

SINTERIZAÇÃO A LASER DE CERÂMICAS DE Y_2O_3 PURA E DOPADA

T. C. de Oliveira, R.S.Gonçalves, R.S. da Silva

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de física

tiagocordeirotc@yahoo.com.br

A Ytria (Y_2O_3) é um dos materiais mais promissores para aplicações refratárias e ópticas devido principalmente a sua alta resistência a corrosão, grande faixa de transmissão óptica e alto ponto de fusão. No entanto, devido ao seu alto ponto de fusão, a obtenção de corpos cerâmicos de Y_2O_3 com alta densidade requerem elevadas temperaturas e condições especiais de sinterização. Recentemente, tem sido proposto na literatura um novo método de sinterização no qual um laser de CO_2 , em modo contínuo, é empregado como a principal fonte de aquecimento durante a sinterização. A irradiação com luz laser produz aquecimentos superficiais a temperaturas elevadas em um intervalo de tempo de poucos segundos, possibilitando a obtenção de corpos cerâmicos densos à elevadas temperaturas, e com propriedades distintas daqueles sinterizados por métodos convencionais. Nesse trabalho, pós de Y_2O_3 puro e dopados com Mn, Ca e Zn foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e após calcinados a 600 °C/4h apresentaram fase cristalina única. Para a produção e caracterização das amostras utilizamos as técnicas de DTA/TG, DRX, Dilatometria, MEV e Radioluminescência. As cerâmicas sinterizadas apresentaram alta densidade relativa e forte dependência com o dopante utilizado, os quais aceleram o processo de densificação. Medidas de radioluminescência mostraram picos característicos da Y_2O_3 e dependência com o dopante usado.

Palavras-chave: Sinterização, laser de CO_2 , ytria, radioluminescência

INTRODUÇÃO

Cintiladores são materiais luminescentes que absorvem fótons de alta energia ou partículas e posteriormente emitem luz visível ^(1,2) Os cintiladores podem ser acoplados a fotodiodos ou fotomultiplicadoras para haver a conversão fotoelétrica, os quais geram como saída um sinal elétrico cuja amplitude é proporcional à energia da radiação incidente . O mecanismo de cintilação pode ser dividido em três etapas: Na primeira etapa a radiação ioniza

os átomos formando pares de elétron-buraco, seguido pela emissão de elétrons primários energéticos, elétrons Auger, espalhamentos inelásticos elétron-elétron e raios X secundários que podem produzir mais pares elétron-buraco. A segunda etapa é caracterizada quando a energia do sistema não é suficiente para causar mais ionizações, os elétrons e buracos começam a interagir com as vibrações da rede cristalina, fenômeno conhecido como relaxação elétron-fônon ou termalização, os pares elétron-buraco podem ser capturados por impurezas ou transmitir energia para os centros luminescentes através das recombinações. Na terceira etapa a espécie luminescente excitada retorna ao estado fundamental envolvendo processos não-radioativos e/ou emissão de fótons^(2,3,4,5).

Os cintiladores óxidos caracterizam-se pela sua alta estabilidade térmica, química e à radiação. Alguns compostos simples como o BeO, ZnO, Y₂O₃ e Sc₂O₃ foram propostos como cintiladores rápidos. Uma das desvantagens do uso destes compostos reside no fato de apenas serem produzidos em pequenos cristais⁽⁴⁾. Quando comparada com os monocristais, as cerâmicas apresentam menor custo e maior facilidade de produção, além da possibilidade de serem produzidas em formatos predefinidos⁽⁶⁾, por isso é de grande relevância a produção e o estudo da emissão luminescente de cerâmicas cintiladoras.

O Y₂O₃ possui estrutura cristalina cúbica com parâmetro de rede de 10,604 Å. A célula unitária contém dois sítios não equivalentes de cátions, Y1 no sítio 8a e Y2 no sítio 24d, e um único tipo de O no sítio 48e. O óxido de ítrio é um material que tem atualmente grande destaque em aplicações tecnológicas devido a evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos e também às suas características físico químicas tais como: elevado índice de refração (~ 1,9), alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza, elevado ponto de fusão (2400 °C), alta resistência a corrosão, estabilidade térmica, transparência do violeta até o infravermelho, alta densidade (5,04 g/cm³) e alto número atômico efetivo (36,7), estas duas últimas características são requeridas em cintiladores de raios X para que se aumente o número de interações dos fótons de alta energia com o material. É um material muito usado como matriz laser ao ser dopado com íons de terras

raras e além disso atua como dopante para várias cerâmicas, como por exemplo nitrato de silício.^(7,8,9,10,11)

Tanto na aplicação como matriz laser quanto para cintiladores é requerido alta transparência óptica, e em geral cerâmicas não são utilizadas nessas aplicações devido a sua opacidade, dessa forma, vários métodos distintos tem sido empregados na sinterização da ítria⁽¹²⁾. Para a obtenção de Y_2O_3 transparente, as temperaturas de sinterização utilizadas chegam a 2000°C sem aplicação de pressão, ou por longos períodos ou 1500°C sob altas pressões, com a adição de alguns aditivos como ThO_2 , La_2O_3 , HfO_2 e LiF , para favorecer a densificação⁽¹³⁾. Adicionalmente, Kodo e colaboradores⁽¹⁴⁾ verificaram que a temperatura de sinterização requerida para a densificação completa das amostras de Y_2O_3 foi reduzida entre a 100-400°C quando dopadas a 1 mol% com os seguintes cátions divalentes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} e Zn^{2+} .

No presente trabalho usamos a técnica de sinterização a laser para a produção de corpos cerâmicos de Y_2O_3 puro e dopado com cálcio, manganês e zinco. No processo de sinterização a laser de corpos cerâmicos, um laser de CO_2 , em modo contínuo, é empregado como a principal fonte de aquecimento durante a sinterização. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000°C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão⁽¹⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos pós de Y_2O_3 utilizamos o método Pechini, também conhecido como o método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados para a obtenção de Y_2O_3 estão listados na Tabela 1. Inicialmente dissolvemos o ácido cítrico (AC) em água destilada na concentração 0.6 g/ml. Após a completa homogeneização, foi adicionado o precursor do íon metálico na razão molar, ácido cítrico: íon metálico = 3:1, e a solução mantida a uma temperatura constante em torno de 70°C. Após a homogeneização da solução, o etilenoglicol (EG) foi adicionado na razão em massa 3:2 (AC:EG), e a

temperatura então foi elevada pra 120°C aproximadamente. Todas as etapas foram mantidas sob agitação constante. Para a produção dos pós, a solução foi calcinada a 600°C por 4 horas seguindo uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Tabela 1: Precursores utilizados para a produção dos pós de Y₂O₃.

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	Vetec
Nitrato de Ítrio	Y(NO ₃) ₃	99,99%	Vetec
Etilenoglicol	HOCH ₃ CH ₂ OH	99%	Synth
Nitrato de Manganês	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	99%	Merck
Nitrato de Cálcio	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	99%	Synth
Nitrato de Zinco	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	99%	Shynth

As medidas de Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) foram realizada simultaneamente (Nerzsch STA 409) no intervalo de temperatura de 25°C a 1300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar sintético (O₂/N₂ –1/4), e utilizando a alumina como material de referencia. As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Rigaku RINT 2000/PC usando a radiação *kα* do Cu no intervalo 2θ de 20° a 80° em modo de varredura contínua ao passo de 2° por minuto.

O procedimento experimental para a sinterização a laser consistiu em manter o feixe laser fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. O feixe de luz laser, que sai da fonte, foi refletido por uma série de espelhos e expandido por uma lente bi-convexa de ZnSe. No sistema montado, a amostra é posicionada além do ponto focal da lente, de modo que seja possível controlar o diâmetro do feixe laser incidente sobre a amostra. A distância entre a lente e a amostra foi fixada em 15 cm. Na Figura 1 é ilustrado um esquema do aparato montado para o processo de sinterização a laser.

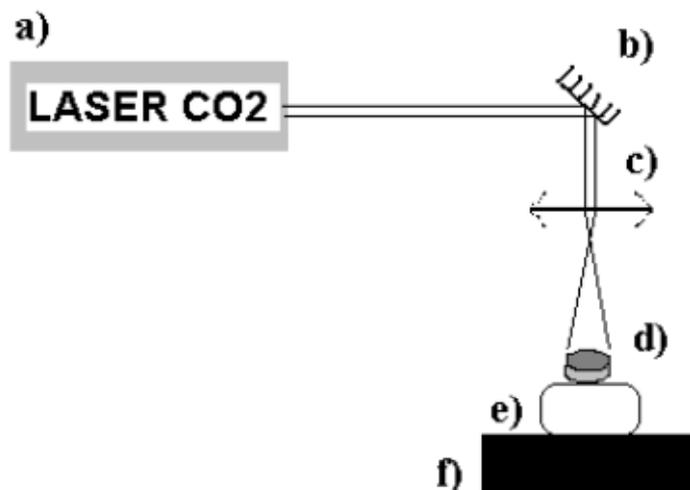


Figura 1: Esquema do aparato experimental para sinterização via radiação laser. a) Fonte da radiação laser, b) espelho, c) lente de ZnSe, d) amostra, e) base feita do mesmo material a ser sinterizado, f) forno mantido a 300 °C.

Para as medidas de radioluminescência (RL), as amostras cerâmicas foram excitadas com uma fonte de raios X (difratômetro Rigaku RINT 2000/PC) e a luminescência foi coletada utilizando um espectrômetro Ocean Optics HR2000 no intervalo de 200nm a 1000nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentamos as curvas de DTA/TG da solução precursora do Y_2O_3 após secagem a 100°C/24h. Claramente são observados 4 picos na curva de DTA, associados a 2 processos principais de perda de massa (curva de TG). O primeiro pico endotérmico é associado à reações de condensação e desidratação da solução, seguido por dois pequenos picos exotérmicos relacionados a reações de combustão e eliminação dos componentes orgânicos. O quarto pico, mais intenso, situado em torno de 500 °C e acompanhado por uma perda de massa de ~25%, pode ser associado a reações de combustão e subsequente formação da fase cristalina. Após essa temperatura, nenhum outro evento térmico foi observado. Este resultado nos permitiu estimar a temperatura de calcinação em torno de 600°C.

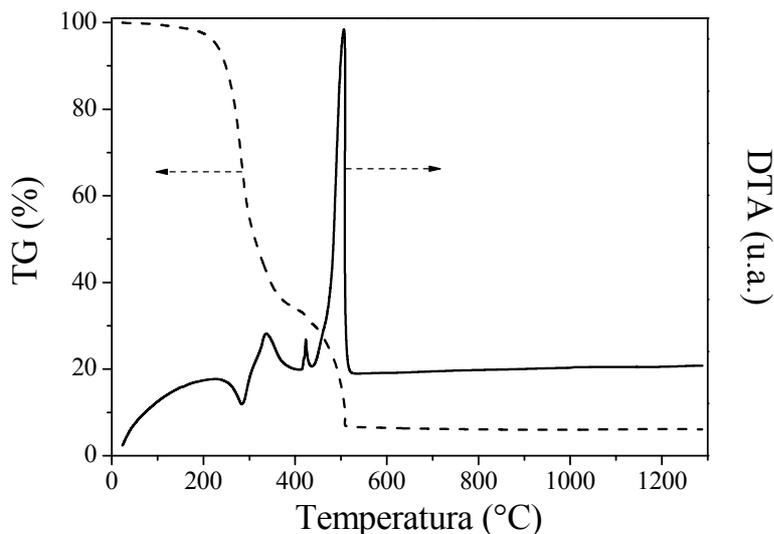
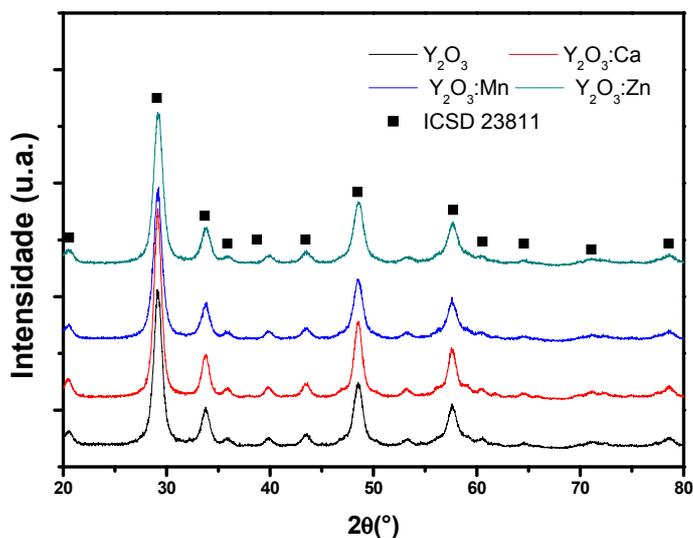
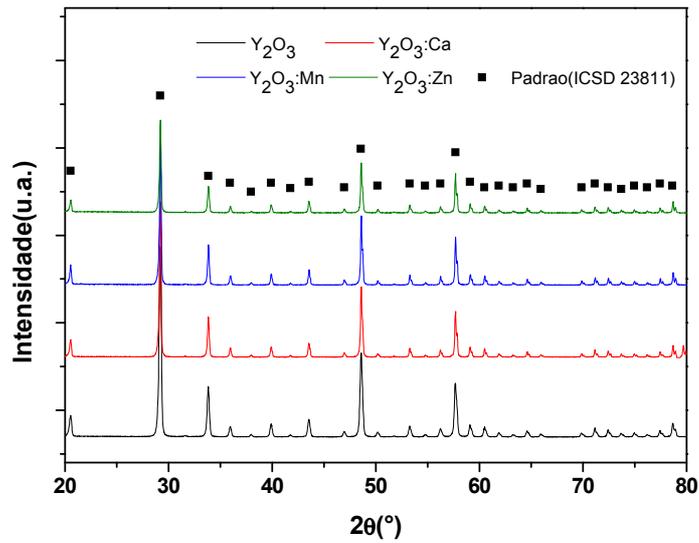


Figura 2: curvas de DTA/TG da solução precursora do Y₂O₃ após secagem a 100°C/24h

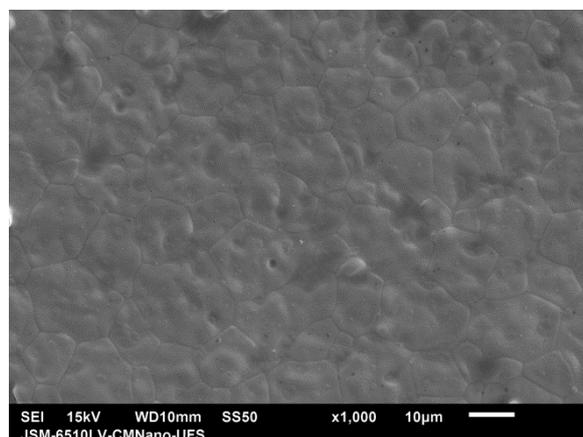
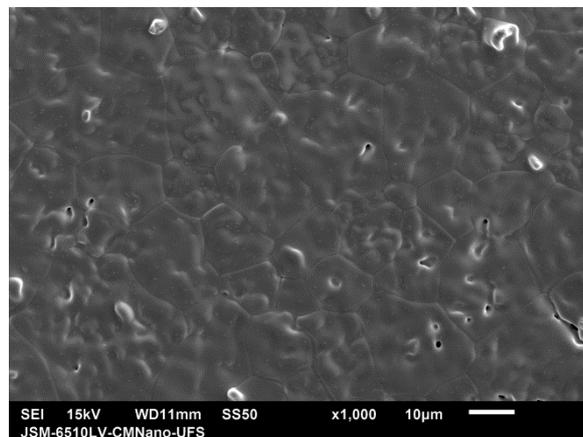
Nas Figuras 3a e 3b são apresentados os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 600°C/4h (Fig. 3a), e das cerâmicas sinterizadas (Fig. 3b) com o laser numa potência nominal de 75W, das amostras de Y₂O₃ pura e dopadas com 1mol% de cálcio, zinco ou manganês. Em todas as amostras estudadas observamos somente a presença da fase Y₂O₃, indexada de acordo com o banco de dados ICSD, ficha cristalográfica n° 23811. Por meio da relação de scherrer foi possível estimar o tamanho de cristalito dos pós calcinados em aproximadamente 16 nm.

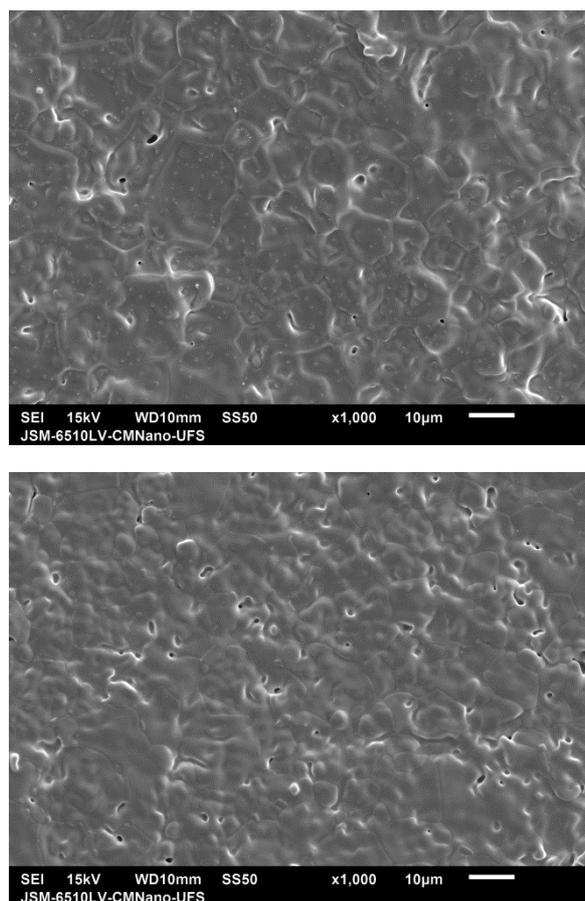




Figuras 3a e 3b: 3a) Difratoograma de raios X para os pós calcinados a 600°C por 4 horas. 3b) Difratoograma de raios X das cerâmicas sinterizadas no laser

Nas figuras 4a, 4b, 4c e 4d são apresentadas as imagens de MEV obtidas na região central das amostras de Y₂O₃, Y₂O₃:Ca, Y₂O₃:Mn e Y₂O₃:Zn.





Figuras 4a, 4b, 4c e 4d: Imagens de MEV das cerâmicas de Y_2O_3 , $Y_2O_3:Ca$, $Y_2O_3:Mn$ e $Y_2O_3:Zn$, respectivamente, sinterizadas numa potência de 75 W

As amostras cerâmicas de Y_2O_3 , $Y_2O_3:Ca$, $Y_2O_3:Mn$ e $Y_2O_3:Zn$ apresentaram densidades relativas de 88%, 97%, 96% e 90%. Pelas imagens podemos perceber que a sinterização a laser provoca efeitos abrasivos.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de emissão radioluminescente das cerâmicas sinterizadas a laser nas diversas composições estudadas. As amostras pura e dopada com Ca apresentaram intensidade RL semelhantes, enquanto que a dopagem com zinco apresenta um aumento de cerca de 1,7 vezes (área sob a curva). A dopagem com Zn propicia um aumento da intensidade RL, como observado em nossos resultados. Já a amostra dopada com manganês não apresentou nenhuma emissão radioluminescente, os motivos não foram objeto deste trabalho e serão discutidos em trabalhos futuros.

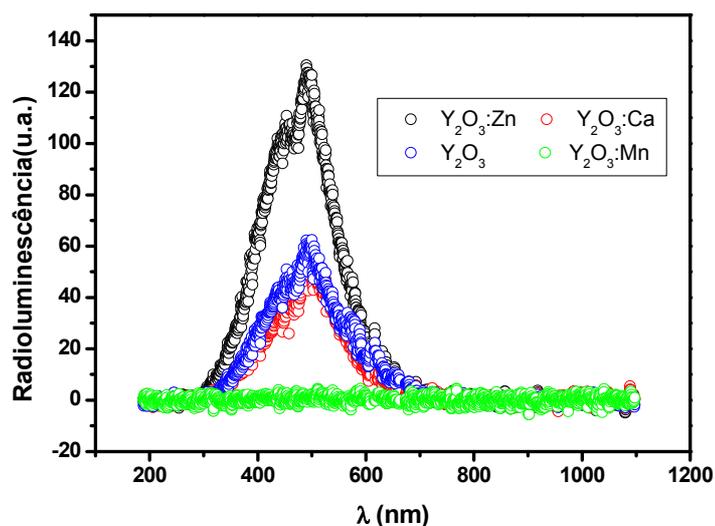


Figura 5: Medidas de radioluminescência das amostras pura e dopadas, excitadas por raios X

CONCLUSÕES

Conseguimos satisfatoriamente sintetizar pós de óxido de ítrio puro e dopado com fase única, percebeu-se que a rota de sinterização a laser é promissora e mais eficiente quando comparada sinterização em fornos que não atingem altas temperaturas e sem vácuo; e que a amostra dopada com o íon Zn^{2+} apresentou um bom resultado tanto na densificação quanto na intensidade da emissão radioluminescente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento Capes, Cnpq e Fapitec

REFERÊNCIAS

- 1- GRESKOVICH,C.; DUCLOS,S. Ceramics Scintillators. Annu. Rev. Mater. Sci., v.27, p.69-88, 1997.
- 2- WEBER, M.J. Scintillation: mechanisms and new crystals. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, V. 527, p.9-14, 2004.
- 3- CEBIM, M.A., Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.2005, 265p. Tese (Doutorado em química) – Unesp, São Paulo.

- 4- ROCHA, J.G.V. Microdetectores de Silício baseados em cintiladores para radiografia digital, 193p. Tese (Doutorado em eletrônica digital) – Universidade do Minho, Guimarães – Portugal.
- 5- DERENZO, S.E.; WEBER, M.J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M.K. The quest for the inorganic scintillator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, V.505, p.11-117, 2003.
- 6- MACÊDO, Z.S., Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. 2003, 219p. Tese (Doutorado em Física) –USP, São Carlos - SP.
- 7- MONTES. P.J.R, Produção de Filmes finos e Cerâmicas de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ para aplicação em Cintiladores ou Dosímetros de Radiação.2004, 126p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE
- 8- Xu, Y., N., Gu, Z., Ching W. Y. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. Physical Review B, V. 56 , p.14993-15000, 1997.
- 9- Eilers, H. Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria. Journal of the European Ceramic Society, V. 27, p. 4711–4717, 2007.
- 10-YOSHIDA, H et.al. Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Yttria Ceramics with Ultrafine Grain Size. J. Am. Ceram. Soc., V.94, p.3301–3307, 2011.
- 11- MA, S.; HARMER, M. P. Near-Intrinsic Grain-Boundary Mobility in Dense Yttria. J. Am. Ceram. Soc., V.94, p. 651-655, 2011.
- 12-FUKABORI, A. et al. Optical and scintillation characteristics of Y_2O_3 transparent ceramic. Journal of applied physics, V.107, p.501-507, 2010.
- 13- KODO, M. et al. Doping effect of divalent cations on sintering of polycrystalline yttria. Journal of the European Ceramic Society , V.30, p.2741–2747, 2010
- 14-WEN, L. et al. Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics. Optical Materials V. 29, p. 239–245, 2006.
- 15-SILVA, R.S. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$).2006,185p. Tese (Doutorado em Física) –USP, São Carlos - SP.

Laser sintering of ceramics of Y₂O₃ pure e doped

The Ytria (Y₂O₃) is one of the most promising materials for refractory and optical applications due mainly to its high corrosion resistance, wide range of optical transmission and high melting point. However, due to its high melting point, ceramic bodies to obtain high density Y₂O₃ high temperatures and require special sintering. Recently it has been proposed in the literature a new method of sintering in which a CO₂ laser, in continuous mode, is employed as the primary source of heat during sintering. Irradiation with laser light produces heating surface at elevated temperatures in a time interval of a few seconds, allowing to obtain dense ceramic bodies at elevated temperatures and with different properties from those sintered by conventional methods. In this paper, Y₂O₃ powders of pure and doped with Mn, Ca and Zn were synthesized by the polymeric precursors and after calcination at 600 ° C/4h showed single phase. For the production and characterization of the samples used techniques DTA / TG, XRD Dilatometry, SEM and Radioluminescence. The sintered ceramics had a high relative density and strong dependence on the dopant used, which accelerate the densification process. Measures Radioluminescence showed characteristic peaks of Y₂O₃ and dependence on the dopant used.

Keywords: Sintering, CO₂ laser, ytria, Radioluminescence