

Crescimento de grãos em cerâmica Y-TZP nanoestruturada sinterizada em baixas temperaturas

(Grain growth in sintered nanostructured Y-TZP ceramics at low temperatures)

M.P. Cangani¹; M.N. Quintino²; D. Rodrigues Júnior¹; C. Santos²; E. Saito¹; J.P.B. Machado³

¹ Escola de Engenharia de Lorena - USP

Estrada Municipal do Campinho, s/n - Pte. Nova, Lorena - SP

² Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende - UERJ

Rodovia Presidente Dutra km 298, Pólo Industrial – Resende-RJ

³ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Av. dos Astronautas, 1.758 - Jardim da Granja, São José dos Campos - SP

Resumo

Neste trabalho, o efeito dos parâmetros de sinterização no crescimento de grãos das cerâmicas nanométricas a base de Y-TZP sinterizadas a 1300°C e 1400°C, foi estudada utilizando processamento digital. Pós de zircônia foram compactados a 80MPa e posteriormente sinterizadas em temperaturas de 1300°C ou 1400°C em diferentes patamares, variando de 2 a 16h, e então, caracterizadas por difração de raios-X e densidade relativa em microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que em todas as condições de sinterização a densidade relativa obtida foi superior a 97% independente da condição de sinterização utilizada. Em todas as amostras ZrO₂ tetragonal foi a principal fase cristalina observada. A caracterização microestrutural indica que os pós apresentam tamanhos médios nanométricos variando entre 40-90 nm e 55-160 nm, em função do tempo de patamar a 1300°C e 1400°C respectivamente. Os resultados são discutidos em função do crescimento de grão observado e dos efeitos dessas características nanoestruturadas em sua respectiva tenacidade a fratura.

Palavras chave: ZrO₂(Y₂O₃) nanocristalina, nanoestrutura, sinterização, crescimento de grão, análise digital de imagens.

Abstract

In this work, the effect of sintering parameters on the grain growth of sintered Y-TZP nanometric ceramics at 1300° C and 1400° C was studied using digital processing. Zirconia powders were compacted at 80MPa and then sintered at 1300°C or 1400°C at different levels, ranging from 2 to 16h, and then characterized by X-ray diffraction and relative density in scanning electron microscopy. The results indicated that in all sintering conditions the relative density obtained was higher than 97% regardless of the sintering condition used. In all samples tetragonal ZrO₂ was the main crystalline phase observed. The microstructural characterization indicates that the powders present average nanometric sizes varying between 40-90 nm and 55-160 nm, as a function of the plateau time at 1300 ° C and 1400 ° C respectively. The results are discussed as a function of the observed grain growth and the effects of these nanostructured characteristics on their respective fracture toughness.

Keywords: ZrO₂(Y₂O₃) nanocrystalline, nanostructure, sintering, grain growth, digital image analysis

INTRODUÇÃO

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (ZrO_2 - Y_2O_3), também chamada de Y-TZP [1, 2], exibe uma excelente combinação de propriedades como alta rigidez, alta resistência à abrasão e inércia química, sendo amplamente utilizada e estudada cientificamente. Além disso, o Y-TZP está entre os materiais cerâmicos com maior tenacidade à fratura [3, 4]. Um dos maiores desafios para ampliar ainda mais o campo de aplicação de zircônia é a melhoria de sua confiabilidade pelo uso de materiais de partida de maior qualidade, bem como melhor controle e compreensão dos processos de processamento e sinterização. Nesse contexto, o domínio dos aspectos relacionados à densificação e ao desenvolvimento microestrutural durante a sinterização é fundamental para o sucesso. No passado, descobriu-se que a falta de controle de características microestruturais pode criar sérios problemas relacionados à falha de cerâmica, seja por crescimento exagerado de grãos ou falhas relacionadas à degradação dessas cerâmicas [1-3].

A utilização de pós de partida nanoparticulados na produção de materiais cerâmicos é de grande interesse científico e tecnológico, devido à sua maior sinterabilidade, que pode reduzir a temperatura e/ou o tempo de sinterização, resultando também em microestruturas de grão extremamente fino e com propriedades mecânicas aprimoradas. No caso de cerâmicas à base de ZrO_2 , usando nanopartículas, foi relatada uma melhora na tenacidade à fratura devido à maximização da fase tetragonal e tensões geradas [5-7]. Portanto, o ciclo de sinterização deve ser cuidadosamente escolhido para aproveitar as propriedades únicas dos materiais nanoestruturados.

Diferentes estudos mostram a relação entre o processamento e o tamanho de grão adquirido. Kim et al. [8] utilizaram ZrO_2 ultrafina prensado a quente (3mol% Y_2O_3) com um tamanho de partícula variando de 58 a 76nm sob uma pressão de 100MPa a 1000°C, obtendo materiais com um tamanho médio de grão de 0,25 μ m. Nos experimentos de Tekeli et al. [9], o ZrO_2 sinterizado estabilizou com 8mol% Y_2O_3 a 1350°C por 1h e atingiu densificação completa. Zhou et al. avaliaram o ZrO_2 sinterizado a 1350°C por 2h e posterior tratamento térmico das amostras por 2, 6, 12, 18, 24 ou 30h e observou tamanhos de grãos variando de 0,5 a 1,3 μ m.

O crescimento de grãos em materiais cerâmicos pode ser descrito pela Equação (A):

$$G(t)^n - G_0^n = kt \quad (A)$$

Onde G (t) representa o tamanho de grão no tempo t, G_0 o tamanho de grão no tempo zero, n o expoente de crescimento de grão, k a constante de taxa de crescimento de grão que

depende da mobilidade de limite de grão e energia de superfície específica e t o tempo. A constante de velocidade de crescimento de grãos, k , pode ser determinada pela equação do tipo de Arrhenius (B):

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (B)$$

onde k representa a constante de velocidade, k_0 a constante pré-exponencial, Q a energia de ativação do crescimento de grão, R a constante de gás universal e T a temperatura absoluta. Rearranjando a equação (A) e (B) é possível calcular a constante de crescimento de grãos k , pela seguinte equação:

$$k = \frac{G^n - G_0^n}{t} \quad (C)$$

Nesse trabalho cerâmicas a base de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanométrica foram sinterizadas a $1300^\circ C$ ou $1400^\circ C$, afim de analisar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização no seu crescimento de grão.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi um pó nanocristalino de zircônia (ZrO_2) estabilizada com 3% mol de ítria (Y_2O_3), contendo ligante depositado por “*spray-drier*”, que foi adquirido da empresa TOSOH Corp. (Japão). A tabela I apresenta as características químicas e físicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela I – Especificações da matéria prima utilizada neste trabalho

Propriedades	Valores
% Y_2O_3	3% mol.
Fases cristalinas (Relação T/M)	90% tetragonal / 10% monoclinica
Tamanho do cristalito	30 nm
Área superficial específica	23 m ² /g
Densidade Teórica	6,05 g/cm ³
Outras características	Pó com morfologia esférica apresentando 3 % peso de ligante.

Corpos à verde foram confeccionados utilizando uma matriz cilíndrica de aço temperado, de 10 mm de diâmetro. O pó de zircônia foi compactado a 80 MPa, por 30s, e obtendo-se corpos à verde com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

Os corpos à verde foram então sinterizados nas temperaturas de $1300^\circ C$ e $1400^\circ C$ utilizando forno modelo FE1600 – INTI, com patamares de 0, 2, 4, 8 e 16 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de $5^\circ C/min$.

O cálculo da massa específica aparente foi realizado utilizando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica aparente da cerâmica sinterizada e a massa específica teórica fornecida pelo fabricante.

As fases cristalinas presentes no pós de partida e nas amostras sinterizadas, foram identificadas por difração de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 20^o e 80^o, aplicando-se passo de 0,05^o e 3 segundos por contagem.

Na etapa de lixamento, usou-se as granas de diamante de 40 e 20 μ m. Em seguida foi realizado polimento das amostras, utilizando suspensões de diamante com granulometrias de 15, 9, 6 μ m. Nas etapas de lixamento e polimento semi-automático, usou-se uma politriz JEAN WIRTZ – Phoenix 4000 da Buehler. Para o polimento automático, etapa final da preparação, utilizou-se suspensões de diamante com granulometrias de 3 e 1 μ m, utilizando e a rotação constante de 300 rpm - 20 minutos, com uma carga de 100 N, utilizando politriz automática Spectrum System 1000 da LECO.

Após a etapa de preparação ceramográfica, foi realizado ataque térmico, tendo como objetivo a revelação da microestrutura do material. Para as amostras sinterizadas a 1300^oC foi feito o ataque térmico a 1280^oC com patamar de 15 minutos, a taxa de aquecimento foi de 20^oC/min e de resfriamento de 10^oC/min. Para as amostras sinterizadas a 1400^oC foi feito o ataque térmico a 1380^oC com patamar de 15 minutos, a taxa de aquecimento foi de 20 ^oC/min e de resfriamento de 10 ^oC/min.

Para a aquisição e captura das micrografias foi utilizado um microscópio Leica modelo DM IRM. Este equipamento possui uma câmera analógica Samsung modelo SCC 131 acoplada a um analisador de imagens Leica QWin. O analisador utiliza um software QWin versão 2.3 Standard. Todas as imagens capturadas pelo analisador apresentaram uma resolução de 640 x 480 pixels.

A perfilometria pelo método *stylus* é uma caracterização topográfica feita com uma agulha (geralmente de diamante) que se move verticalmente à medida que realiza a varredura da amostra. O movimento da agulha é registrado com um transdutor, gerando resultado da rugosidade superficial da amostra. Este método é ideal para varredura de superfícies duras em que se exige baixa resolução lateral (quando comparado com um Microscópio de Força Atômica) [10].

Na perfilometria óptica, uma fonte de luz colimada, acoplada a um microscópio, ilumina simultaneamente a superfície em estudo e uma superfície de referência. Quando os raios de luz são refletidos pelas duas superfícies, são combinados e formam-se franjas de

interferência, cuja *Transformada de Fourier* fornece uma representação topográfica da superfície. O diferencial dessa metodologia em relação à perfilometria *stylus* é a maior precisão e a leitura de uma área mais representativa, e não apenas de uma linha, como ocorre no perfilômetro *stylus* [10]. Foi utilizado nesta etapa o perfilômetro óptico da marca VEECO modelo WYKO NT 1100.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi realizada utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL, modelo JSM – 5310.

Por meio da microscopia de força atômica foi possível gerar um mapa topográfico da amostra. O Microscópio de Força Atômica (AFM) da VEECO, modelo Multimode V, foi utilizado com uma ponta de silício no modo de contato intermitente “tapping mode”, para obtenção das imagens.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização. É observado que o material apresentou melhor densificação em temperaturas mais altas, chegando à ordem de 100%, para as amostras sinterizadas a 1400°C por 8 a 16 horas, resultado superior aos obtidos para amostras sinterizadas a 1300°C, as quais atingiram no máximo 99,8% para a amostra sinterizada a 1300°C por 16 horas.

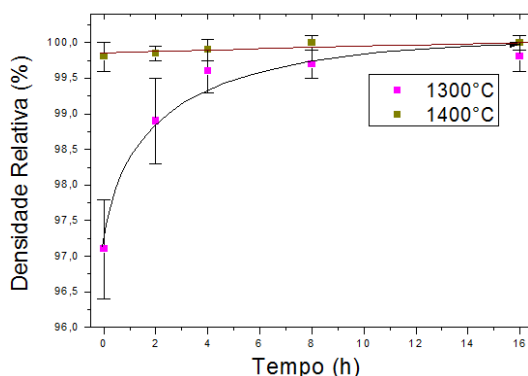


Figura 1 – Influência da temperatura de sinterização na densificação.

Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos, são apresentados nas Figuras 2 (a) e (b).

Foi avaliada a identificação qualitativa das fases cristalinas após a comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) com o uso de cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Após a sinterização, independentemente da temperatura

utilizada, o percentual de fase monoclinica presente na matéria prima, se transformou 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. A fase zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais.

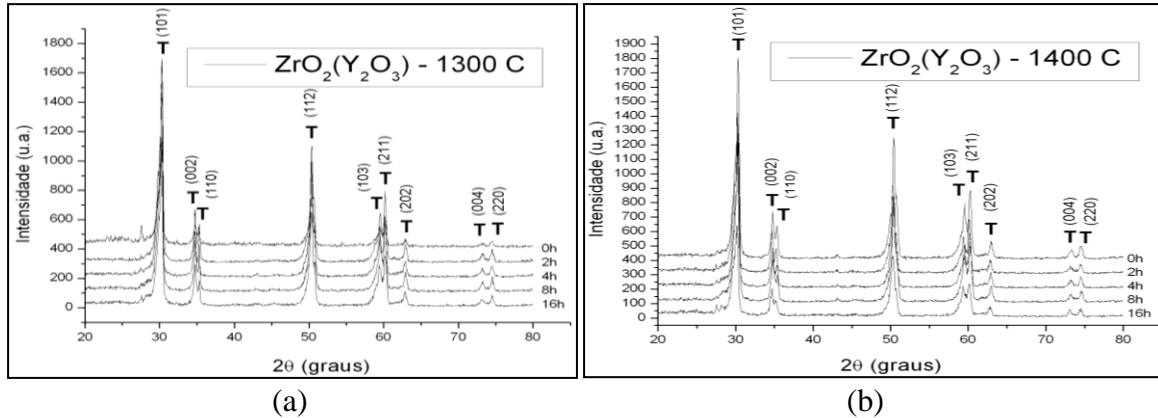


Figura 2 – Difratogramas de raios X: (a) amostras sinterizadas a 1300°C em diferentes tempos; (b) amostras sinterizadas a 1400°C em diferentes tempos.

A Figura 3 apresenta as imagens topográficas em 3 dimensões, da superfície das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por diferentes tempos. A análise topográfica é muito importante para a correlação da preparação ceramográfica com os defeitos superficiais nas amostras. Nas imagens topográficas obtidas via perfilômetria óptica, os picos são representados por cor vermelha e os vales pela cor azul. É possível notar que a amostra 1300°C/0h apresenta uma maior concentração de regiões com picos e vales, e alguns poros proeminentes.

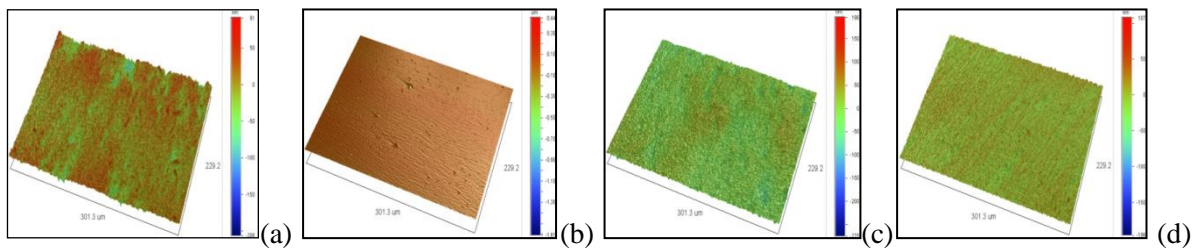


Figura 3 - Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) obtidas por perfilometria óptica sinterizada: (a) 1300°C/0h; (b) 1300°C/16h; (c) 1400°C/0h; (d) 1400°C/16h;

A Figura 4 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras sinterizadas em condições extremas (1300°C por 0 horas (ausência de isoterma) e 1400°C por 16 horas).

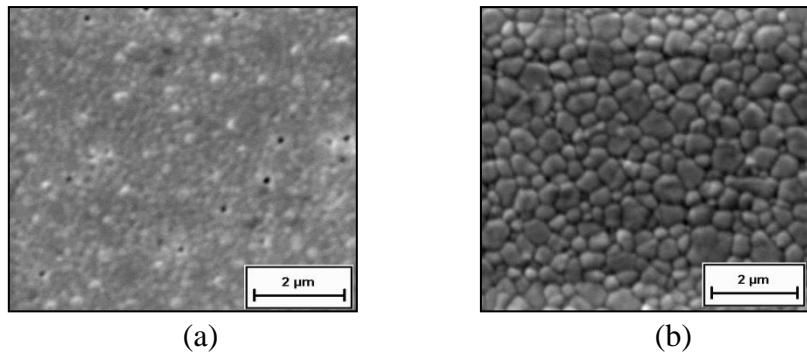


Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) sinterizadas a: (a) $1300^\circ C/0h$, (b) $1400^\circ C/16h$.

Pela observação das micrografias, Figura 4, obtidas por MEV no modo elétrons secundários, nota-se que a amostra sinterizada a $1300^\circ C/0h$ (ausência de isoterma) representada pela imagem (a) apresenta microporos em sua superfície, como resultado de uma menor densidade relativa, $97,1 \pm 0,7$ (%), quando comparada com a amostra sinterizada a $1400^\circ C$ por 16 horas, que apresenta praticamente 100% de densidade relativa. Nessa figura nota-se que a amostra sinterizada a $1400^\circ C$ por 16 horas, não apresenta microporosidade superficial. Pode-se observar a presença de grãos equiaxiais de zircônia, mostrando que os aumentos da temperatura e do tempo de sinterização favorecem significativamente o crescimento dos grãos [12].

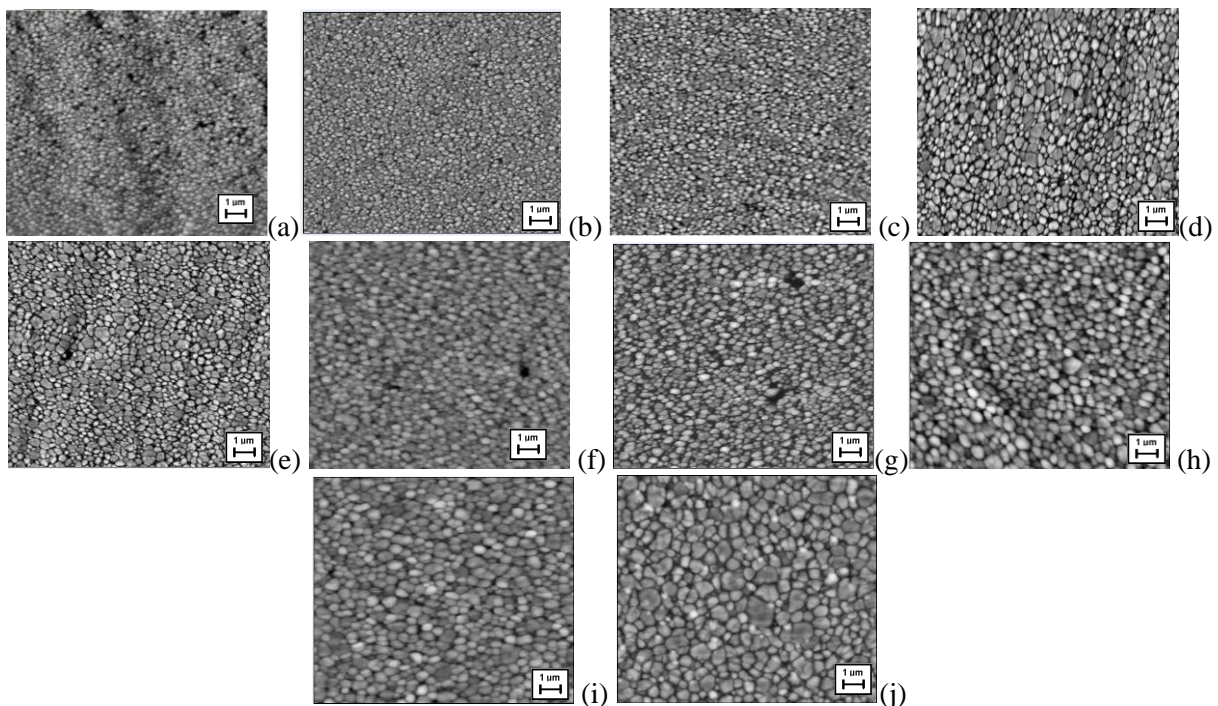


Figura 5 – Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) sinterizada a: (a) $1300^\circ C/0h$; (b) $1300^\circ C/2h$; (c) $1300^\circ C/4h$; (d) $1300^\circ C/8h$; (e) $1300^\circ C/16h$; (f) $1400^\circ C/0h$; (g) $1400^\circ C/2h$; (h) $1400^\circ C/4h$; (i) $1400^\circ C/8h$; (j) $1400^\circ C/16h$.

A microscopia de força atômica foi utilizada para caracterizar o delineamento dos contornos de grão, como uma alternativa ao insucesso da caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. O processamento digital das imagens foi feito com auxílio do software livre *Image J*, tendo como objetivo a melhoria do delineamento dos contornos de grão e determinação dos parâmetros microestruturais, tais como o tamanho médio de grãos (μm) e a densidade de grãos por unidade de área ($\text{n}^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$).

A Figura 5 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica para as amostras sinterizadas a 1300°C ou a 1400°C por 0, 2, 4, 8 e 16h. Os valores dos tamanhos médios de grãos (D_m) das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas, estão apresentados na Tabela II. Além disso, a Figura 6 apresenta as curvas de variação dos tamanhos médios de grãos (μm) e as curvas de variação das densidades de grãos ($\text{n}^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$) em função da temperatura e do tempo de sinterização.

Tabela II - Tamanhos médios de grãos (D_m) das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas.

Condição de Sinterização	D_m (μm)	Condição de Sinterização	D_m (μm)
1300°C/2h	0,039±0,02	1400°C/2h	0,055±0,04
1300°C/4h	0,048±0,06	1400°C/4h	0,089±0,08
1300°C/8h	0,061±0,07	1400°C/8h	0,132±0,10
1300°C/16h	0,088±0,07	1400°C/16h	0,160±0,14

A amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas, representada pelas figuras 5, apresenta uma microestrutura com grãos micrométricos, podendo-se observar a presença de heterogeneidade no diâmetro médio dos grãos, mostrando que os tratamentos térmicos por longos tempos favorecem o crescimento preferencial de alguns grãos [12]. Com os valores da Tabela II, pode-se observar que quanto maior for à temperatura e tempo de sinterização, maior será o desvio padrão do diâmetro médio dos grãos, confirmando a existência de um crescimento heterogêneo de grãos. A metodologia utilizada para a revelação microestrutural das amostras cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica, de forma padronizada e com representatividade estatística, mostrou-se eficiente, levando a resultados que podem ser utilizados para verificar as correlações entre as propriedades mecânicas e a microestrutura dos materiais. Foi possível estudar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na cinética de crescimento de grãos.

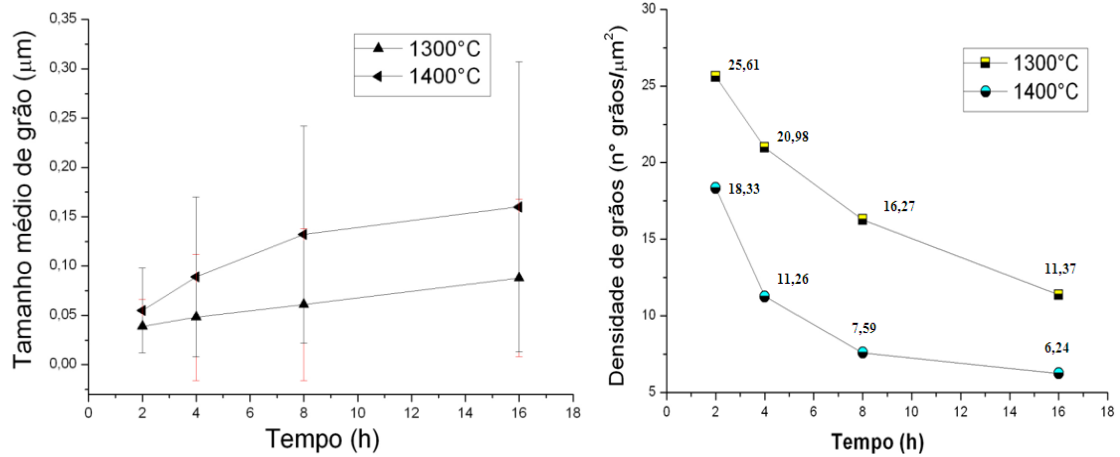


Figura 6 – Efeito de tempo de isoterma no tamanho médio de grãos (μm) e densidades de grãos ($\text{n}^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$) das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a 1300°C e 1400°C .

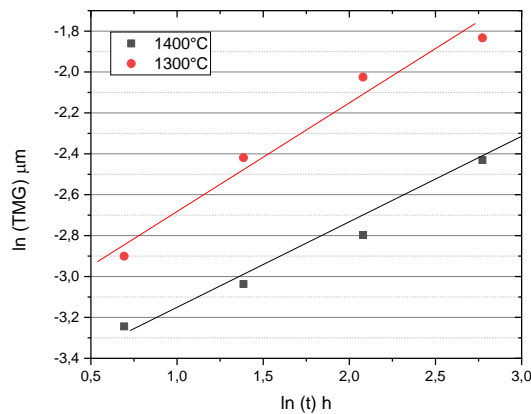


Figura 7 - Linearização do tamanho médio de grão em função do tempo de patamar.

A Figura 7 apresenta os resultados da linearização dos tamanhos de grão das cerâmicas, em função das temperaturas de sinterização estudadas. É possível observar que em ambas temperaturas, o expoente de crescimento de grão, n , calculado a partir das equações (A), (B) e (C) é de 2,0 e 2,6 para as temperaturas estudadas. Esses valores correspondem a crescimento de grão regido por difusão de contornos de grão.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sinterizadas cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ e analisados os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização no crescimento de grão. Foi possível verificar que foi obtida densificação completa para amostras sinterizadas a 1400°C (8h a 16h em isoterma). Os tratamentos térmicos por longos períodos induzem o crescimento

preferencial de alguns grãos, levando a uma distribuição bimodal consoante ao aumento da temperatura e tempo de sinterização. Além disso, o valor do expoente de crescimento de grão encontrado corresponde a um crescimento de grão regido por difusão de contornos de grão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processo) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Hench, LL. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [7], 1705-1728, 1998.
- [2] Anusavice, KJ. *Phillips Materiais Dentários*. 11nd Ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora, p.800, 2005
- [3] Willians, DF. *Medical and Dental Materials*. Weinheim: Volume Editor D. F. Williams, VCH, 1991. p.469 (Materials Science and Technology, Vol. 14).
- [4] Stevens, R. *An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics*. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [5] Kelly, JR; Denry, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental Materials*, Washington, 24. 289-298, 2008.
- [6] Fang, ZZ; Wang, H. Densification and grain growth during sintering of nanoparticled particles. *International Materials Reviews*, 53 [6] 326-352, 2008.
- [7] Koch, CC. Structural nanocrystalline materials: an overview. *Journal of Materials Science*, 42 [5]. 1403-1414, 2007.
- [8] Kim, H-C.; Sho, I-J.; Jeong, I-K; Ko, I-Y, Munir RZA. Sintering of ultra-fine tetragonal yttria-stabilized zircônia ceramics. *Journal of Material Science*, 42, 9409-9414, 2007.
- [9] Tekeli, S.; Erdogan, M.; Aktas B. Influence of α -Al₂O₃ addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol% Y₂O₃-stabilised cubic zirconi (c-ZrO₂). *Ceramic Internacional*, 30[8], 2203-2209, 2004.
- [10] SILVA, A. A. Efeitos topográficos em espectros RBS. 130 p. Tese (Doutorado em Ciências), São Paulo – SP, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2006.
- [11] GOLDSTEIN, J.I. *Scanning microscopy and X-ray microanalysis* 2nd.ed.. New York: Plenium Press, 1992.
- [12] KWON, N., KIM, G., SONG, H. S., LEE, H. Synthesis and properties of cubic zircônia alumina composite by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.*, v. A299, p. 185-194, 2001.