE COMPACTION ON THE DENSIFICATION OF THE NANOMETRIC ZrO₂ CERAMICS

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the characteristics of the compaction of the commercial ZrO₂ nanopowders, pressed at five different pressures, and submitted to the sintering at 1200 and 1275°C. Green bodies were characterized by relative density and dilatometry was performed in samples with different pressures indicating an increasing of the green relative density with increasing of the pressure of compaction. Sintered samples were characterized by XRD presenting only tetragonal ZrO₂ phase. SEM micrographs realized in different temperatures present similar microstructures and relative density (for geometric method and Archimedes principle) indicates that relative density is superior in samples sintered at 1275°C with high compaction pressure.

Key-words: sintering, densification, ZrO₂, nanocrystalline powders.