

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SINTERIZAÇÃO NA DUREZA DE Y-TZP POR MEIO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A. M. Mendes<sup>1</sup>, F. V. Motta<sup>1,2</sup>, C. A. Paskocimas<sup>1,2</sup>, W. Acchar<sup>1,3</sup>, M. R. D. Bomio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM,

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, <sup>3</sup>Departamento de Física.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho, C.P.

1524, Natal, RN 59078-900

armandomonte@gmail.com

### RESUMO

*A zircônia tetragonal policristalina (TZP) é um material cerâmico que se destaca em aplicações mecânicas. As dimensões dos grãos do material sinterizado afetam suas propriedades e dependem principalmente de seus parâmetros de processamento. Utilizando-se um planejamento estatístico é possível obter respostas para uma variável dependente, baseadas em uma variação simultânea de parâmetros, apresentando informações mais completas sobre o sistema estudado. O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento do tamanho médio de grão e dureza do material variando-se simultaneamente a temperatura e tempo de sinterização (respectivamente, 1309 – 1591°C e 2h22min – 13h38min). As amostras foram sinterizadas e caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG). O tamanho de grão máximo foi observado na amostra sinterizada a 1550°C/12h (0,749µm). Porém, a dureza máxima foi observada na amostra sinterizada a 1450°C/13h38min (13,71GPa). Todas as amostras apresentaram apenas fase tetragonal identificada por DRX após sinterização.*

Palavras-chave: zircônia, planejamento experimental, sinterização, dureza.

## INTRODUÇÃO

Dentre os materiais cerâmicos para aplicação mecânica/estrutural, a zircônia tetragonal policristalina destaca-se devido à sua elevada tenacidade à fratura e dureza <sup>(1,2)</sup>. O 3Y-TZP é um material composto por zircônia ( $ZrO_2$ ) dopada com 3%mol de ítria ( $Y_2O_3$ ), proporcionando estabilização da fase tetragonal <sup>(3)</sup>. Esta fase está sujeita a transformação martensítica para fase monoclinica na presença de um campo de tensão gerado por uma trinca, em que o aumento de volume associado gera uma tensão compressiva ao redor da trinca, parando sua propagação e conseqüentemente melhorando as propriedades mecânicas do material <sup>(4,5)</sup>.

Parâmetros de processamento como temperatura e tempo de sinterização determinam a microestrutura final do material, definindo densidade, tamanho de grão e composição em termos de fases <sup>(6)</sup>. O crescimento do grão é uma forma de redução da energia de superfície, introduzida no material durante a sinterização <sup>(7)</sup>. Longos tempos e altas temperaturas, por exemplo, resultam no crescimento dos grãos <sup>(6)</sup>. A sinterização pode ocorrer mesmo a baixas condições como 1300°C/2h <sup>(8)</sup>. Porém baixas temperaturas como esta normalmente estão associadas à presença de relativa quantidade de poros <sup>(9)</sup>. A fração de poros presentes é fator determinante na resistência mecânica do material cerâmico, de tal forma que quanto maior esta fração, menor a dureza do material <sup>(10)</sup>.

Quanto maior o tamanho médio dos grãos, maior a propensão do material sofrer transformações tetragonal-monoclinica em sua estrutura, aumentando assim sua resistência mecânica. Porém, há um tamanho limite que está associado à máxima dureza a partir do qual seu aumento resulta no decaimento desta propriedade <sup>(11)</sup>.

Planejamentos experimentais podem ser utilizados em análises detalhadas de processos e consistem em gerar matematicamente matrizes experimentais para se analisar certo número de variáveis em um número certo de níveis <sup>(12)</sup>. O planejamento completo com pontos axiais é um tipo de planejamento experimental ideal para se estudar sistemas multivariáveis, economizando-se tempo e material de pesquisa <sup>(13)</sup>. Os dados fornecidos por esse método possibilitam a criação de um modelo de superfície de resposta de segunda ordem.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado na confecção das pastilhas foi a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3%mol de ítria (TZ-3Y, Tosoh). O pó foi compactado uniaxialmente em prensa Schulz. A pressão de compactação de 390MPa foi mantida constante para todas as amostras. A sinterização foi realizada em forno convencional com atmosfera não controlada (EDG F1600-Sinter-10P). O valor da rampa de aquecimento foi mantido constante e igual a 2°C/min para todas as pastilhas. Faixas de temperatura e tempo de sinterização de 1309°C – 1591°C e 2h22min – 13h38min, respectivamente, foram selecionados.

Um planejamento fatorial completo com pontos axiais foi realizado no programa Statistica, utilizando-se as duas variáveis de sinterização e dois níveis para cada. Todas as combinações geradas no planejamento são mostradas na Tabela 1. Para cada combinação, foram confeccionadas três pastilhas. Superfícies foram plotadas para ambas as respostas e sobrepostas de tal forma que possibilitou visualizar a relação entre tamanho médio de grão e dureza do material em função dos parâmetros de sinterização.

Tabela 1 – Combinações de parâmetros utilizadas na sinterização das pastilhas.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)
A	1309	8
B	1350	4
C	1350	12
D	1450	2,37
E	1450	8
F	1450	8
G	1450	8
H	1450	13,22
I	1550	4
J	1550	12
K	1591	8

O planejamento foi realizado para duas respostas diferentes, tamanho médio de grão e microdureza Vickers. O primeiro analisado a partir de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo – MEV-FEG (Supra Zeiss), tal que quatro imagens aleatórias foram capturadas para cada amostra. Cerca de duzentos grãos de cada amostra foram mensurados com o auxílio do programa Quartz PCI. A microdureza foi mensurada com um microdurômetro (Pantec HVS 1000) de acordo com a norma ASTM C1327-03<sup>(14)</sup>. Foram realizadas 10 indentações utilizando-se uma carga de 0,5kgf durante 15s.

O pó como recebido e as pastilhas sinterizadas tiveram suas fases identificadas por intermédio da técnica de difração de raios X (DRX) em difratômetro de raios X (Shimadzu XRD 7000) com varredura entre 20° e 80°, com passo de 0,02° e varredura de 5°/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas do pó comercial como recebido (CR) e das amostras sinterizadas. No pó como recebido foram identificadas fases monoclinica (ficha JCPDS 37-1484) e tetragonal (ficha JCPDS 50-1089). As amostras sinterizadas tiveram apenas fase tetragonal estabilizada após a sinterização, como esperado para as condições utilizadas<sup>(15,16)</sup>.

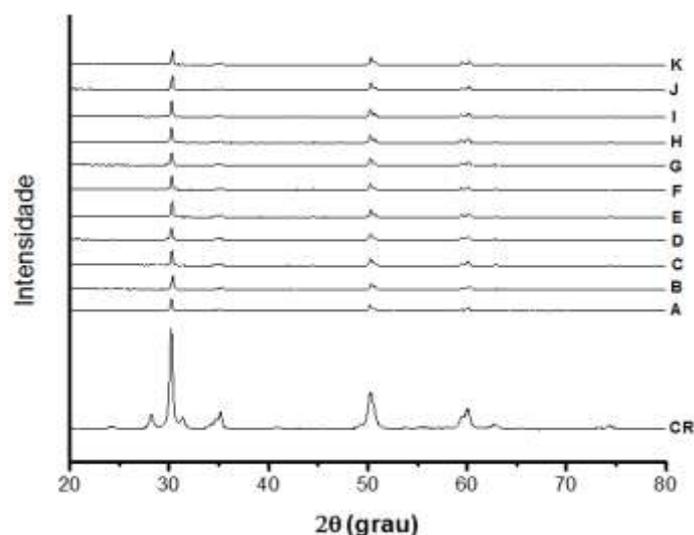


Figura 1: Difratogramas das amostras sinterizadas e do pó como recebido (CR).

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos da microdureza e tamanho médio de grão das amostras sinterizadas nas condições indicadas na Tabela 1.

Tabela 2 – Valores médios e respectivos desvios padrão de microdureza e tamanho médio de grão das pastilhas sinterizadas.

Amostra	Microdureza		Tamanho Médio de Grão	
	Média	D.P.	Média	D.P.
	(GPa)	(GPa)	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
A	5,45	0,12	0,194	0,075
B	6,05	0,22	0,216	0,053
C	7,49	0,42	0,228	0,057
D	11,30	0,18	0,276	0,159
E	12,97	0,42	0,310	0,091
F	13,27	0,36	0,384	0,106
G	13,06	0,41	0,427	0,096
H	13,71	0,32	0,454	0,086
I	13,26	0,30	0,547	0,142
J	12,52	0,16	0,749	0,194
K	13,24	0,12	0,542	0,044

Pode-se observar que o maior tamanho médio de grão foi obtido a 1550°C/12h (amostra J). Grandes valores também foram observados a 1550°C/4h e 1591°C/8h (amostras I e K, respectivamente). Observa-se também o crescimento do grão proporcionalmente ao aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Muitos autores relatam tal comportamento, obtendo maiores tamanhos de grão para parâmetros de sinterização mais intensos <sup>(1, 6, 17, 18)</sup>.

A maior dureza foi observada na condição de 1450°C/13h38min (amostra H), porém estas condições de processamento não correspondem ao maior tamanho de grão. Muitos trabalhos apontam a não-linearidade da dureza de Y-TZP e a existência de um tamanho médio de grão crítico <sup>(11, 19, 20)</sup>. Os dados da Tabela II apontam valores de temperatura e tempo associados ao tamanho crítico (máxima dureza) em torno de 1450°C e 13h38min (amostra H).

As micrografias da Fig. 2 mostram a evolução da microestrutura do Y-TZP com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização.

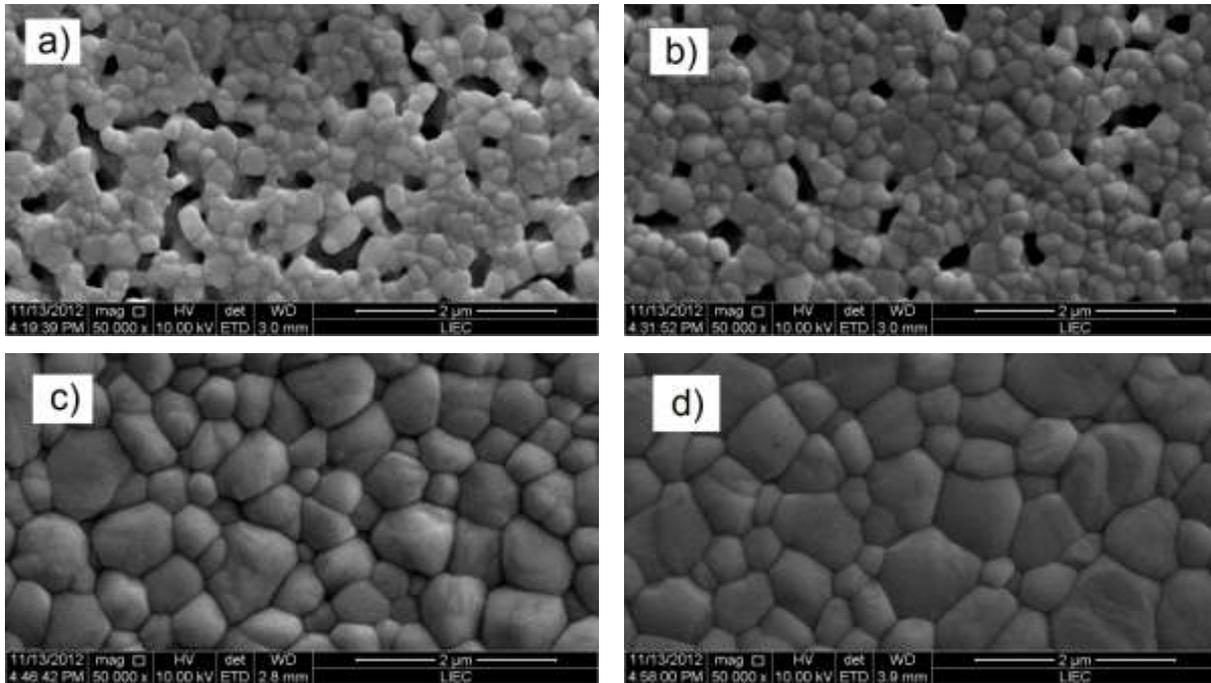


Figura 2: Micrografias de MEV-FEG de uma amostra sinterizada a (a) 1350°C/4h; (b) 1350°C/12h; (c) 1550°C/4h; (d) 1550°C/12h.

A amostra sinterizada a 1350°C/4h (Fig. 2a) apresentou elevada porosidade, bem como a amostra sinterizada à mesma temperatura por 12h (Fig. 2b) que exibiu diminuição da quantidade de poros e um ligeiro aumento do tamanho médio de grão de 0,2158µm para 0,2284µm. Isso explica os baixos valores para a microdureza de 6,05GPa e 7,49GPa, respectivamente, em relação às demais amostras.

Na amostra sinterizada a 1550°C/4h (Fig. 2c) não se observa a presença de poros, mas é perceptível o crescimento do grão (0,5465µm), bem como na amostra sinterizada a 1550°C/12h que apresenta tamanho médio de grão ainda maior (0,7489µm).

Comparando-se a Fig. 2a com a Fig. 2c, ambas sinterizadas por 4h, nota-se a influência do aumento da temperatura (de 1350°C para 1550°C) no crescimento do grão. De maneira análoga, comparando-se a Fig. 2c com a Fig. 2d, ambas sinterizadas a 1550°C, percebe-se a influência do aumento do tempo de sinterização (de 4h para 12h) também no crescimento do grão.

Com base na Tabela 2, foi ajustado um modelo para cada resposta. As superfícies para tamanho médio de grão e microdureza (Fig. 3a e Fig. 3b, respectivamente), criadas a partir dos dados obtidos nos onze experimentos, mostram o comportamento dessas propriedades em função da temperatura e do tempo de sinterização. O modelo prediz um valor de dureza máximo de 15,05GPa para condições de sinterização de 1520°C/8h30min, bem como o crescimento linear do tamanho de grão com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização.

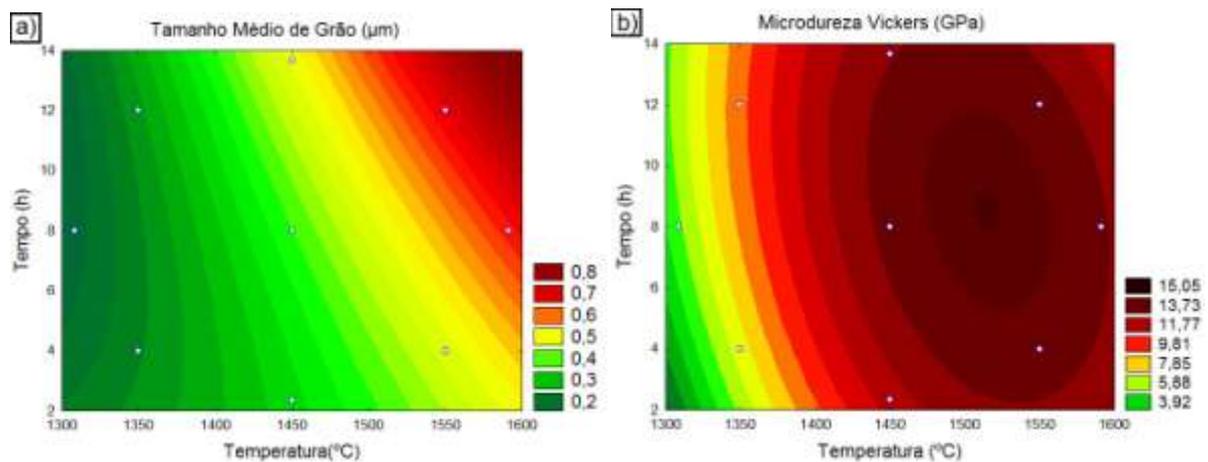


Figura 3: Superfícies de resposta para: (a) tamanho médio de grão; (b) microdureza.

## CONCLUSÕES

A amostra sinterizada a 1550°C/12h apresentou maior tamanho médio de grão, já aquela sinterizada a 1450°C/13h38min apresentou maior dureza. Amostras sinterizadas a baixas temperaturas apresentaram considerável porosidade e baixa dureza. O aumento da temperatura e do tempo de sinterização resultou em um crescimento diretamente proporcional do grão. A máxima dureza do material sugerida pelo planejamento é de 15,05GPa quando sinterizado a 1520°C/8h30min. O material, que antes possuía certa fração de fase monoclinica, apresentou estabilização da fase tetragonal após sinterizado nas condições supracitadas.

## REFERÊNCIAS

- (1) Mehdi, M.; Simchi, A.; Golestani-Fard, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. *Eur. Ceram. Soc.*, v. 28, p. 2933-2939, 2008.
- (2) Sharifi, S; Stack, M. M.; Stephen, L.; Wang-Long Li; Moo-Chin Wang. Micro-abrasion of Y-TZP in tea. *Wear*, v. 297, p. 713-721, 2013.
- (3) Sun, Y.; Zhang, Y.; Guo, J. Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition. *Cer. Inter.* v. 29, p. 229-232, 2003.
- (4) Nawa, M.; Yamada, K.; Kurizoe, N. J. Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/alumina nanocomposite. *Eur. Ceram. Soc.* v.33, p.521-529, 2013.
- (5) Casellas, D.; Cumbreira, F. L.; Sánchez-Bajo, F.; Forsling, W.; Llanes, L.; Anglada, M. J. On transformation toughening of Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures. *Eur. Ceram. Soc.* v.21, p.765-777, 2001.
- (6) Hallmann, L.; Ulmer, P.; Reusser, E.; Louvel, M.; Hammerle, C. H. F. J. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. *Eur. Ceram. Soc.* v.32, p.4091-4104, 2012.
- (7) Carter, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials – Science and Engineering*. New York: Springer, 2007.
- (8) Oliveira, V. L. S. P. Efeito da adição de fase vítrea no comportamento mecânico da zircônia. 2008, 194p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- (9) Perko, S.; Dakskobler, A.; Kosmac, T. J. The densification and strength of porous Y-TZP materials with a bimodal particle size distribution for dental applications. *Eur. Ceram. Soc.* v.32, p.2633-2639, 2012.
- (10) Yoshimura, H. N.; Molisani, A. L.; Siqueira, G. R.; Camargo, A. C.; Narita, N. E.; Cesar, P. F.; Goldenstein, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica* v.51, p.239-251, 2005.
- (11) Trunec, M. EFFECT OF GRAIN SIZE ON MECHANICAL PROPERTIES OF 3Y-TZP CERAMICS. *Ceramics – Silikáty.* v.34, p.165-171, 2008.

- (12) Chen, J. M.; Tsai, C. L.; Yao, Y.; Sheu, S. P.; Shih, H. C. Experimental design method applied to Li /LiCoO<sub>2</sub> rechargeable cells. *Mat. Chem. and Phys.* v.51, p.190-194, 1997.
- (13) Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Yu, J. Central composite experimental design applied to the catalytic aromatization of isophorone to 3,5-xyleneol. *Chem. Intel. Lab. Syst.* v.89, p.45-50, 2007.
- (14) ASTM Standard C1327 – 08, *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics* (2008).
- (15) Kawai, Y.; Uo, M.; Wang, Y.; Kono, S.; Ohnuki, S.; Watari, F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. *Dental Mat. Journal* v.30, p.286-292, 2011.
- (16) Muñoz-Tabares, J. A.; Jiménez-Piqué, Reyes-Gasga, E. J.; Anglada, M. Microstructural changes in ground 3Y-TZP and their effect on mechanical properties. *Acta Materialia* v.59, p.6670-6683, 2011.
- (17) Sagel- Ransijn, C. D.; Winnubst, A. J. A.; Burggraaf, A. J.; Verweij, H. J. Grain Growth in Ultrafine-Grained Y-TZP Ceramics. *Eur. Ceram. Soc.* v.17, p.1133-1141, 1997.
- (18) Li, J.; Tang, Z.; Zhang, Z.; Luo, S. Study of factors influencing the microstructure and phase content of ultrafine Y-TZP. *Mat. Sci. and Eng.* v.B99, p.321-324, 2003.
- (19) Motohashi, Y.; Sekigami, T.; Sugeno, N. Variation in some mechanical properties of Y-TZP caused by superplastic compressive deformation. *J. Mat. Proc. Tech.* v.68, p.229-235, 1997.
- (20) He, Y. J.; Winnubst, A. J. A.; Sagel-Ransijn, C. D.; Burggraaf, A. J.; Verweij, H. Enhanced Mechanical Properties by Grain Boundary Strengthening in Ultra-Fine-Grained TZP Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.16, p.601-612, 1996.

## **STUDY OF THE INFLUENCE OF SINTERING VARIABLES ON Y-TZP USING EXPERIMENTAL DESIGN**

### **ABSTRACT**

*The tetragonal zirconia polycrystal (TZP) is a ceramic material that excels in mechanical applications. The grain size of the sintered material affects its properties and mainly depends on processing parameters. Using an experimental design it is possible to obtain answers to a dependent variable, based on a simultaneous variation of parameters, presenting more complete information about the studied system. The objective of this study was to analyze the behavior of the average grain size and hardness of the material by varying both the temperature and sintering time (respectively, 1309 – 1591°C and 2h22min – 13h38min). The samples were sintered and characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM). The maximum grain size was observed in the sample sintered at 1550°C/12h (0.749µm). However, the maximum hardness was observed in the sample sintered at 1450°C/13h38min (13.71GPa). All samples showed only the tetragonal phase identified by XRD after sintering.*

Keywords: zirconia, factorial design, sintering, hardness.