

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DE CERÂMICAS DE $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL E DE MICROONDAS

M. V. Gelfuso¹, D. Capistrano¹, D. Thomazini¹

E. C. Grzebielucka², A. L. Chinelatto², A. S. A. Chinelatto²

¹ Universidade de Fortaleza- Av. Washington Soares, 1321 – CEP 60811-905
Fortaleza – Ce / virginia@unifor.br

² Universidade Estadual de Ponta Grossa/DEMa

RESUMO

O processamento de materiais cerâmicos com tamanho de grãos nanométrico permitiu desenvolver materiais com novas propriedades ou ainda melhorar algumas de suas propriedades já existentes. Para se obter cerâmicas com tamanho de grão nanométrico, além da obtenção de pós nanométricos, um grande desafio é manter os tamanhos de grãos nesta ordem granulométrica após a sinterização. Contribuindo nesta linha de pesquisa, este trabalho teve como objetivo sinterizar pós de zircônia-ítria através de dois processos de queima: convencional e microondas. Os pós de zircônia estabilizada com ítria foram obtidos por rota química baseada no método de Pechini. Amostras cilíndricas foram sinterizadas entre 1300 a 1500 °C entre 10 e 40 minutos. Os corpos de prova foram caracterizados por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica Varredura e Densidade Aparente. Observou-se que a microestrutura final é influenciada tanto pelo método de sinterização quanto pela curva de queima utilizada.

Palavras chaves: sinterização, síntese de pós, zircônia, microondas.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas de zircônia têm atraído continuamente a atenção, em função da ampla aplicação dessa cerâmica devido as suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas. Esta última tem sido uma área de grande destaque em aplicações como

sensores de oxigênio e principalmente, como células à combustível, ramo este com grande perspectiva de desenvolvimento (1-3). Dentre os dopantes utilizados para garantir a estabilidade da fase cúbica da zircônia, o Y_2O_3 é o mais utilizado na fabricação de eletrólitos sólidos, pois ao estabilizar a fase cúbica forma uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio as quais são responsáveis pela alta condutividade iônica desse sistema (2-4).

Existem diversos estudos de preparação de pós via precursores poliméricos baseados no método Pechini (5,6), nos quais os íons metálicos estão uniformemente distribuídos através de uma matriz orgânica. Desta forma, é possível confeccionar pós cerâmicos com uma distribuição granulométrica bastante reduzida e uniforme. Esses pós quando submetidos à queima são muito susceptíveis ao aquecimento, o que acarreta em microestruturas diversas.

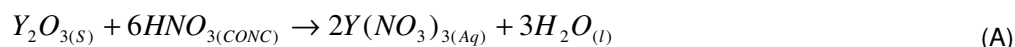
Existem três mecanismos essenciais de transporte de calor que podem atuar durante o processo de aquecimento: a irradiação, convecção e/ou condução. O transporte por irradiação de calor ocorre através do espaço, baseado em ondas eletromagnéticas, ou seja, não é necessário o uso de material como suporte. Usualmente o transporte de energia por convecção é o mecanismo mais importante quando o material de suporte é um fluido. Neste transporte, um corpo a uma certa temperatura está em contato com um fluido a diferentes temperaturas. As camadas de fluidos em contato com o corpo são constantemente renovadas, devido a alterações nas propriedades dos fluidos induzidas pela transferência de calor. No caso do aquecimento por microondas, a energia da radiação eletromagnética é diretamente convertida em energia térmica pela reorientação dos dipolos no material. A perda dielétrica, ou tangente de perda, ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) indica a tendência do material para converter a energia absorvida em calor. Este tipo de aquecimento é mais eficiente, uma vez que não há perdas como as observadas no transporte de energia por convecção ou condução. Devido à interação direta entre a radiação de microondas e o material, ocorre um aquecimento volumétrico da amostra, o que evita problemas de gradientes térmicos inerentes à sinterização convencional (7, 8).

Neste trabalho foram analisadas as microestruturas de cerâmicas de zircônia-ítria obtidas por métodos químicos e sinterizadas em forno convencional (cS) ou por microondas (μS), onde foram obtidas cerâmicas com microestruturas. Assim, a temperatura de processamento foi reduzida visando a associação do uso da irradiação em microondas e a utilização de pós nanométricos, para a obtenção de

cerâmicas densas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de pós de zircônia dopada com ítrio, foi utilizado nesse trabalho o método Pechini. Inicialmente foram sintetizadas resinas utilizando o nitrato de ítrio produzido através de reação química do ácido nítrico (THERMOTEC) com o óxido de ítrio (ALDRICH), conforme a reação descrita na equação A.



Esta reação ocorreu sob agitação a uma temperatura de aproximadamente de 80 °C, sendo mantida até a total dissolução do óxido. Em seguida, a solução foi colocada em repouso por 1 hora e levada para a uma estufa por 24h a fim de promover a eliminação da água remanescente produzida durante o processo.

Visando a obtenção de 25 mmol de $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$, as resinas foram preparadas misturando-se 23 mmol de oxicloreto de zircônio octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (VETEC) e 2 mmol de nitrato de ítrio penta-hidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) (RIEDEL), foram dissolvidos em 625 mmol de etilenoglicol (REAGEN), aproximadamente 38,8 g, sendo adicionados 125 mmol de ácido cítrico anidro (SYNTH), aproximadamente 24 g, possibilitando uma razão molar de 1:5 entre etilenoglicol e ácido cítrico. A mistura foi mantida em agitação por cerca de 30 minutos, sob aquecimento de 80 °C, a fim de promover a poliesterificação da resina.

A calcinação das resinas foi realizada utilizando uma taxa de aquecimento de 4 °C/min e patamar de 600 °C por 24h.

Os pós após calcinação foram analisados num difratômetro de raios X (Schimadzu - XRD-6000), com passo de 2°/min, variando 2θ de 20° até 80°.

Os pós foram compactados em formato de cilindro com 6 mm de diâmetro e 2 mm de altura, por prensagem uniaxial sob uma pressão de 690 MPa.

A sinterização convencional (cS) foi realizada em um forno Lindberg/Blue - BF51524C a 1300°C ou 1500°C por um tempo de 2 horas com taxa constante de aquecimento de 10°C/min. O processo de sinterização em microondas (μS) ocorreu em um forno doméstico modificado com potência de 1450W, com uma taxa de aquecimento de 400°C/min, durante 15 ou 30 minutos, à 1300°C.

As amostras cerâmicas tiveram sua densidade aparente, porosidade aparente

e a absorção de água determinadas via método de Archimedes. A microestrutura dos corpos cerâmicos foi caracterizada utilizando-se técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma de raios X do pó de zircônia calcinado por 24 horas à 600°C. A análise indica apenas a presença da fase cúbica da zircônia.

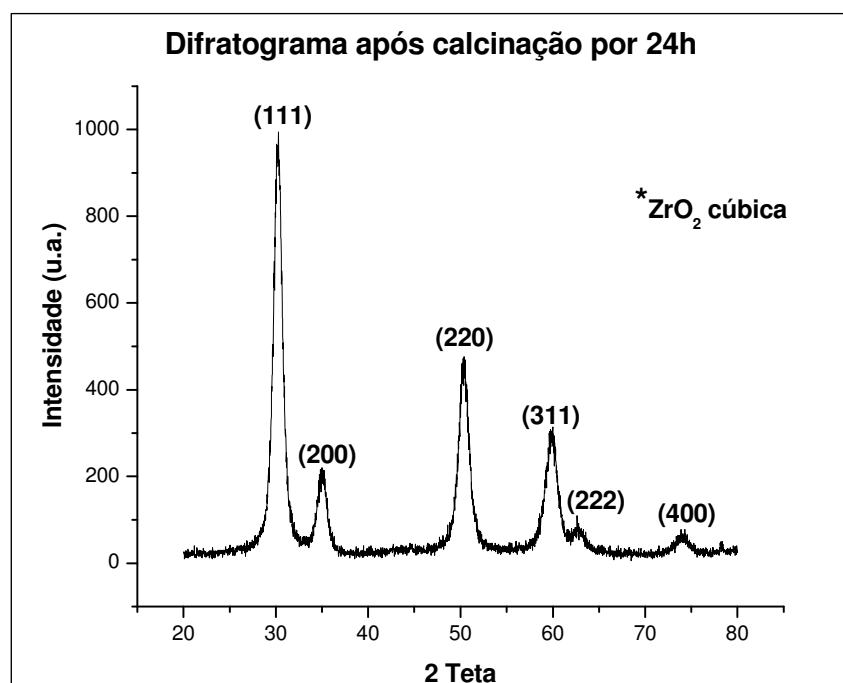


Figura 1. Difratograma de raios-X do pó de zircônia calcinada à 600°C durante 24h.

A partir desta análise, o tamanho do cristalito de zircônia no pó, calculado pelo método Scherrer foi de 7,54 nm.

A tabela 1 mostra os valores de densidade aparente (DA), porosidade aberta (PA) e absorção de água (AA) em função da temperatura e tempo de sinterização para as amostras analisadas. Pode ser notado que as cerâmicas μ S apresentaram os maiores valores de densidade em um tempo e temperatura menor do que no cS, indicando que o processo utilizando o aquecimento por microondas influencia diretamente os mecanismos de sinterização, como observados em estudos

anteriores(9,10). Apesar da maior densificação da amostra μ S, ela apresenta valores de PA e AA maiores do que para a cerâmica cS, o que pode estar relacionado com a predominância de mecanismos de crescimento de grãos por difusão atômica(11).

Tabela 1. Valores de densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água para cerâmicas de zircônia cS e μ S.

Tipo	Condição	DA (kg/m³)	PA (%)	AA (%)
cS	1300°C - 2h	3,096	50,0	16,0
cS	1500°C - 2h	5,235	5,3	1,0
μ S	1300°C – 15 min	3,266	43,4	13,3
μ S	1300°C – 30 min	5,953	11,5	1,9

As micrografias das cerâmicas apresentadas na figura 2 revelam as diferenças entre as microestruturas obtidas pelos diferentes processos de queima.

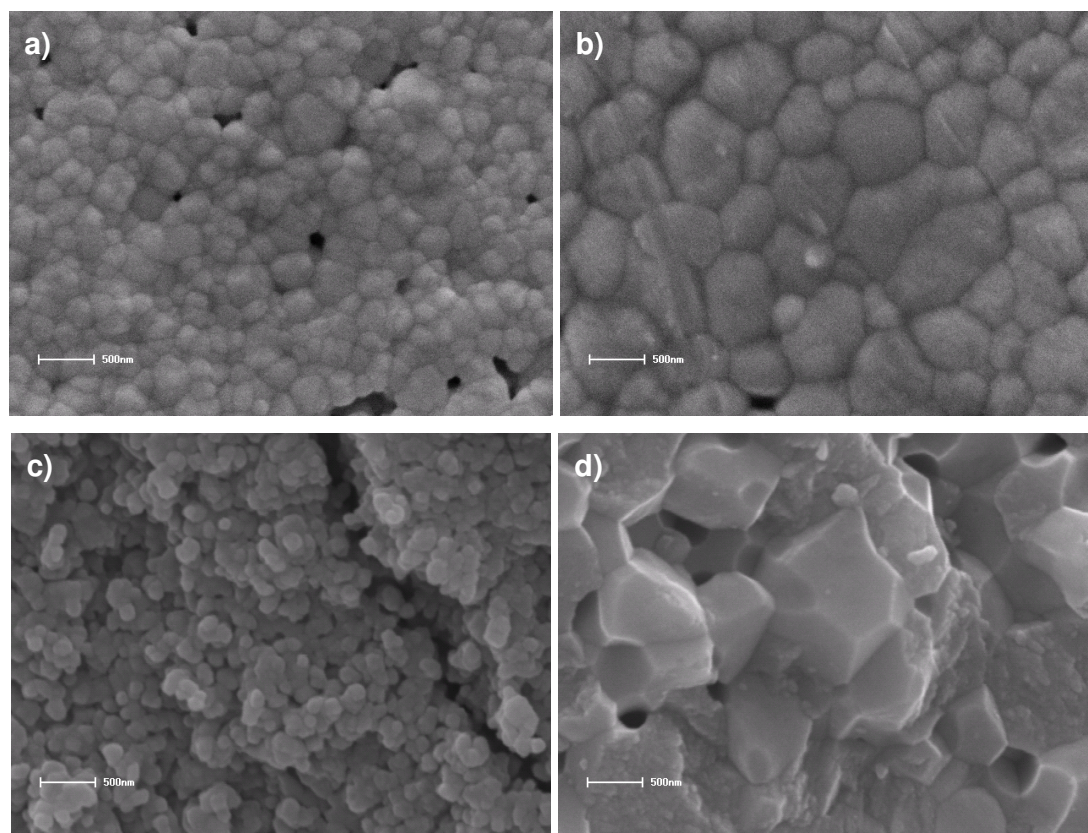


Figura 2. Micrografia as cerâmicas cS a) 1300°C – 2h, b) 1500°C – 2h e μ S c) 1300°C – 15min e d) 1300°C – 30min.

Pode ser observado que a cerâmica μ S na figura 2d apresenta um acentuado

crescimento de grãos em comparação com a apresentada na figura 2c, assim como em relação às cerâmicas cS. Esse fator pode ser relacionado com a presença de impurezas, neste caso a ítria, que responde a irradiação da microonda, promovendo o aquecimento da cerâmica, potencializando a difusão atômica(12). Outros autores(13) afirmam que a densificação (> 99% densidade teórica-DT) da zircônia parcialmente estabilizada ocorre em 120 min à 1550°C em forno convencional, porém, em forno de microondas essa densificação é obtida em apenas 15 minutos a essa temperatura.

Neste trabalho foram obtidas cerâmicas com densidade de ~96%DT com temperatura inferiores à normalmente utilizadas. Em estudos futuros serão sinterizadas cerâmicas visando a redução ou aumento no tempo e/ou temperatura de queima, avaliando o consumo de energia utilizado no processo.

CONCLUSÕES

A partir do uso do método de Pechini para a confecção do pó cerâmico foi possível obter um material de homogêneo com cristalitos reduzidos, conforme os valores calculados a partir do método Scherrer.

As amostras obtidas por microondas apresentaram valores altos de porosidade aparente e absorção de água, quando comparados com os valores obtidos para as cerâmicas obtidas pelo processo convencional. Esse fato pode estar associado ao crescimento de grãos por difusão atômica.

Com o processo de queima por microondas associado ao uso de pós nanométricos foi possível obter cerâmicas mais densas com tempo e temperatura muito menores do que aquelas confeccionadas em forno elétrico convencional, chegando a 96% da densidade teórica. Em trabalhos futuros serão avaliadas combinações de tempo e temperatura, buscando as melhores condições para a obtenção de cerâmicas totalmente densificadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STEVENS, R. ***Zirconia and Zirconia Ceramics***. Second Edition. Magnesium Elektron Ltd. 1986.
- 2 CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. ***Physical Ceramics: Principles***

for Ceramic Science and Engineering. New York: John Wiley and Sons, 1997.

3 SUBBARAO, E. C. **Zirconia - An overview In: Advances in Ceramics**, editado por A. H. Heuer e L. W. Hoops, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 1-22, 1981.

4 FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S. l.], 2006.

5 ZHANG, Y. et al. Sol-gel synthesis and electrical properties of $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{REO}_{1.5})_{0.15}$ (RE = Sc, Y) solid solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 219-224, 2002.

6 SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. Estudo da síntese de pós ultrafinos de zircônia estabilizada. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Blumenau, SC, 2006, **Anais...** São Paulo: ABC, 2006. p. 45.

7 SUTTON, W. H., Microwave processing of ceramic materials. **J. Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.68, p.376, 1989.

8 AGRAWAL, D.; CHENG, J.; PEELAMEDU, R.; ROY, R. Microwave processing of ceramics and metallic materials: developments at Penn State, Current Advances in Materials and Processes, v. 17, n.4, p. 670, 2004.

9 CHINELATTO, S. A.; SANSON, K. F., TEIXEIRA NETO, F., CHINELATTO, A. L.; GELFUSO, M. V.; THOMAZINI, D. Sinterização de alumina obtida por síntese química utilizando microondas, In: 17º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais, Foz do Iguaçu, Pr, 2006, **Anais...** São Paulo: ABC, 2006.

10 THOMAZINI, D.; TEIXEIRA NETO, Francisco; GELFUSO, M. V. Sinterização de Cerâmicas a base de PZT em Forno de Microondas. **Cerâmica**, v. 53, p. 309-313, 2007.

11 HAO, H.; XU, L.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; XIE, Z., Kinetics mechanism of microwave sintering in ceramic materials, Science in China Series E: Technological Sciences, n. 2, v. 52, p. 1 – 5, 2009.

12 UPADHYAYA, D. D.; GHOSH, A.; DEY, G. K.; PRASAD, R.; SUR, A. K., Microwave sintering of zirconia ceramics, **Journal of Materials Science**, n. 36, p. 4707 – 4710, 2001.

13 Fan X D; Xie Z P; Huang Y. Microwave sintering of Y, Ce-TZP ceramics. **J Ceram.**, n. 17, v. 4, p. 3-9, 1996.

STUDIES OF $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ CERAMICS PROPERTIES SINTERED IN CONVENTIONAL AND MICROWAVE OVEN

ABSTRACT

The ceramic materials processing with nano grain size has developed materials with new properties or improves some of its existing properties. To obtain ceramics with nano grain size, besides that to obtaining nanometric powders, a major goal is to keep the grains size after sintering. Contributing in this line of research, this study aimed to sinter zirconia-yttria powders through two processes: conventional and microwave sintering. Zirconia stabilized with yttria powders were obtained by chemical route based on Pechini method. Cylindrical samples were sintered between 1300 to 1500 °C between 10 and 40 minutes. The samples were characterized by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and apparent density. It was observed that the final microstructure is influenced by both methods of sintering as the curve of firing used.

Keywords: sintering, powder synthesis, zirconia, microwave.