

## INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DE PÓS DE ZIRCÔNIA – ÍTRIA NA DENSIFICAÇÃO E MICROESTRUTURA DOS PRODUTOS SINTERIZADOS

D. R. R. Lazar; C. A. B. Menezes; V. Ussui; N. B. Lima;

A. H. A. Bressiani; J. O. A. Paschoal

IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 - CEP 05422 - 970 – Pinheiros / SP

E-mail: drlazar@net.ipen.br

### RESUMO

*É amplamente conhecido que a adição de ítria estabiliza as fases tetragonal e/ou cúbica da zircônia. Visando a obtenção dessas cerâmicas, foram avaliadas, neste trabalho, a densificação e a microestrutura de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, partindo-se de pós sintetizados pela rota de co-precipitação. Após moagem em moinhos de bolas e de alta energia, os pós foram caracterizados por análises químicas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, difração a laser para verificação da distribuição granulométrica e adsorção gasosa (B.E.T.) para determinação da área de superfície específica. A sinterabilidade das pastilhas compactadas foi analisada por ensaios de dilatométrica. A caracterização das peças cerâmicas, sinterizadas em temperaturas entre 1150 e 1550 °C por 1 e 3 horas, incluiu a observação de superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura, determinação de densidade aparente pelo princípio de Archimedes e análises de difração de raios X. Os resultados obtidos mostram que a densificação das amostras é otimizada com a utilização de pós submetidos à moagem em moinho de alta energia e prejudicada pela decomposição de impurezas voláteis durante a sinterização.*

*Palavras-chaves: zircônia - ítria, síntese, processamento, densificação, microestrutura.*

## INTRODUÇÃO

A utilização de materiais cerâmicos em aplicações estruturais e eletroeletrônicas exige o desenvolvimento de produtos de alta densidade e com microestrutura controlada, requisitos estes diretamente relacionados aos processos de síntese e de processamento dos pós de partida <sup>(1)</sup>.

A otimização das etapas de síntese e de condicionamento viabiliza a obtenção de pós quimicamente homogêneos, altamente reativos e com estreita distribuição granulométrica, conferindo uniformidade e máximo empacotamento ao corpo cerâmico. Pós de elevada superfície específica também favorecem a densificação, reduzindo consideravelmente a temperatura de sinterização <sup>(1)</sup>.

Para preparação de pós à base de zircônia, a co-precipitação de hidróxidos é uma das técnicas mais empregadas devido à possibilidade de controle rígido da composição com custo operacional relativamente baixo <sup>(1)</sup>. A principal dificuldade encontrada está relacionada à tendência de formação de aglomerados fortes nos óxidos resultantes durante as etapas de secagem e calcinação. Este problema, no entanto, tem sido evitado com a realização de tratamentos dos precipitados com solventes orgânicos <sup>(2,3)</sup>. Visa-se, desta forma, a eliminação das pontes de oxigênio entre o zircônio e as moléculas de água ou dos grupos hidroxilas presentes na estrutura dos hidróxidos mistos. Uma alternativa complementar é a moagem dos pós em moinhos de alta energia <sup>(4)</sup>.

No caso das cerâmicas de zircônia, outros aspectos a serem considerados referem-se ao tipo e concentração do agente estabilizante empregado. A importância desses parâmetros deve-se, sobretudo, à definição da estrutura cristalina e microestrutura desses materiais, indicando os possíveis campos de aplicação. A estabilização da fase cúbica, por exemplo, permite o emprego da zircônia como eletrólito sólido devido aos valores elevados de condutividade iônica. A zircônia tetragonal policristalina, por sua vez, apresenta excelentes propriedades mecânicas, sendo adequada para aplicações estruturais <sup>(5)</sup>.

Neste trabalho, o processo de co-precipitação foi adotado para obtenção de pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, concentrações estas consideradas adequadas para estabilização das fases tetragonal e cúbica, respectivamente. Em função das condições de moagem, compactação e sinterização, avaliou-se o comportamento de densificação e a evolução da microestrutura.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A co-precipitação dos hidróxidos de zircônio e ítrio foi realizada em meio amoniacal, partindo-se das seguintes soluções: oxicloreto de zircônio de pureza superior a 99,5% em massa de  $ZrO_2$  e  $HfO_2$ , produzido na Usina Piloto de Zircônio do IPEN, e cloreto de ítrio, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa, procedência Aldrich. Esses precipitados foram submetidos a duas etapas de lavagem: com água para eliminação de íons cloreto e com etanol para evitar a formação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade, realizou-se também um tratamento por destilação azeotrópica, utilizando-se butanol como solvente orgânico.

Após secagem a 80 °C por 24h, os pós foram calcinados a 800 °C por 1h. Os óxidos obtidos foram moídos inicialmente em moinho de bolas (MB) por 16h, sendo em seguida submetidos à moagem em moinho de alta energia (MB/A) por 4h. O processamento dos pós englobou etapas de conformação, na forma de pastilhas, em prensa uniaxial (U) e associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I), utilizando-se pressões de 100 e 200 MPa, respectivamente. As amostras foram sinterizadas em temperaturas entre 1150 e 1550 °C por 1 e 3h, fixando-se a velocidade de aquecimento em 10 °C/min.

Os pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, designados 3P e 9P, foram caracterizados por fluorescência e difração de raios X, cromatografia gasosa, microscopia eletrônica de varredura, difração a laser e adsorção gasosa (B.E.T.). A sinterabilidade das pastilhas compactadas foi analisada por ensaios de dilatométrica. Por sua vez, a caracterização das peças cerâmicas sinterizadas incluiu a observação de superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura, determinação de densidade aparente pelo princípio de Archimedes e análise das superfícies polidas, por difração de raios X, para verificação das fases cristalinas presentes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas I e II apresentam os resultados das análises químicas dos pós de zircônia-ítria. Destaca-se, na tabela I, que os pós preparados com a composição nominal de 3 e 9 mol% de ítria contêm 2,8 e 8,1 mol% deste estabilizante. Quanto às principais impurezas, foi detectada a presença de óxido de silício, enxofre e carbono, que podem ser remanescentes dos minérios de partida (zirconita e monazita) ou

decorrentes dos reagentes empregados nos processos de purificação e de síntese desses óxidos (sulfato de amônio e álcool etílico).

Tabela I: Análise química dos pós de zircônia-ítria, realizada por fluorescência de raios X.

Constituintes	Composição das amostras (%)			
	3P		9P	
	massa	molar	massa	molar
ZrO <sub>2</sub>	92,6	95,0	83,9	89,7
HfO <sub>2</sub>	1,8	1,1	1,7	1,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	2,8	13,9	8,1
SiO <sub>2</sub>	0,13	0,28	0,10	0,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,04	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl	0,04	0,14	0,02	0,05

Tabela II: Análise de enxofre e carbono dos pós de zircônia-ítria, realizada por cromatografia gasosa.

Elemento	Concentração em massa (%)	
	3P	9P
S	0,51	0,38
C	0,31	0,37

As características físicas dos pós de zircônia estabilizada, submetidos à moagem em moinho de bolas (MB) assim como em moinho de alta energia (MB/A), estão apresentadas na tabela III e figuras 1 e 2.

Na tabela III observa-se que os valores de área de superfície específica mantêm-se praticamente inalterados, indicando que os pós, embora aglomerados, são

altamente reativos. A determinação da concentração de fases cristalinas, obtida pela análise de Rietveld dos dados adquiridos por difração de raios X, indica que a etapa de moagem favorece a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica e da fase cúbica para tetragonal.

Os resultados das análises granulométricas mostram que a moagem de alta energia permite uma redução significativa do tamanho dos aglomerados. Este fato também pode ser visualizado na figura 2, onde estão apresentadas as micrografias dos pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, cuja forma e granulometria são similares às das amostras de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria.

Tabela III: Área de superfície específica dos pós de zircônia-ítria e concentração das fases identificadas por difração de raios X.

Amostra	S.E. (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Fases identificadas (% em massa)		
		tetragonal	monoclinica	cúbica
3P (MB)	50,9	85,8	14,2	—
3P(MB/A)	59,5	47,4	52,6	—
9P (MB)	60,7	3,2	—	96,8
9P(MB/A)	66,0	11,3	—	88,7

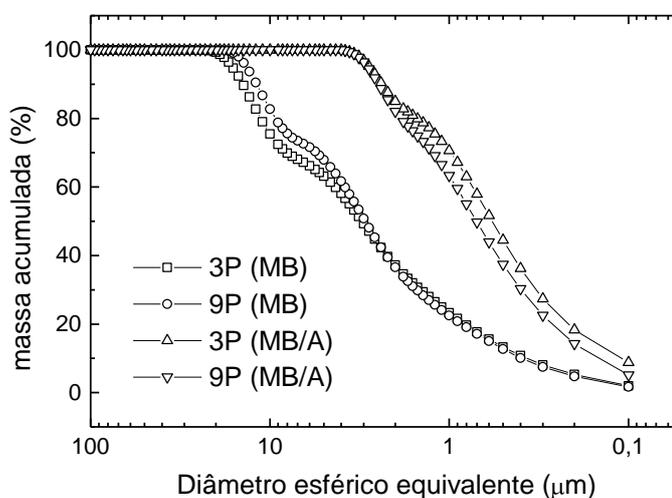


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica dos pós de zircônia-ítria.

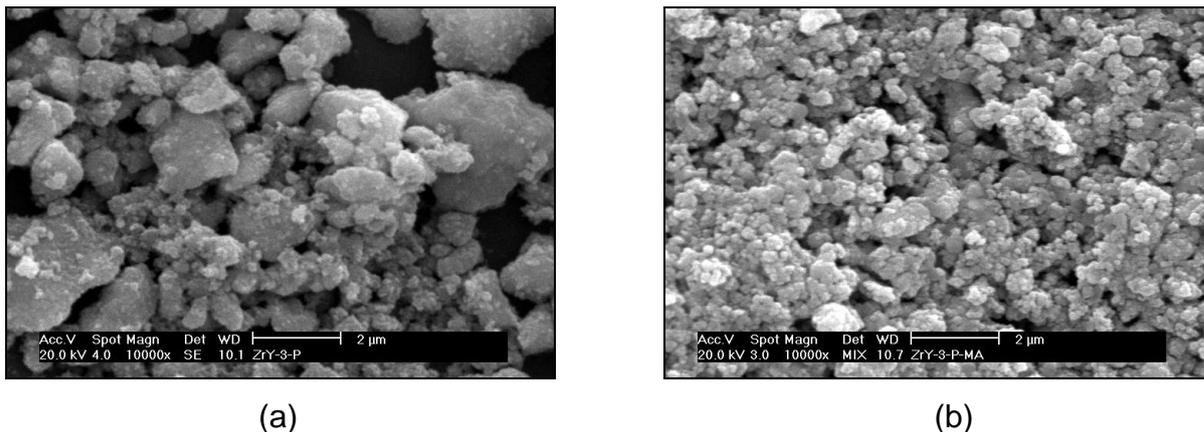


Figura 2: Micrografias, obtidas por M.E.V., dos pós de zircônia - ítria 3P-MB (a) e 3P - MB/A (b).

A sinterabilidade dos pós moídos em moinho de bolas foi avaliada, inicialmente, analisando-se as curvas de taxa de retração linear dos compactados obtidos por prensagem uniaxial e isostática, em função da temperatura (figura 3). Verificou-se que, devido à boa reatividade dos pós, a temperatura referente à máxima taxa de retração linear das amostras 3P(MB) e 9P(MB) é inferior a 1200 °C. A partir deste resultado, adotou-se a temperatura de 1250 °C para avaliar a influência da etapa de moagem na sinterabilidade dos pós compactados.

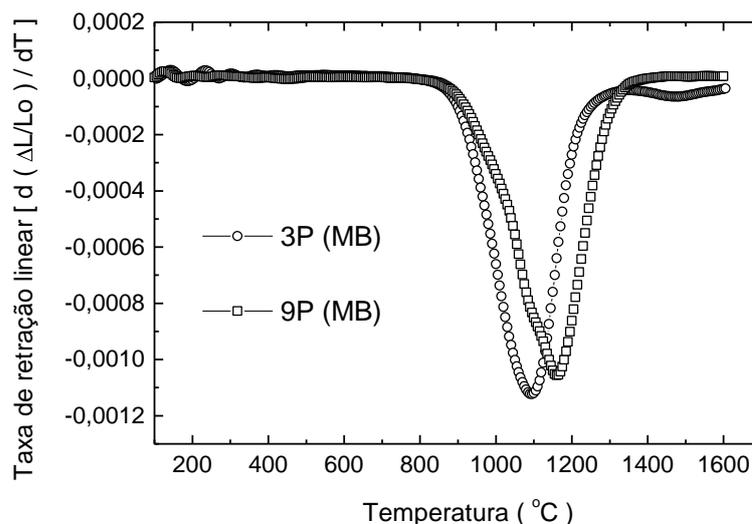


Figura 3: Taxa de retração linear dos compactados 3P(MB) e 9P(MB) em função da temperatura.

Os resultados da tabela IV mostram que a moagem de alta energia promove o aumento dos valores de densidade a verde dos compactados, assim como os de densidade aparente das amostras sinterizadas a 1250 °C / 1h. Considerando-se este incremento, utilizou-se os pós da série MB/A para realização do estudo de verificação da influência das condições de conformação e de sinterização na definição da densidade, microestrutura e estrutura cristalina dos corpos sinterizados.

Tabela IV: Densidade a verde das amostras conformadas por prensagem uniaxial e isostática (U/I) e aparente, após sinterização a 1250 °C / 1h.

Amostra	Moagem	$\rho$ verde (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ aparente (g.cm <sup>-3</sup> )
3P	MB	2,67 ± 0,01	5,40 ± 0,01
	MB/A	2,96 ± 0,05	5,75 ± 0,01
9P	MB	2,60 ± 0,01	5,23 ± 0,01
	MB/A	2,82 ± 0,03	5,50 ± 0,02

Os valores de densidade aparente das amostras da série MB/A, em função das condições de compactação e de sinterização, são apresentados na tabela V. Nota-se que as cerâmicas de zircônia contendo 3 mol% de ítria apresentam melhor densificação com sinterização a 1350 °C / 1h, quando a conformação é realizada por prensagem uniaxial. Esta temperatura é reduzida para 1250 °C, quando há associação de prensagem uniaxial e isostática. Aumentando-se o tempo ou a temperatura de sinterização observa-se uma redução de densidade, em relação ao valor máximo atingido, comportamento este mais significativo para as amostras 3P - U / I. Para a zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, os maiores valores de densidade são obtidos em amostras conformadas somente por prensagem uniaxial e sinterização a 1450 °C e 1550 °C / 1h. Neste último caso, a redução de densidade a 1550 °C, com emprego da prensagem isostática, não é tão marcante como na série 3P - U / I.

Na tabela VI são apresentados, para algumas amostras sinterizadas, os resultados de concentração de fases e os valores calculados de densidade teórica.

Tabela V: Densidade aparente das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (série MB/A).

Condições de sinterização	$\rho$ aparente (g.cm <sup>-3</sup> )			
	3P - U	3P - U / I	9P - U	9P - U / I
1150 °C / 1h	delaminada	5,47 ± 0,01	4,89 ± 0,04	5,12 ± 0,01
1250 °C / 1h	5,47 ± 0,01	5,75 ± 0,01	5,40 ± 0,01	5,50 ± 0,02
1250 °C / 3h	—	5,61 ± 0,01	—	5,33 ± 0,03
1350 °C / 1h	5,74 ± 0,01	5,62 ± 0,01	5,52 ± 0,01	5,41 ± 0,01
1350 °C / 3h	5,65 ± 0,01	—	5,55 ± 0,02	—
1450 °C / 1h	5,53 ± 0,02	5,49 ± 0,03	5,61 ± 0,03	5,56 ± 0,02
1550 °C / 1h	5,65 ± 0,01	4,93 ± 0,05	5,63 ± 0,04	5,40 ± 0,03

Tabela VI: Concentração de fases e valores de densidade teórica, determinados pelo refinamento de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X, das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (série MB/A).

Amostra	Compactação	Condições de sinterização	Fases identificadas (% em massa)			$\rho$ teórica (g.cm <sup>-3</sup> )
			tetragonal	monoclínica	cúbica	
3P	U	1350 °C / 1h	98	2	—	6,1
		1550 °C / 1h	97	3	—	6,1
	U / I	1250 °C / 1h	97	3	—	6,1
		1550 °C / 1h	97	3	—	6,1
9P	U	1350 °C / 1h	—	—	100	6,0
		1450 °C / 1h	—	—	100	6,0
		1550 °C / 1h	—	—	100	6,0
	U / I	1250 °C / 1h	—	—	100	6,0
		1450 °C / 1h	—	—	100	6,0
		1550 °C / 1h	—	—	100	6,0

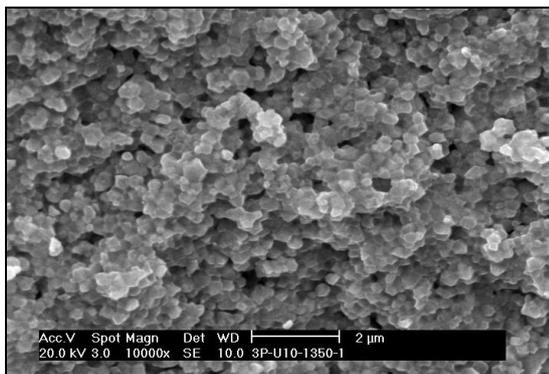
Observa-se que as amostras da série 3P são constituídas por grãos de estrutura cristalina predominantemente tetragonal, enquanto que os da série 9P apresentam estrutura cúbica. Tendo em vista esta informação, foram calculados os valores de densidade teórica das amostras em questão. Esses resultados permitiram verificar que os maiores valores de densidade atingidos pelas amostras das séries 3P ( $5,75 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e 9P ( $5,63 \text{ g.cm}^{-3}$ ) equivalem a 94% do valor teórico.

A microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria é constituída por grãos submicrométricos com porosidade intergranular (figura 4). Distintamente, as amostras contendo 9 mol% de estabilizante são formadas, em sua grande parte, por grãos de tamanho superior a  $1 \mu\text{m}$  contendo poros intragranulares, fato este justificado por Rühle e Claussen <sup>(6)</sup> como sendo conseqüência da formação da fase cúbica, onde o transporte de material para o contorno de grão ocorre mais

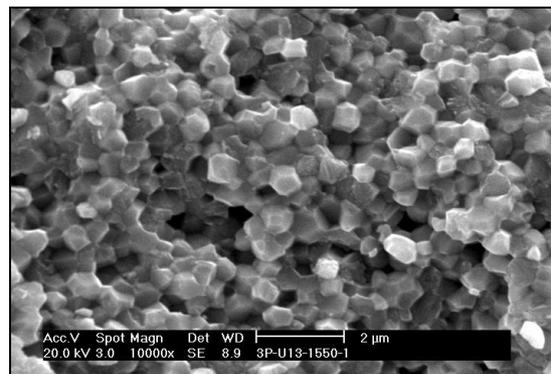
rapidamente que a nucleação de um novo grão. Outro aspecto observado refere-se ao crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização.

A literatura sugere algumas hipóteses para esclarecer a diminuição de densidade em temperaturas mais elevadas. Dentre estas destacam-se a recristalização secundária <sup>(1,7)</sup>, heterogeneidades na distribuição do agente estabilizante <sup>(8)</sup> e ocorrência de reações de decomposição <sup>(7-10)</sup>. No caso deste trabalho, podem ser descartadas as duas primeiras suposições, uma vez que não foram observadas heterogeneidades de tamanho grão nas amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 1450 °C. A terceira hipótese, no entanto, é viável pois, conforme mostrado na tabela II, a matéria prima de partida contém impurezas de carbono e enxofre que podem sofrer decomposição durante o processo de sinterização.

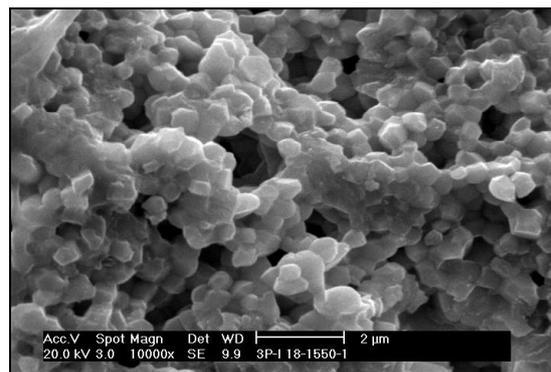
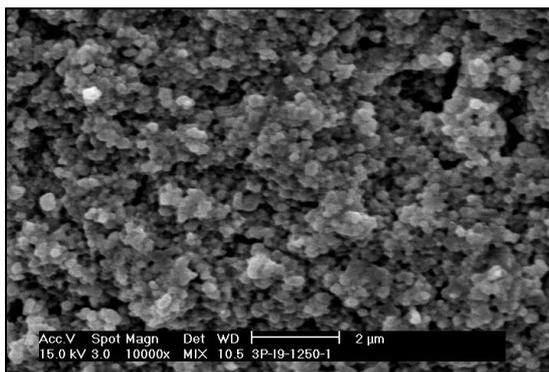
Este efeito prejudicial, provocado pela presença de impurezas voláteis durante a sinterização, já havia sido comprovado por outros pesquisadores. Scott e Reed <sup>(8)</sup> estudaram o efeito da presença de cloro residual na densificação de cerâmicas de zircônia-ítria. Neste mesmo sentido, Smith e Baumard <sup>(9)</sup> mostraram as conseqüências da decomposição do enxofre. Por sua vez, Taha e outros <sup>(10)</sup> verificaram que a degradação de carbonatos e oxicarbonatos inibe a sinterização.



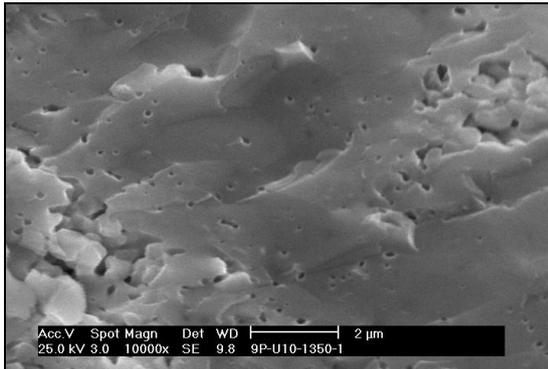
3P – U sinterizada a 1350 °C / 1h



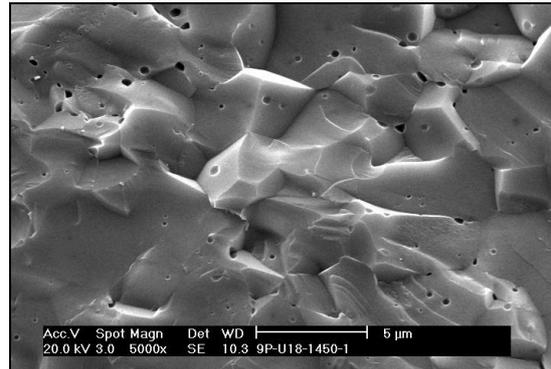
3P – U sinterizada a 1550 °C / 1h



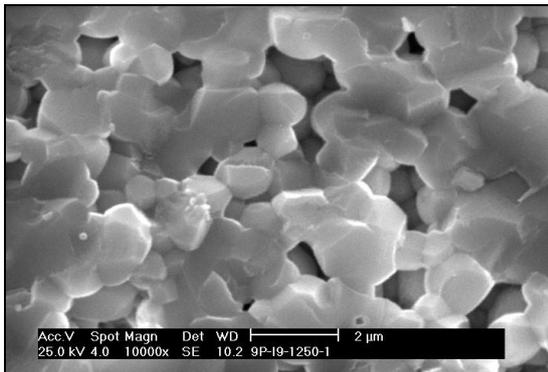
3P – U / I sinterizada a 1250 °C / 1h



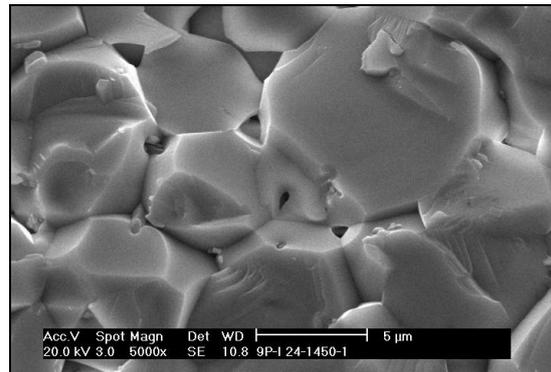
3P – U / I sinterizada a 1550 °C / 1h



9P – U sinterizada a 1350 °C / 1h



9P – U sinterizada a 1450 °C / 1h



9P – U / I sinterizada a 1250 °C / 1h

9P – U / I sinterizada a 1450 °C / 1h

Figura 4: Micrografias, obtidas por M.E.V., de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria (série MB/A).

## CONCLUSÕES

A rota de preparação de pós, adotada neste trabalho, mostrou-se eficiente para obtenção de partículas submicrométricas de zircônia estabilizada. Entretanto, para melhorar a densificação das amostras, o estado de aglomeração desses pós deve ser reduzido por técnicas de moagem. A presença de impurezas residuais de carbono e enxofre, voláteis nas condições de sinterização, também tem um efeito deletério na densificação, efeito este acentuado quando a amostra é conformada sob pressões mais elevadas. Prevê-se que o emprego de condições adequadas de calcinação possa minimizar este problema.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro e aos colegas das divisões de Processos Especiais, Cerâmica, Caracterização Química e Caracterização Física pelo apoio na execução do trabalho experimental.

## REFERÊNCIAS

1. W.E Lee, W.M. Rainforth, Ceramic Microstructure – Property Control by Processing, 1<sup>st</sup> Edition, Chapman & Hall, London, U.K. (1994), p.6-123.
2. M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer, J.Am.Ceram.Soc. 73, 6 (1990) 1504.
3. H. Qui, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, J.Mater.Sci. 30 (1995) 5508.
4. O.C. Standard, C.C. Sorrell, Key Eng. Mater. 153-154 (1998) 251.
5. R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron, London, U.K. (1986).
6. M. Rühle, N. Claussen, A.H. Heuer, in Advances in Ceramics, Vol. 12, Ed. N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, 1984, p. 352-370.
7. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, EUA (1975), p.461,505.
8. C. E. Scott, J. S. Reed, Am. Ceram. Soc. Bull. 58, 6 (1979) 587.
9. A. Smith, J-F. Baumard, Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 7 (1987) 1144.
10. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 759.

## INFLUENCE OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDERS PROCESSING CONDITIONS ON THE DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURE OF SINTERED PRODUCTS

### ABSTRACT

*It is well known that yttria addition stabilizes the tetragonal and/or the cubic phases of zirconia. In this work, in order to obtain these ceramics, it was evaluated the densification and the microstructure of 3 and 9 mol% yttria stabilized zirconia, employing powders synthesized by the coprecipitation route. After grinding in a ball mill and in an attrition mill, the powders were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, laser diffraction to verify the granulometric distribution and gas adsorption (B.E.T.) for determination of the specific surface area. The sintering behaviour of the green pellets was evaluated by dilatometric analysis. The characterization of the ceramics bodies, sintered at a temperature range from 1150 to 1550 °C for 1 and 3 hours, included the observation of the fracture surfaces by scanning electron microscopy, the determination of the apparent density by the Archimedes method and X-ray diffraction analysis. The results showed that densification is improved by the utilization of powders milled in an attrition mill and inhibited by the decomposition of volatiles impurities during the sintering process.*

*Keywords : yttria stabilized zirconia, synthesis, processing, densification, microstructure.*