

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Y-TZP NANOFÁSICAS****S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo****C. P. 11049 – Pinheiros – CEP: 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil****sktadok@net.ipen.br****Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares****RESUMO**

*Soluções sólidas de zircônia - 3%mol ítria (Y-TZP) com partículas nanométricas foram preparadas pela técnica de co-precipitação. O principal objetivo deste trabalho é a otimização do processamento para a obtenção cerâmicas nanofásicas (tamanho médio de grãos  $\leq 100\text{nm}$ ). As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: análises térmicas, difratometria de raios X, adsorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Para fins comparativos a resistividade elétrica da cerâmica sinterizada foi comparada com a de um monocristal de mesma composição. Os resultados mostram que a técnica de síntese das soluções sólidas e o controle das etapas de processamento são decisivos para obtenção de cerâmicas com propriedades desejadas e reprodutíveis.*

Palavras chave: síntese de pós, densificação, materiais nanofásicos

**INTRODUÇÃO**

Cerâmicas de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  têm sido largamente estudadas. Esse tipo de cerâmica é utilizado como eletrólitos sólidos aplicados em baterias, células de combustíveis e sensores de oxigênio não-descartáveis <sup>(1)</sup>. Além disso, algumas de suas propriedades como excelente bio-compatibilidade, resistência ao desgaste, alta resistência química e à corrosão, fazem deste material um dos melhores candidatos para muitos componentes incluindo próteses ortopédicas <sup>(2)</sup>.

O controle da síntese de pós e subseqüentemente do processo de sinterização conduz a cerâmicas com altas densidades e tamanho de grãos ultra-finos. O uso recente de pós nanocristalinos tem conduzido a menores temperaturas de sinterização

e microestruturas mais homogêneas, melhorando as propriedades elétricas e mecânicas <sup>(3)</sup>.

O método da co-precipitação dos hidróxidos <sup>(4)</sup> tem sido largamente utilizado tanto em escala de laboratório quanto em escala industrial por ser relativamente simples e pela sua pequena razão custo benefício <sup>(5)</sup>. Contudo, esse método apresenta a desvantagem de produzir pós contendo aglomerados densos resultantes dos processos de secagem e de calcinação devido à alta tensão superficial e formação de pontes de hidrogênio. De modo geral, deve-se ajustar o método da co-precipitação de acordo com a natureza do cátion estabilizante <sup>(6)</sup>.

Uma forma de evitar a formação desses aglomerados é a destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente. A destilação azeotrópica permite a produção de pós finos que densificam mais facilmente <sup>(7)</sup>.

Nesse trabalho, soluções sólidas de zircônia - 3%mol ítria foram preparadas por esta técnica de síntese. O principal objetivo é a obtenção de pós com tamanho nanométrico de partículas e sua caracterização.

## MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Foram utilizados como materiais precursores o oxiclreto de zircônio octohidratado (>99%, Vetec) e o óxido de ítrio (> 99,9%). Os demais reagentes são de grau analítico. Para a preparação das soluções sólidas, foi utilizada a técnica da co-precipitação dos hidróxidos seguida de destilação azeotrópica. O processo de co-precipitação consiste na precipitação simultânea de dois ou mais cátions. Neste trabalho, a co-precipitação foi conduzida de forma inversa, ou seja, foi adicionada a solução de cátions sobre a solução precipitante. Durante esta fase, o pH da solução é constantemente monitorado e mantido acima de 9. O gel formado é então deixado por duas horas sob agitação para completa formação do precipitado. Após a digestão, o gel é filtrado e lavado com solução 10%vol. de hidróxido de amônio até eliminação completa de íons Cl<sup>-</sup>. A eliminação destes íons é verificada utilizando-se uma solução 1,0mol.L<sup>-1</sup> de nitrato de prata. O precipitado em seguida é desidratado com soluções alcoólicas para a troca dos grupos hidroxila por grupos alcoóxi, que produzem aglomerados densos em menor concentração do que os produzidos pelo precipitado lavado somente com soluções aquosas. O gel produzido é disperso em álcool *n*-butílico, e submetido a destilação azeotrópica da mistura. O precipitado destilado é

então seco ao ar e/ou em estufa por algumas horas e desaglomerado em almofariz de ágata. Em seguida o material é calcinado a 500°C por 1h.

Foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial a 98MPa em matriz de aço inox de diâmetro 12mm com espessuras de 2mm e isostática à frio a 206MPa. A sinterização foi feita ao ar. A temperatura e o tempo de sinterização foi objeto de estudo neste trabalho, sendo portanto variado. As velocidades de aquecimento e resfriamento adotadas foram de 10°C.min<sup>-1</sup>.

A figura 1 mostra o diagrama de blocos da metodologia descrita acima.

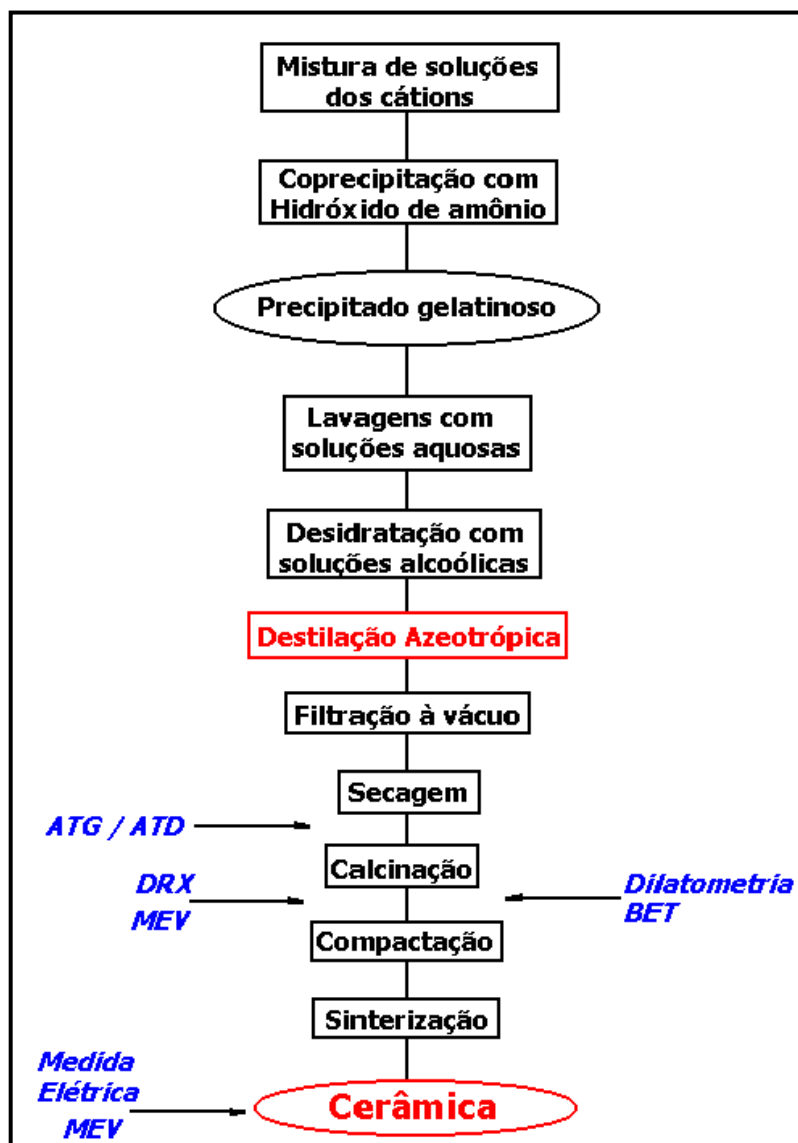


Figura 1: Diagrama de blocos da metodologia utilizada.

As análises feitas nos pós calcinados foram: análises termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD) (STA409, Netzsch), retração linear (DIL 402 E/7, Netzsch), área de superfície específica por adsorção gasosa (ASAP 2010, Micromeritics), difratometria de raios X (AXS D8 Advance, Bruker), e observação da morfologia dos aglomerados em microscópio eletrônico de varredura (LEO 440I, Oxford). As amostras sinterizadas foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura. Medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas entre 5Hz e 13MHz entre 280°C e 540°C num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado, via HPIB, a um controlador HP série 900. Prata coloidal foi aplicada nas amostras como material de eletrodo, seguida de tratamento térmico para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas nas superfícies das amostras, a 550°C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um resultado típico de análises termogravimétrica e térmica diferencial é mostrado na figura 2.

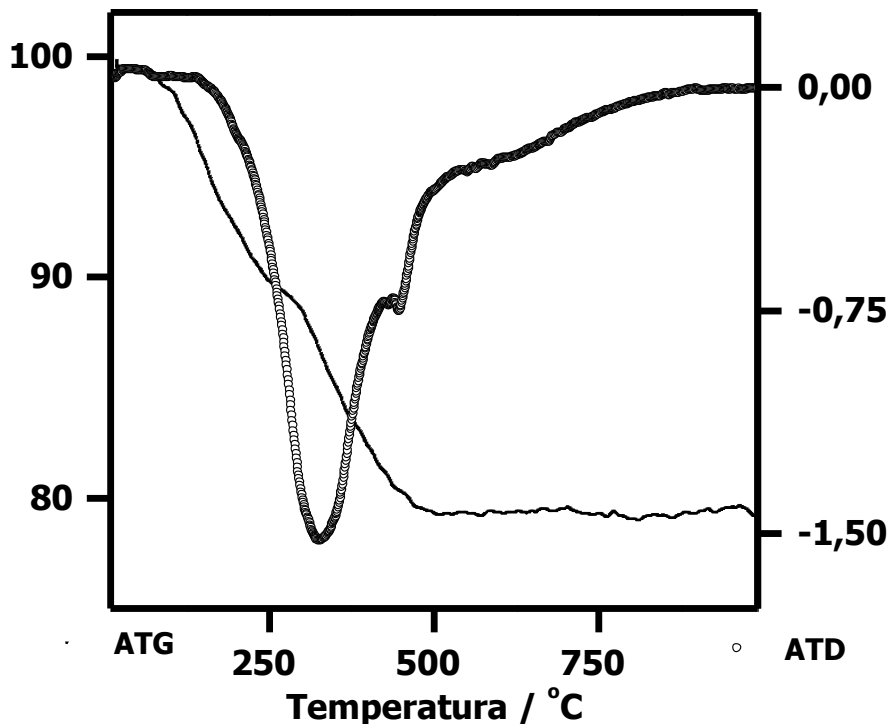


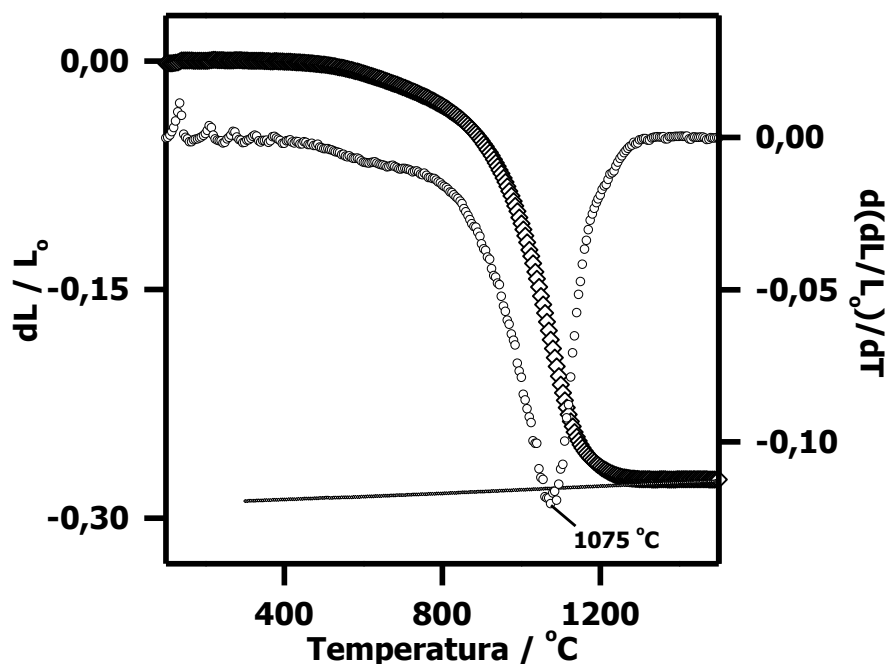
Figura 2: Curvas ATG e ATD típicas do gel de zircônia-ítria.

A curva ATG apresenta uma perda de massa significativa até aproximadamente 450°C relacionada com a perda de componentes orgânicos do sistema. A perda de massa total é de 20 a 25%, sendo que acima de 450°C a perda é pouco significativa.

Pela curva ATD pode-se verificar que há um pico exotérmico para esta amostra em aproximadamente 280°C relativo a eliminação de materiais orgânicos do sistema. Além disso apresenta um segundo pico exotérmico em aproximadamente 445°C referente a cristalização da amostra.

De forma geral estes resultados de análise térmica mostram que o principal fenômeno responsável pela perda de massa é a eliminação de materiais orgânicos do sistema; para temperaturas superiores a 450°C a perda de massa é pouco significativa; e além da eliminação de materiais orgânicos, o único fenômeno importante que ocorre neste intervalo de temperatura (até 1000°C) é a cristalização.

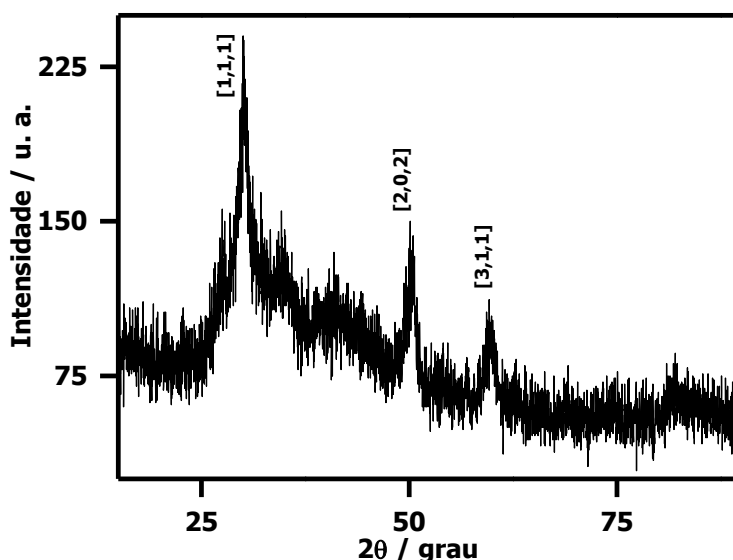
Na figura 3 é mostrada a curva de retração linear e sua derivada, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.



**Figura 3:** Curva de retração linear em função da temperatura e curva derivada da retração linear.

A temperatura indicada na figura 3, relativa a derivada da curva de retração linear refere-se a temperatura de retração máxima da amostra. Pela figura pode-se observar que a temperatura do início da retração é de 935°C e a temperatura final é de aproximadamente 1255°C. A amostra apresenta uma retração total de aproximadamente 27%. Além disso, pode-se observar que a retração da amostra ocorre num único estágio.

A difratometria de raios X foi feita para o pó calcinado. O difratograma referente a esta análise é mostrado na figura 4.



**Figura 4:** Difratograma de raios X da amostra calcinada.

Pelo difratograma pode-se observar que a amostra calcinada apresenta picos relativos a fase tetragonal (JCPDS nº 17-923), embora ainda apresente baixa cristalinidade.

A determinação da área de superfície específica pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) forneceu um área de superfície específica de  $132,1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  para o material calcinado, na forma de pó. Supondo-se que todas as partículas são esferoidais, pode-se estimar o diâmetro esférico equivalente,  $d$ , pela equação:  $d = 6/(S.DT)$ , onde  $S$  é a área de superfície específica e  $DT$  é a densidade teórica. Calculando-se o diâmetro esférico equivalente, obtém-se o valor de 7,5nm. O valor

obtido é próximo, mas inferior aos valores encontrados na literatura. Isto mostra que o processo de síntese utilizado, em condições estudadas e otimizadas, fornece um material com alta reatividade.

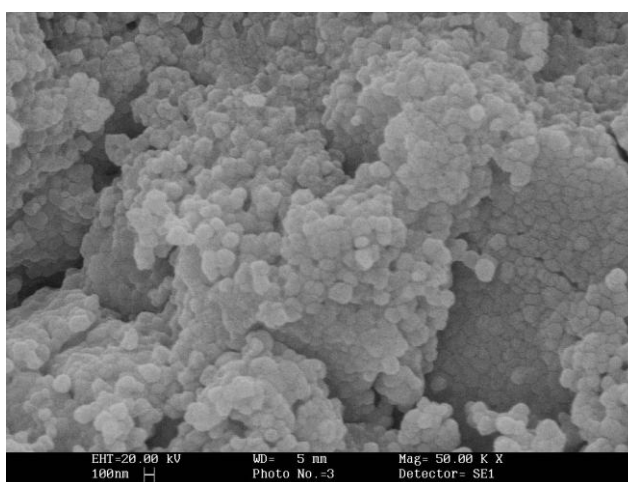
Na literatura existem muitos trabalhos relacionados com o sistema  $ZrO_2:3\% \text{ mol } Y_2O_3$ , onde pode se encontrar diversos valores para a densidade teórica deste material, entre  $6,04\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $6,12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Para os cálculos da porcentagem da densidade teórica (% DT) assumiu-se o maior valor encontrado, ou seja,  $6,12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

A densidade foi calculada para amostras submetidas a tratamentos de sinterização em temperaturas entre  $1170$  e  $1200^\circ\text{C}$ , e tempos entre 30min e 8h. Os valores de densidade relativa estão entre 94% e 99%. Esses resultados mostram uma alta densificação mesmo para aquelas amostras que foram sinterizadas por tempos reduzidos em temperaturas relativamente baixas.

Foram observadas amostras do pó calcinado e fratura das amostras sinterizadas com diferentes aumentos para estudo da morfologia das partículas e grãos.

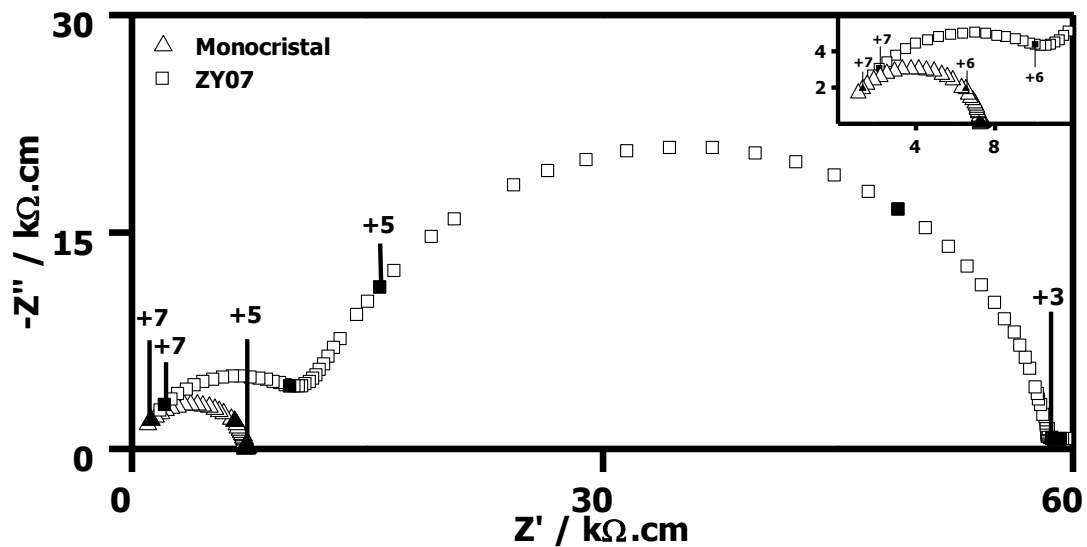
As micrografias do material calcinado mostraram que o pó apresenta-se aglomerado, e com uma distribuição de tamanho alargada.

As micrografias da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas em temperaturas diferentes com mesmo tempo de sinterização, e com o mesmo aumento, mostram um material bem denso, com poucos poros. Além disso, pode-se estimar o tamanho médio de grãos em torno de 100nm. A micrografia mostrada na figura 5 revela a superfície de fratura de uma amostra sinterizada a  $1185^\circ\text{C}$ .

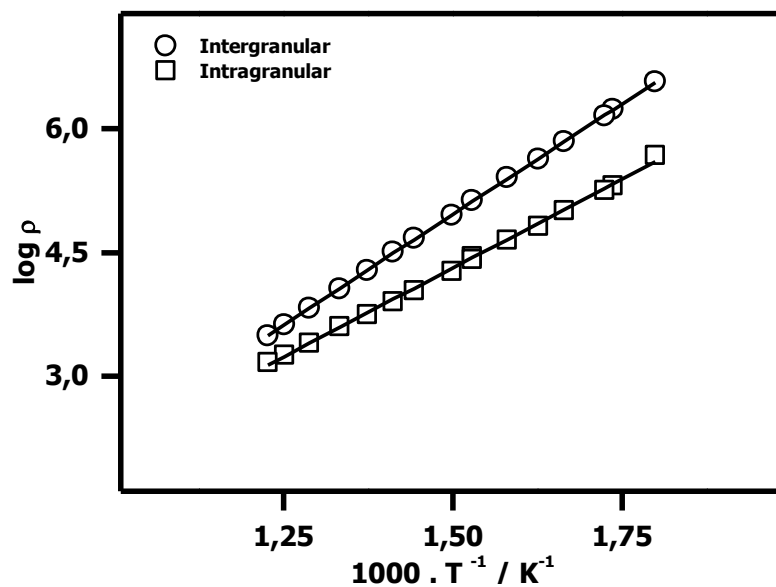


**Figura 5:** Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de uma amostra sinterizada a  $1185^\circ\text{C}$ , com aumento de 50000 vezes.

As medidas elétricas foram comparadas com as de um monocristal ( $\text{ZrO}_2$ :3% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Ceres Co) de mesma composição. O diagrama de impedância e a curva de Arrhenius são apresentados a seguir.



**Figura 6:** Diagrama de impedância de uma cerâmica sinterizada contendo 3% em mol de ítria, e de um monocristal de igual composição.



**Figura 7:** Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de uma cerâmica policristalina de zircônia-3% mol ítria.



Na figura 6 pode-se observar a presença de dois semicírculos para a amostra sinterizada, por se tratar de um policristal, o que não é observado para o monocristal. O semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade intragranular, e o semicírculo de baixa frequência, de maior diâmetro, está relacionado ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão. Os números localizados no gráfico representam o logaritmo decimal da frequência de relaxação. Sendo o tamanho médio de grãos comparativamente pequeno, é esperado uma alta densidade de contornos de grão e conseqüentemente uma contribuição significativa destes no aumento da resistividade elétrica total do eletrólito sólido.

A análise dos diagramas para todas as temperaturas de medida permite a obtenção da curva de Arrhenius, conforme a figura 7. A partir desta curva é possível obter o valor de energia de ativação do processo de condução. Para a amostra policristalina o valor obtido foi de 0,86eV para o grão, e 1,07eV para os contornos de grão. Esses valores concordam com aqueles mencionados na literatura.

## **CONCLUSÕES**

As principais conclusões deste trabalho são:

- 1- Acima de 450°C a perda de massa é insignificante e os únicos fenômenos envolvidos até a temperatura de 1000°C são a liberação de materiais orgânicos e a cristalização do material;
- 2- O material apresenta uma rápida cinética de retração que ocorre em um único estágio;
- 3- O material apresenta elevada área de superfície específica mostrando alta reatividade;
- 4- A cerâmica sinterizada apresenta elevadas densidades mesmo a baixas temperaturas e tempos de sinterização;
- 5- As cerâmicas obtidas apresentam microestrutura uniforme com pouca porosidade, e tamanho médio de grãos estimado em 100nm;

O aprimoramento da técnica de síntese da solução sólida permitiu obter cerâmicas sinterizadas com propriedades otimizadas.

## AGRADECIMENTOS

A FAPESP (97/14238-4), CNPq, CNEN e PRONEX. S. K. Tadokoro agradece à FAPESP pela bolsa de Mestrado (98/09976-9).

## REFERÊNCIAS

1. T. L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot, J. C. Bernier, J. Mater. Sci. 26, (1991), p. 3787.
2. R. Singh, C. Gill, S. Lawson, G. P. Dransfield, J. Mater. Sci. 31, (1996), p. 6055.
3. P. Durán, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure, J. Eur. Ceram. Soc. 16, (1996), p. 945.
4. D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, Thermochemica Acta 256, (1995), p. 391.
5. D. W. Johnson Jr, J. Am. Ceram. Soc. 60, (1981), p. 221.
6. Z. Zhang, H. Shan, J. Eur. Ceram. Soc. 17, (1997), p. 713.
7. H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, J. Mater. Sci. 30, (1995), p. 5508.
8. H. Hahn, Nanostructured Materials 2, (1993), p. 251.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOPHASE Y-TZP CERAMICS

### ABSTRACT

*ZrO<sub>2</sub> : 3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-TZP) nanosized powders have been prepared by the coprecipitation technique. The main purpose is to optimize the synthesis procedures to obtain nanophase sintered ceramics. Several characterization techniques were used: thermal analyses, X-ray diffraction, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. Electrical resistivity results were compared with those obtained for a single crystal with the same yttria content. The main results show that the precise control of synthesis and processing techniques allows for obtaining sintered ceramics with optimized properties.*

Keywords: synthesis, densification, nanophase materials