COMPACTAÇÃO DE PÓS DE $ZrO_2(Y_2O_3)$ COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA E SEUS EFEITOS NA SINTERIZAÇÃO

C. A. A. da Silva[1], L. C. L. de Assis[1], R. O. Magnago[1,2], A. A. Palmeira[1,2], G. R. L. Villanova[1], C. Santos[1,2]

[1] *UERJ - FAT - Rodovia Presidente Dutra, km 298, Pólo Industrial, Resende-RJ, CEP: 27.537-000*
[2] *UniFOA – Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325, Três Poços, Volta Redonda – RJ, CEP: 27240-560*

claudinei@pesquisador.cnpq.br

RESUMO

Neste trabalho, a compactação de diferentes pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ é investigada relacionando o tamanho de partícula, pressão de compactação e uso de ligantes com a densidade relativa a verde dos compactos. Pós de ZrO_2 estabilizado com 3%mol de Y_2O_3 com tamanho médio de partículas de 0,15 e 0,7 µm, ambos com presença de ligante e 0,15 µm sem adição de ligante, foram compactados uniaxialmente, com pressões de 30 a 115MPa. Densidade a verde entre 40% e 50% foram obtidas. Os resultados indicam que pós de menor tamanho médio densificam acima de 1400^0C, enquanto pós de maiores tamanhos somente atingem densificação completa acima de 1500^0C. Caracterização cristalográfica indica que os pós possuem percentual de fase monoclínica da ordem de 15% a 26%, porém, após sinterização somente fase tetragonal é identificada.

Palavras-chave: compactação, $ZrO_2(Y_2O_3)$, sinterização, caracterizações.

INTRODUÇÃO

Zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2-Y_2O_3) possui importância tecnológica única entre as cerâmicas sintéticas devido a sua característica tenacificadora, fruto de uma transformação de fases *tetragonal-monoclinica* metaestável [1-3] que ocorre durante a propagação de uma trinca, promovendo expansão volumétrica e consequente dificuldade de continuidade de crescimento dessa trinca [4]. Com isso, sua confiabilidade é diferenciada, e seu campo de aplicações é bastante versátil [5-6].

Nos últimos anos, cada vez mais matérias-primas de zirconia vem sendo disponibilizadas, variando-se o tamanho médio de partículas, a presença de ligantes, o grau de pureza, etc., e suas características são importantes para a escolha da matéria-prima a ser utilizada.

Neste trabalho diferentes pós de $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ foram investigados quanto a seu comportamento frente a compactação, e os resultados da sinterização em diferentes temperaturas. Os resultados são comparados a presença de ligante, ao tamanho de partículas inicial, e a densidade a verde obtida nos compactos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta um fluxograma com as principais etapas experimentais realizadas neste trabalho.

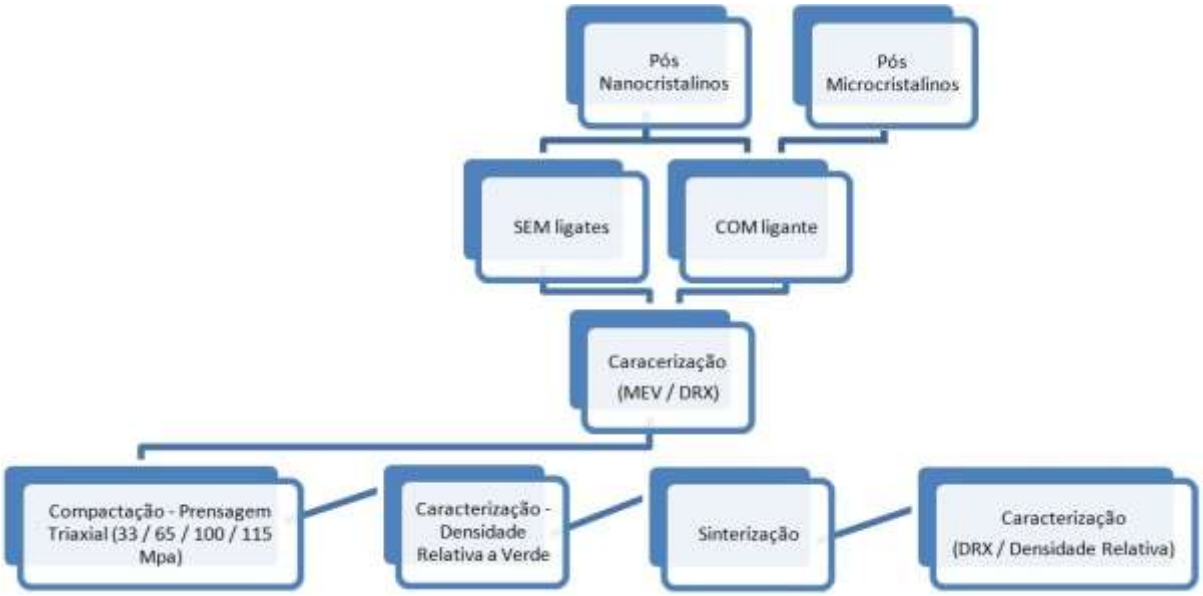


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental realizado.

Materiais

Cerâmicas a base de $ZrO_2(Y_2O_3)$ fabricadas pela empresa TOSOH-Japan, de diferentes tamanhos de partículas foram utilizadas neste trabalho. A Tabela 1 apresenta as principais especificações dos materiais utilizados.

Tabela 1 – especificação dos produtos - dados do fabricante.

ESPECIFICAÇÃO	TZ-3YE	TZ-ZPEX	TZ-3YSB-E
Tamanho de partículas (μm)	0,15	0,15	0,70
Teor de ligante (%peso)	0,0	3,5	3,5
Composição química	3mol%Y_2O_3		
Tamanho de cristalito (nm)	70,0	70,0	120,0
Área superficial especifica (m^2/g)	16,2	16,2	7,2
Massa especifica (g/cm^3)	6,05		

Métodos

Todos os pós foram compactados por prensagem uniaxial a frio, em matriz de aço temperado, por um tempo de 30 segundos de compressão. Para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação, o pistão e as paredes da matriz foram lubrificados com estearina. Amostras com 40x15x05mm foram compactadas com diferentes pressões de compactação de 33, 65, 100 ou 115MPa.

A partir dos compactos, amostras foram submetidos a sinterização, formo MAITEC F1650, em temperaturas de 1400^{o}C-30min, ou 1530-2h ou 1580-4h, com taxa de aquecimento e resfriamento fixas em 5^{0}C/min.

Os pós foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Detalhes do procedimento experimental de difração de raios X serão apresentados a seguir.

Analises de microscopia eletrônica de varredura dos pós foram realizados em MEV Hitachi TM3000, as partículas como recebidas foram depositadas sobre uma fita de carbono e analisadas em MEV, sob diferentes ampliações visando avaliar os aspectos morfológicos das mesmas.

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas com paquímetro com precisão de 0,01 mm e posteriormente, pesadas em balança analítica de precisão (10^{-5}g). Para um maior grau de precisão, foram realizadas 5 medições de cada amostra para obter um valor médio. A partir destes dados foi utilizada a Equação 1 para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho = \frac{massa}{volume} \quad [g/cm^3] \quad (1)$$

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20^0C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10^{-5} g), e cujos valores foram aplicados na Equação 2.

[g/cm^3] (2)

onde:

ρ_{Sint} = Massa específica das amostras sinterizadas (g/cm^3),
W_1 = massa da amostra seca (g),
ρ_{H2O} = massa específica da água a 20 ^{0}C (g/cm^3),
W_2 = massa da amostra imersa (g),
W_F = massa do fio imerso (g).

O valor da massa específica da água (ρ_{H2O}) foi obtido utilizando a Equação 3.

[g/cm^3] (3)

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T = 6,05g/cm^3), como mostrado na Equação 4.

[%] (4)

As fases presentes nos pós de partida e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-Kα com varredura entre 20^0 e 50^0, com passo de $0{,}05^0$ e velocidade de 5s / ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [7].

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclínica (F_M) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclínicos $(-111)_M$ e $(111)_M$ e do pico tetragonal $(101)_T$ [8-9], conforme as equações (5) e (6):

$$F_M = \frac{1.311 * X_M}{1 + 0.311 * X_M} \qquad (5)$$

em que,

$$X_M = \frac{(-111)_M + (111)_M}{(-111)_M + (111)_M + (101)_T} \qquad (6)$$

em que:$(-111)_M$,$2\theta = 28^o$; $(111)_M$, $2\theta = 31{,}2^0$; $(101)_T$, $2\theta = 30^o$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclínicos $(-111)_M$ e $(111)_M$ e no plano tetragonal $(101)_T$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das matérias-primas

A Figura 2 apresenta os resultados das analises de difração de raios X das diferentes matérias-primas investigadas neste trabalho.

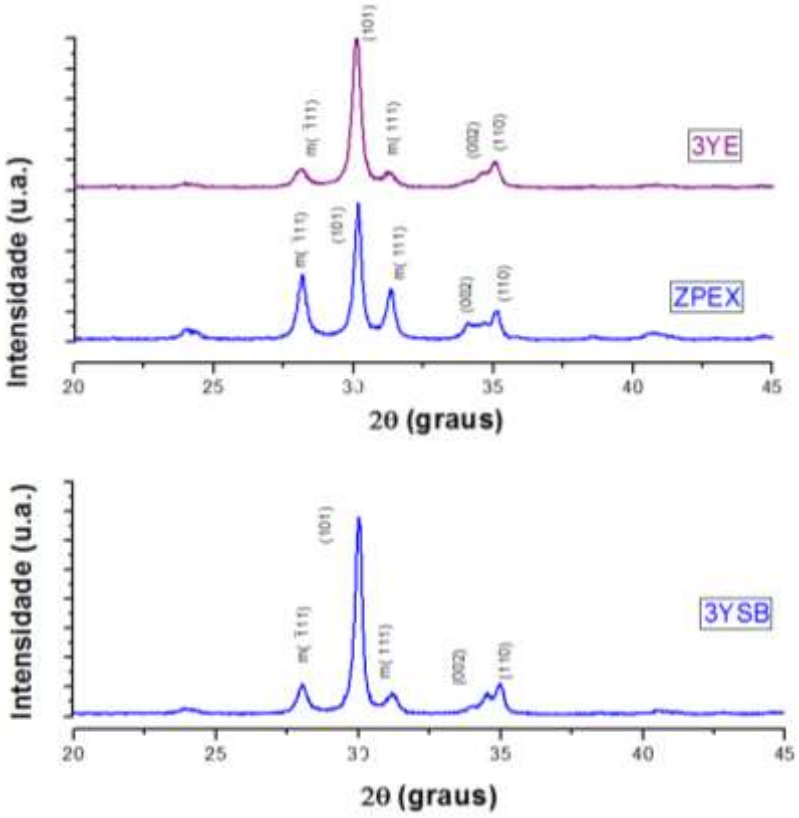


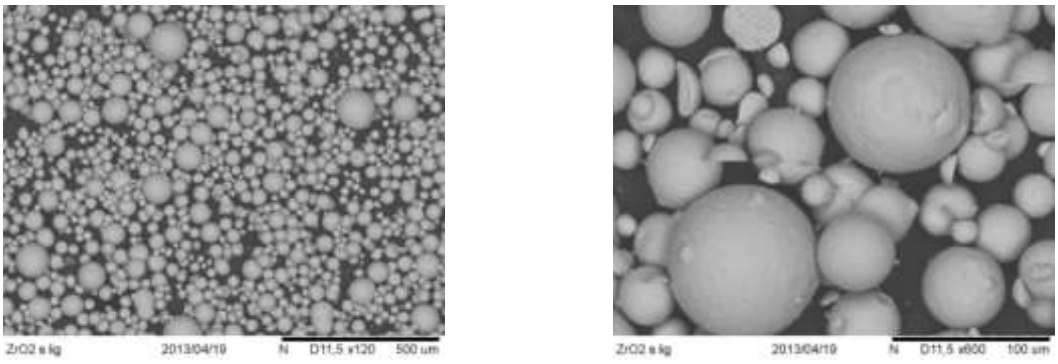
Figura 2 - Difratograma de raios X das matérias-primas como recebidas (T – ZrO_2 Tetragonal, M – ZrO_2 Monoclínica).

Observa-se do difratograma apresentado na Figura 1, que nos pós cerâmicos utilizados como matéria prima, estão presentes as fases zircônia (ZrO_2) tetragonal, majoritária, e monoclínica (badeleita) em menor quantidade. Nota-se ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos.

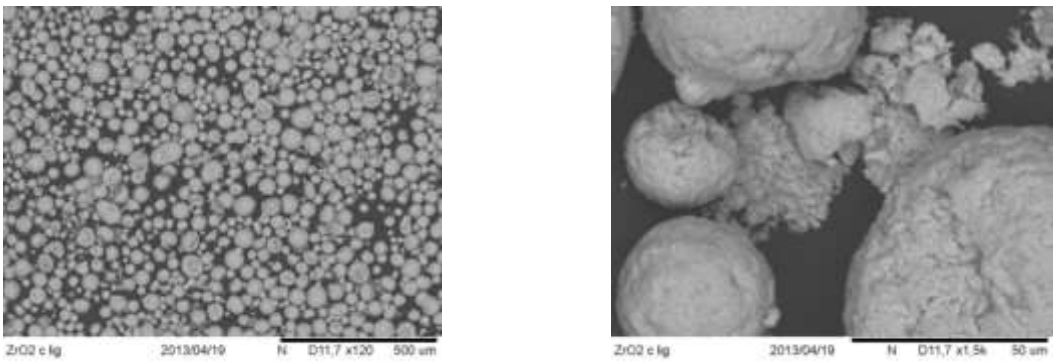
Comparativamente, os pós nanocristalinos TZ-3YE e TZ-ZPEX, apesar de possuirem tamanho de partículas similar, apresentam teores de fase monoclínica

distintas, com valores calculados de 14% e 26% respectivamente. Esta diferença provavelmente se deve a rota de fabricação com adição de ligantes a qual o material ZPEX esta submetida. O pó de tamanhos de partículas micrométricas, TZ-3YSB-E, apresenta teores de fase monoclínica de 15%.

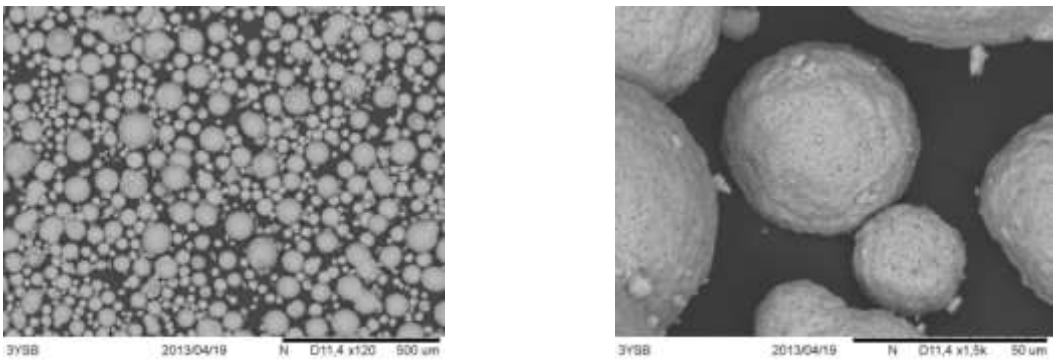
A Figura 3 apresenta micrografias obtidas por MEV, representando os aspectos morfológicos das partículas, ou no caso, dos aglomerados, conforme recebidos pelo fabricante.



TZ-3YE



TZ-ZPEX



TZ-3YSB-E

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura representativas dos sistemas de partículas de cada matéria-prima estudada.

Aglomerados esféricos de tamanhos variados são observados em todas as matérias-primas estudadas. Pela observação morfológica, não é possível identificar quaisquer diferenças que possam inferir nos diferentes quantidades de fase monoclínica apresentado em pós nanoestruturados com ou sem adição de ligantes. Além disso, os resultados de densidade a verde não podem ser correlacionados com as características esféricas destes aglomerados.

A Figura 4 apresenta os resultados comparativos de compactação em função do tipo de pós utilizado, e da pressão de compactação aplicada.

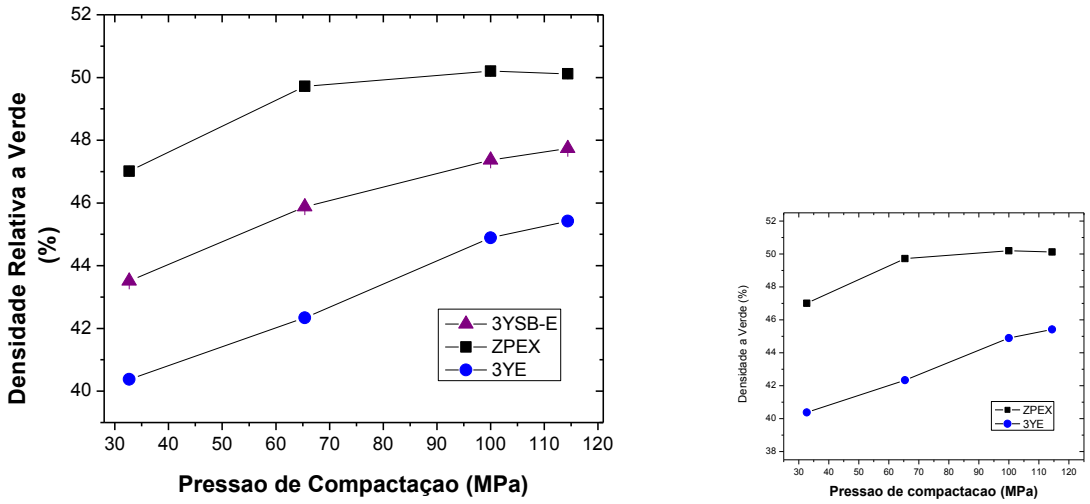


Figura 4 – Densidade relativa à verde em função da pressão de compactação e dos tipos de pós-utilizados neste estudo.

Comparando os pós nanocristalinos de mesmo tamanho de partícula e com uso ou não de ligante, os resultados demonstram que pressões superiores a 70MPa não adicionam ao compacto produzido com pó TZ-ZPEX, maiores densidades a verde, com resultados próximos a 50% acima de 70MPa de pressão de compactação.

Nos pós que não possuem ligante em sua composição, TZ-3YE, o aumento da pressão exerce crescente aumento da densidade a verde, passando de 40% em pressões de 33MPa para 45% em pressões de 115MPa. Testes realizados com pressões uniaxiais superiores a 115MPa foram realizados nos pós TZ-3YE, porém, os corpos de prova apresentaram delaminação em todas as amostras.

O pó TZ-3YSB-E, microparticulado, e que possui ligante, apresentou densidade a verde intermediária com valores máximos de 47% de densidade a verde, para as maiores pressões testadas, 115MPa.

A observação dos resultados indica que os materiais nanoparticulados com presença de ligante, TZ-ZPEX, possuem limite de compactação na ordem de 50% de densidade a verde, para pressões superiores a 70MPa. Esse comportamento pode ser função da resposta elástica dos aglomerados ao alto nível de compressão exercida sobre ele.

A Figura 5 apresenta os resultados da sinterização, em função do efeito da pressão de compactação na densidade relativa das amostras sinterizadas a 1400^0C.

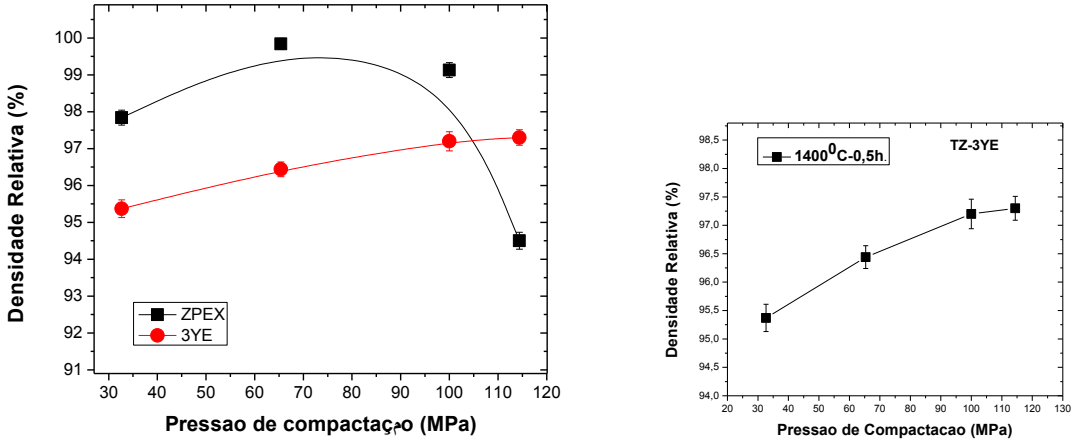


Figura 5- Efeito da pressão de compactação na densidade relativa de amostras sinterizadas a 1400^0C-30min, para pós nanoparticulados com ou sem ligantes, ZPEX e 3YE, respectivamente.

Observa-se que os pós nanométricos sem ligante, TZ-3YE, apresentam crescente densidade relativa após sinterização, em função da maior pressão de compactação utilizada. O comportamento é similar ao apresentado na Figura 3. Por outro lado, pós nanoparticulados com presença de ligante, TZ-ZPEX, indicam redução na densificação para pressões de compactação superiores a 70MPa, possivelmente devido a excessiva tensão interna no compacto, gerada por elevadas pressões, que promovem durante a liberação do ligante (aquecimento na sinterização), expansão do compacto com dificuldade para posterior densificação.

A Figura 6 apresenta resultados de densidade relativa em função de diferentes condições de sinterização, para pós nanoparticulados com ligantes, compactados sob diferentes pressões. Comportamento semelhante ao citado anteriormente é observado em diferentes temperaturas de sinterização.

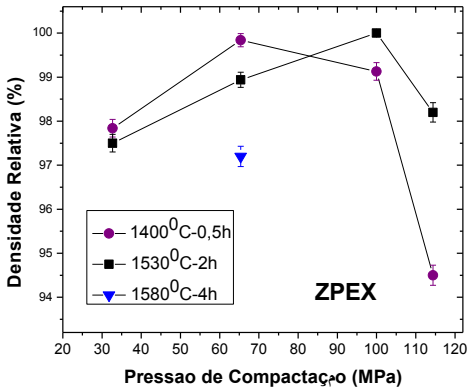


Figura 6 – Densidade relativa de pós nanocristalinos com presença de ligante, em função da condição de sinterização.

A Figura 7 apresenta resultados de densidade relativa de pós microparticulados sinterizados sob diferentes condições.

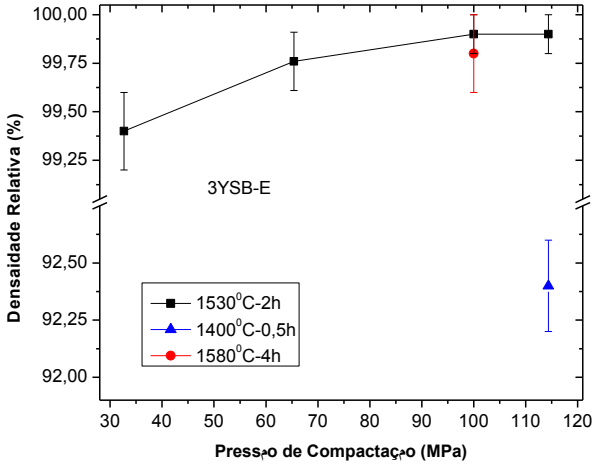


Figura 7 – Densidade relativa de amostras compactadas a partir de pós microparticulados, em diferentes pressões.

Os pós microparticulados sinterizados a 1530^{0}C-2h atingem densificação completa em compactos prensados a aproximadamente 100MPa, sendo que pressões inferiores permitem densidades relativas sempre superiores a 99%. A sinterização a 1400^{0}C-30min, mesmo realizada com compactos prensados em altas pressões, no caso 115MPa, não conseguem atingir níveis de densificação razoáveis, e os resultados revelam densidade relativa inferior a 92,5%. Com amostras sinterizadas a 1580^{0}C-4h, a densidade relativa máxima foi alcançada, conforme esperado. Nestas condições os níveis de difusividade e consequente ativação dos mecanismos de sinterização favorecem a densificação do compacto

[10-12].

A Figura 8 apresenta os resultados representativos de difração de raios X de amostras sinterizadas a 1400^{0}C-30min, a partir de diferentes pós iniciais.

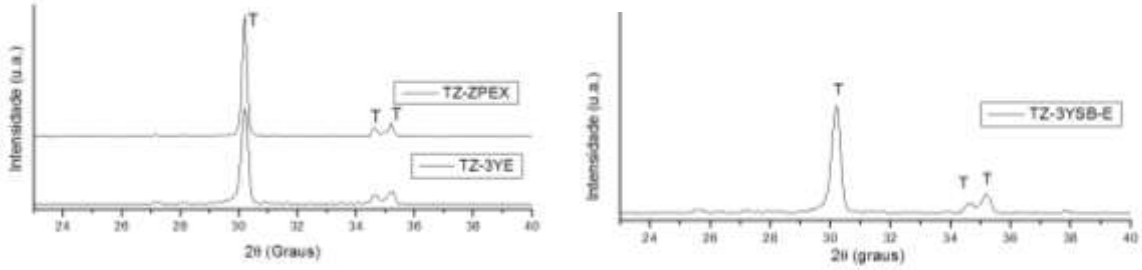


Figura 8 – Difratogramas de raios X de amostras sinterizadas em 1400^{0}C-30min, para diferentes matérias-primas.

Conforme observado nos difratogramas apresentados na Figura 8, independentemente da pressão de compactação e do tempo e temperatura de sinterização, apenas a fase tetragonal (T-ZrO_2) foi identificada. De acordo com o difratograma de raios X das matérias primas (figura 1), há uma quantidade considerável de zircônia monoclínica não transformada. Após a sinterização, independentemente da temperatura e do pó utilizado, esse percentual de fase monoclínica, 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 [10-11].

CONCLUSÕES

Pós microparticulados possuem densidade relativa crescente em função do aumento da pressão de compactação, em todo intervalo de pressões estudadas neste trabalho (33 a 115MPa). Pós nanocristalinos sofrem efeito da presença do ligante no comportamento de densificação. Sob a presença de ligante, os pós nanocristalinos apresentam densidade a verde de 50% a partir de 70MPa, até 115MPa, porém, durante a sinterização, pressões superiores a 70MPa lavam os materiais a produzirem corpos sinterizados de menor densidade relativa, independente da temperatura utilizada. Este comportamento se deve, possivelmente a recuperação elástica do compacto durante a queima, com efeito evaporação do ligante na geração de novos poros mais difíceis de serem eliminados.

AGRADECIMENTOS

Os autores ainda agradecem à FAPERJ e a UERJ pelo apoio financeiro, através de auxilio financeiro e concessão de bolsa de pesquisa respectivamente.

REFERÊNCIAS

[1] NONO, M.C.A., Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO_2-ZrO_2 (Ce-TZP), S.J.Campos-SP, ITA-CTA, 1990, Tese de doutorado.
[2] STEVENS, R., An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
[3] HEUER, A. H., CHAIM, R., LANTERI, V. Review: Phase transformations and microestructural characterization of alloys in the system ZrO_2-Y_2O_3. Advances in Ceramics. v. 24 Science and Technology of Zirconia III, p. 3-20, 1988.
[4] CLAUSSEN, N.J. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. J. American Ceram. Soc. v.61 p. 49-51, 1976.
[5] WANG, J., & STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina(ZTA) ceramics. J. Mat. Science. v. 24, p. 3421-3440, 1989.
[6] LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al_2O_3- ZrO_2 composites. J. Mat. Sci., v.17, p. 247-254,1982c.
[7] JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis.
[8] TORAYA H, Yoshimura M and Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction. J Amer Ceram Soc, 1984; 67; 119-121
[9] GARVIE RC and NICHOLSON PS. Phase analysis in zirconia systems. J Amer Ceram Soc, 1972; 55; 303-305.
[10] RICHERSON, D. W., Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel 1982.
[11] REED, J.S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc.,New York, 1988.

COMPACTION OF $ZrO_2(Y_2O_3)$ POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE SIZES AND EFFECTS ON THE SINTERING

C. A. A. da Silva, L. C. L. de Assis, R. O. Magnago, A. A. Palmeira, G. R. L. Villanova, C. dos Santos

ABSTRACT

In this work, compacting powders of different ZrO_2 (Y_2O_3) are investigated relating the particle size, compaction pressure, and use of bonding and the relative density of the green compact. Powders of ZrO_2 stabilized with 3 mol% Y_2O_3 with an average particle size of 0.15 to 0.7 μm presence of both bonding and 0.15 μm without addition of binder, were uniaxially compacted with pressures of 30 to 115MPa. Green density between 40% and 50% were obtained. The results indicate that powders sized less densify above 1400^{0}C, while the larger sizes only after reaching full densification above 1500^{0}C. Crystallographic characterization indicates that the powders have a percentage of monoclinic phase in the range of 15% to 26%, but only after sintering tetragonal phase is identified.

Key-words: recycling, $ZrO_2(Y_2O_3)$, characterization, sintering