

## Sinterização de Póss Nanoparticulados de $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Efeito da pressão de compactação na densificação

### *Sintering of nanopowders of $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Effect of compaction pressure on densification*

Alexandre Alvarenga Palmeira<sup>1,2</sup>

Roberto de Oliveira Magnago<sup>1,3</sup>

Marcelo José Bondioli<sup>4</sup>

Gláycy Cassaro Pereira<sup>1</sup>

Kurt Strecker<sup>4</sup>

Claudinei dos Santos<sup>2,3</sup>

Artigo  
Original

Original  
Paper

#### Palavras-chave

Zircônia estabilizada com ítria

Sinterização

Pressão de compactação

Densificação

#### Resumo

Neste trabalho, o estudo da sinterização de póss nanoparticulados de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  por dilatométrica foi realizado visando identificar o efeito da variação de pressão de compactação nos resultados finais de densificação de materiais sinterizados. Póss nanoparticulados foram compactados em diferentes pressões de compactação, utilizando prensagem uniaxial. Os compactos foram submetidos à dilatométrica, em temperaturas finais de 1250 a 1400°C, com patamares de sinterização variando de 0 a 8h. Corpos de prova sinterizados foram caracterizados por Difração de Raios-X e densidade relativa, utilizando Método de Arquimedes. Os resultados foram comparados com póss microparticulados de mesma composição química visando comparar o efeito do tamanho de partículas nos parâmetros de densificação. As amostras foram ainda submetidas à caracterização microestrutural visando identificar o tamanho médio dos grãos em cada condição de sinterização utilizada, em ambos os materiais.

#### Abstract

*In this work studied the powders (nano) sintered of  $ZrO_2(Y_2O_3)$  by dilatometry. Was identified the effect of compaction pressure variation in the final results of densification of materials. Powders were compacted at different compaction pressures. The compacts were subjected to temperatures of 1250°C to 1400°C with sintering levels ranging from 0 to 8 hours. Samples were characterized by X-ray diffraction and relative density using Archimedes method. The results were compared with powders (micro) of similar composition in order to compare the effect of particle size on densification parameters. The samples were further subjected to microstructural characterization in order to identify the average grain size of the sintering under each condition used in both materials.*

#### Keywords

Zirconia stabilized with Ytria

Sintering

Compaction pressure

Densification

<sup>1</sup> UniFOA – Centro Universitário de Volta Redonda

<sup>2</sup> USP/EEL – Escola de Engenharia de Lorena / Universidade de São Paulo

<sup>3</sup> UERJ/FAT – Universidade do Estado do Rio de Janeiro / Faculdade de Tecnologia

<sup>4</sup> UFSJ – Universidade Federal São João Del-Rey

## 1. Introdução

O uso de materiais cerâmicos à base de zircônia tetragonal estabilizada com ítria,  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , teve início na década de 70. Este material tem sido difundido entre outras, na área da implantodontia, devido às características estéticas e suas excelentes propriedades mecânicas [1,2 e 3]. Está bem estabelecido que adições de zircônia tetragonal pudessem ainda melhorar a tenacidade a fratura de outros materiais cerâmicos compósitos, baseando-se na transformação de fase tetragonal-monoclínica que é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 3 a 5% [4]. Esse fenômeno gera campos de tensão ao redor dos grãos da matriz cerâmica, os quais dificultam a propagação de trincas melhorando a tenacidade do material. Quando essa cerâmica é usada para componente protético dentário, há aumento da sua vida útil além de considerável ganho na confiabilidade desses implantes [5].

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100 nm são chamadas de cerâmicas nanocristalinas. Visando reduções no tamanho de grão do corpo sinterizado, cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação às cerâmicas convencionais [6]. Em alguns casos as cerâmicas nanocristalinas são usadas como material-base para desenvolvimento de componentes, e algumas vezes, é aplicado como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas objetivando melhorar a tenacidade à fratura e sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas nanocristalinas, devido à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados além da dificuldade

de compactação e de controle do crescimento de grão durante o processo de sinterização. A partir da década de 90, várias empresas desenvolveram rotas de fabricação de pós nanométricos de  $ZrO_2$  estabilizados com 3% mol de  $Y_2O_3$ , com custo relativamente baixo e com grande facilidade de compactação devido à técnica utilizada na síntese do pó na qual ligantes são adicionados. Em função desse cenário, há um crescente interesse em pesquisas propostas a estudar o controle do crescimento de grão durante a sinterização.

Para produzir componentes cerâmicos nanocristalinos com boas propriedades, consistentes para aplicações como componentes de próteses dentárias, tais como coroas ou pilares, ambos por desenvolvimento experimental e teórico é importante avaliar a densificação e crescimento de grão desses compactos cerâmicos em alta temperatura.

O objetivo deste trabalho foi estudar a sinterização de pós-cerâmicos nanoparticulados de  $ZrO_2$  estabilizado com  $Y_2O_3$ , submetidos diferentes pressões de compactação e temperaturas de sinterização. Foram estudados os efeitos das condições de sinterização (temperatura final e tempo de isoterma) na densificação e no crescimento de grão dessas cerâmicas, e os resultados foram correlacionados com pós-cerâmicos microestruturados.

## 2. Materiais e métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho, cujas especificações são apresentadas na Tabela 1, são pós nanoparticulados e microparticulados de zircônia ( $ZrO_2$ ) tetragonal estabilizada com ítria da empresa TOSOH Corporation-Japan.

Tabela 1: Principais características dos pós-cerâmicos utilizados nesse trabalho.

Características	Especificações técnicas (Dados do Fornecedor)	
	ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) nanoparticulado	ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) microparticulado
Fabricante / identificação	TOSOH Corp. Japão / TZ 3Y-E	TOSOH Corp. Japão / TZ 3YSB
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,21 (3% mol)	5,26 (3% mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,247	≤ 0,005
SiO <sub>2</sub>	0,005	≤ 0,002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003	≤ 0,002
Na <sub>2</sub> O	0,023	0,013
Ligante orgânico (não identificado)	3,61	3,39
ZrO <sub>2</sub>	Balanço	Balanço
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	16,2 ± 2,0	7,0 ± 1,2
Tamanho médio de partículas (mm)	0,15	0,68
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6,05	6,05
Tamanho de cristalito (nm)	40	120

A técnica utilizada para a compactação foi a prensagem uniaxial a frio com ação única de pistão. O pistão e as paredes internas da matriz foram lubrificadas com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Após lubrificação da matriz e acondicionamento do pó de zircônia, foi utilizada a prensagem uniaxial utilizando pressões de compactação que variaram entre 12,3 e 73,5 MPa, em tempos de compactação fixos, de 60 s, por amostra.

Para as análises dilatométrica, corpos de prova de 4x4x10 mm<sup>3</sup> foram compactados e, em seguida, submetidos à análise por dilatometria visando avaliar a densificação/retração dos materiais. Foi utilizado dilatômetro Netzsch DIL-402 (UFSJ), com taxa de aquecimento de 10°C/min e com padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Baseados nessas amostras, os compactos foram sinterizados em temperaturas distintas de 1250°C, 1300°C, 1350°C ou 1400°C, com patamares máximos de 8h. Os resultados são apresentados em função de efeito de pressão de compactação e patamar de sinterização na retração total dos compactados.

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. A massa específica aparente, foi correlacionada com a massa específica teórica do ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) indicada pelo fabricante, e igual a 6,05 g/cm<sup>3</sup>. O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes.

## 2.1. Análise de Fases

As fases presentes nas matérias-primas e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios-X utilizando um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000. Este equipamento utiliza radiação Cu-Kα e a varredura estabelecida para análise foi estabelecida entre 20° e 80°, com passo angular de 0,05° e velocidade de 3s/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [7]. A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F<sub>M</sub>) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ( $\bar{1}11$ )<sub>M</sub> e (111)<sub>M</sub> e do pico tetragonal (101)<sub>T</sub> [8].

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1 + 0,311X_M} \quad (1)$$

onde:

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(111)_M + (\bar{1}11)_M + (101)_T} \quad (2)$$

e (111)<sub>M</sub>, 2θ= 28°, (111)<sub>M</sub>, 2θ= 31.2°, (101)<sub>T</sub>, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos ( $\bar{1}11$ )<sub>M</sub> e (111)<sub>M</sub> e no plano tetragonal (101)<sub>T</sub>. As amostras sinterizadas foram observadas quanto à microestrutura utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo

LEO 1450VP. Foram analisadas as amostras sinterizadas nas seguintes condições: **[A]** Amostras nanoparticuladas: Temperaturas de 1350°C, 1300°C, 1350°C ou 1400°C, tempos de isoterma de 0, 2, 4, 8 ou 16h; **[B]** Amostras microparticuladas: Temperaturas de 1530°C ou 1600°C, em tempos de isoterma de 0, 2, 4, 8 ou 16h.

Estas amostras foram submetidas a recobrimento de ouro para que se tornassem condutoras. A distribuição de tamanhos de grão foi realizada utilizando-se o software livre de análise de imagens *IMAGE J*. Recentemente foi realizado um trabalho visando adaptar o programa às necessidades de caracterizações em materiais cerâmicos, tais como  $ZrO_2(Y_2O_3)$  [9].

### 3. Resultados e discussão

Segundo Stevens [4], existem três casos de mecanismos de tenacificação que são eles: ‘Microtrincamento’, ‘Tensão compressiva superficial’ e ‘Transformação de Fases Induzida por Tensão’. Ressalta-se ainda que, alguns autores [10,11 e 12], afirmam: “*mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma*

*trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca*”.

Logo, segundo os autores [10,11 e 12], toda esta capacidade tenacificadora é baseada na presença da fase tetragonal. Sendo assim a fase monoclinica deve ser evitada durante a fabricação de cerâmicas de  $ZrO_2$ , por não possuir capacidade tenacificadora [13]. A presença de cerca de 10% volume deste material poderia denegrir as propriedades do produto final. Porém, em trabalhos recentes que utilizam pós de zircônia com características similares a estes utilizados neste presente trabalho [9 e 10] mostram que a fase monoclinica (presente em até 23% em peso) se converte integralmente em fase tetragonal após a sinterização entre 1300 e 1500°C.

#### 3.1. Caracterização dos Compactos

Os resultados de massa específica dos corpos à verde e a respectiva densidade relativa são apresentados na Tabela 2, tanto da  $ZrO_2-Y_2O_3$  nanoparticulada, quanto a microparticulada. Para o cálculo da densidade relativa foi utilizada a massa específica teórica do  $ZrO_2$  (3% mol  $Y_2O_3$ ), fornecida pelo fabricante e igual a 6,05 g/cm<sup>3</sup> [14].

**Tabela 2: Massa específica a verde dos corpos de prova compactados.**

Matéria-Prima	Identificação	Pressão de Compactação (MPa)	Massa Específica a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade Relativa a Verde [%]
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanoparticulada	Z01	12,3	1,99 ± 0,06	33,02 ± 1,16
	Z02	24,5	2,24 ± 0,01	37,09 ± 0,63
	Z03	37,0	2,47 ± 0,01	40,79 ± 0,64
	Z04	49,0	2,56 ± 0,05	42,25 ± 1,02
	Z05	61,0	2,61 ± 0,01	43,09 ± 0,67
	Z06	73,5	2,68 ± 0,02	44,36 ± 0,56
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Microparticulada	Z07	73,5	2,67 ± 0,03	44,25 ± 0,55

Os dados mostram um aumento gradativo da densidade relativa à verde, proporcional à pressão de compactação aplicada nos nanopós. Porém, não é possível indicar qual o limite de compactabilidade do nanopós estudados, em face dos resultados apresentados. Mas, percebe-se uma redução no ganho relativo de compactação, ou seja, na inclinação da curva *Densidade Relativa a Verde versus Pressão de Compactação*, com o aumento das pressões

estudadas. A pressão máxima estudada (73,5 MPa) a apresentou densidade a verde média de 44,36%. Granger e Guizard [15], desenvolveram estudo sobre sinterização de nanopós de  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , aplicando pressão uniaxial de compactação de 100MPa, em pó similar ao utilizado neste trabalho, TOSOH - TZ-3YE. Seus resultados indicaram densidade relativa entre 42 e 43%, indicando boa correlação com os resultados encontrados no presente estudo.

O pós microestruturado, submetido a pressões de 73,5 MPa apresentaram densidade relativa a verde média de 44,25%, e não apresentam variações significativas quando comparado ao resultado dos pós nanoparticulados. A similaridade pode estar associada a presença de quantidade similar de ligante, o qual pode estar acomodando possíveis alterações no grau de compactação das amostras. Esses resultados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De uma forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas, e assim, a sinterização por fase sólida é facilitada [13].

A seguir são apresentados os resultados do estudo de dilatometria. As amostras compactadas foram submetidas a sinterização em temperaturas de 1250°C, 1300°C, 1350°C e 1400°C, com taxa de aquecimento e resfriamento fixas em 10°C/min e com padrão de  $Al_2O_3$ . Considerando as seguintes análises:

### 3.2. Efeito da pressão de compactação na retração linear

A Figura 1 apresenta a curva dilatométrica dos pós de zircônia nanoparticulada, com diferentes pressões de compactação.

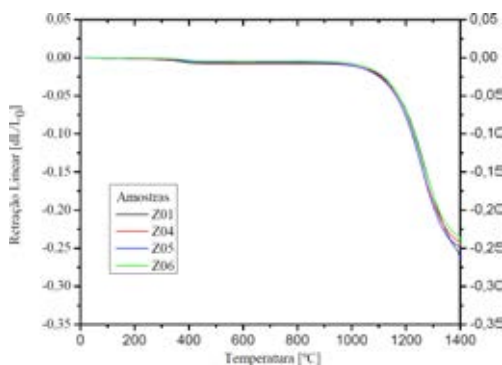


Figura 1: Retração linear ( $dL/L_0$ ) em função da temperatura e da pressão de compactação.

Os resultados indicam que o início da retração e consequentemente a densificação, efetivamente ocorre em temperaturas próximas a 1000°C. Nesta temperatura, os mecanismos de sinterização responsáveis pela densificação começam a atuar, reduzindo as dimensões do compacto, volumetricamente. Resultados similares foram encontrados por Granger e Guizard [15].

A pressão de compactação tem efeito associado aos valores de densidade relativa a

verde apresentados na Tabela 2, assim amostras menos compactas, prensadas com menores pressões, apresentam maiores índices de retração, justamente, por apresentarem menores valores de massa específica a verde. Deve ser observado ainda que há uma região, próxima a 400°C, onde uma sensível variação nos valores de retração está ocorrendo em todas as condições estudadas. Este comportamento está relacionado à liberação dos ligantes presentes nas matérias-primas. Como as taxas de aquecimento utilizadas na dilatometria foram de 10°C/minuto, é possível perceber que existe uma variação na retração do compacto, um pouco acima de 400°C. Pela observação da Figura 1 não é possível identificar variações significativas na densificação, que possam ser relatados ao aumento da densidade a verde (aumento da pressão de compactação). Porém, ao comparar os resultados da taxa de retração linear ( $dL/dT$ ) em função da temperatura, Figura 2 observou-se que a taxa máxima de retração linear ocorre em temperaturas da ordem de 1260°C a 1290°C, dependendo da pressão de compactação utilizada. Essa discrepância entre as temperaturas de máxima retração pode ser interpretada como um efeito da sensibilidade do material em função do aumento da pressão de compactação utilizada em sua consolidação, e pode ser representado graficamente conforme apresentado na Figura 3.

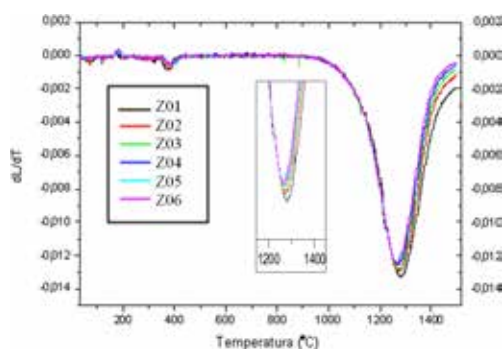


Figura 2: Velocidade de retração linear ( $dL/dT$ ) [mm/min] em função da temperatura de sinterização.

Mazaheri et.al. [16] também identificaram que a taxa de retração obtém uma máxima em temperatura da ordem de 1350°C, em material similar, porém compactado uniaxialmente a 150MPa, reforçando que o aumento da densidade a verde pode levar a uma discreta, mas considerável redução da taxa de retração do material.

Ressalta-se ainda que segundo Groza [17] e Gutmanas [18 e 19] geralmente é ob-



servado que na sinterização de pós nanométricos a mesma é afetada pela pressão de compactação, fato este que pode ser observado nas Figuras 2 e 3.

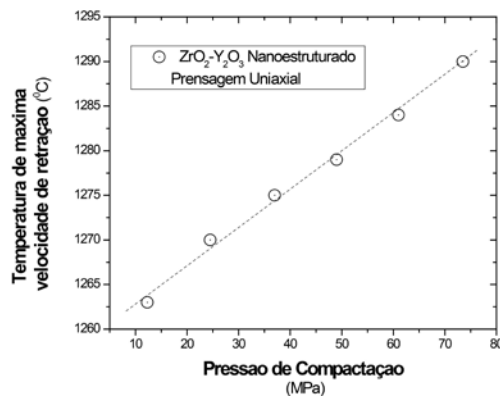


Figura 3: Efeito da pressão de compactação na temperatura de sinterização onde a máxima velocidade de retração linear ocorre.

A Figura 4 apresenta as curvas dilatométricas das amostras Z01 (12,3 MPa de compactação) e Z06 (73,5 MPa de compactação), sinterizadas a 1400°C.

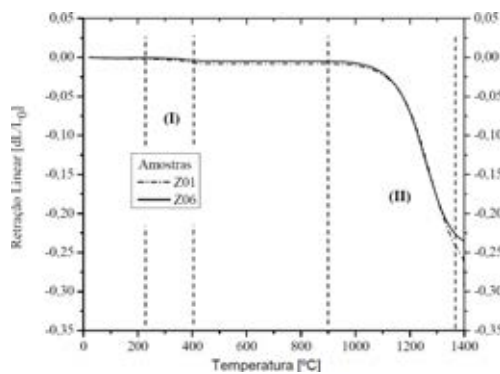


Figura 4: Curva da retração linear em função da temperatura. Amostras Z01 (12,3MPa) e Z06 (73,5MPa), sinterizadas a 1400°C.

De acordo com a Figura 4, observa-se que houve uma primeira região de retração linear, indicado pela região (I), entre 150 e 400°C. Esta pequena retração ocorre devido à liberação do ligante presente nas matérias-primas utilizadas neste estudo, conforme descrito anteriormente. Após esta região, nota-se que não há retração considerável, até aproximadamente a temperatura de 900°C, quando há um aumento significativo da retração linear, indicado pela região (II). Nesta região ocorre a retração linear efetiva, causada pela sinterização no estado sólido (*solid-state sintering*) das amostras estudadas.

A sinterização em estado sólido é um processo em que ocorre o transporte de material através de difusão, que pode ser realizada através do movimento de átomos ou de vacân-

cias ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. Diferentes mecanismos para o transporte de matéria durante a sinterização no estado sólido são sugeridos na literatura [12,13 e 14], sendo os principais: evaporação-condensação, difusão na superfície, difusão através do volume do contorno de grãos, difusão através do contorno de grão, difusão através do volume. Para que estes mecanismos ocorram, e necessária a diminuição da energia livre superficial do sistema, por meio da combinação de dois processos: o coalescimento de partículas (*coarsening*) e a densificação. No coalescimento, as partículas pequenas são convertidas em partículas maiores, e na densificação ocorre a substituição da interface sólido-gás por uma interface sólido-sólido de menor energia.

### 3.3. Efeito da Temperatura e Tempo de Sinterização na Retração Linear.

As Figuras 5 (a) e (b) apresentam as curvas dilatométricas das amostras Z01 e Z06, sinterizadas entre 0 a 8 horas a 1250°C, 1300°C, 1350°C e 1400°C.

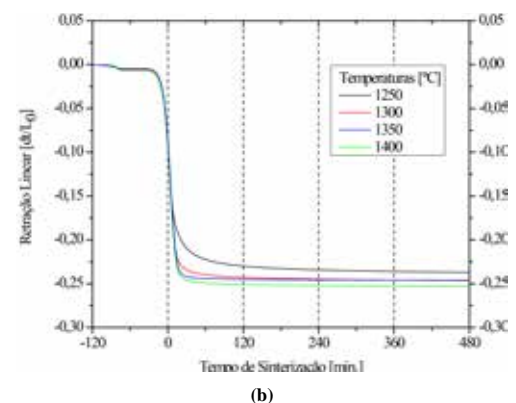
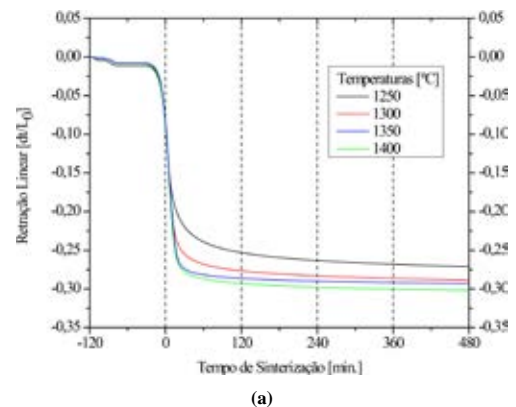


Figura 5: Gráfico da retração linear em função do tempo de sinterização para (a) amostras Z01 (12,3MPa) e (b) amostras Z06 (73,5MPa), sinterizadas entre 1350°C a 1400°C.

De acordo com os gráficos apresentados nas Figuras 5 (a) e (b) observa-se que independente da pressão de compactação utilizada, a retração linear tende a aumentar, em função do aumento da temperatura de sinterização, devido ao fato de que os mecanismos de densificação são ativados por processos difusivos, os quais são diretamente afetados pela temperatura utilizada na sinterização. O suave aumento da densificação em função do tem-

po de exposição das amostras em altas temperaturas ocorre até os limites estabelecidos pela completa densificação do material. Em outras palavras, a retração em função do tempo, ocorre enquanto a densidade relativa das amostras sinterizadas não atinge 100%, como mostrado na Figura 5.

As Figuras 6 (a), (b), (c) e (d) apresenta os resultados do estudo da dilatometria, em função da temperatura e do tempo de sinterização.

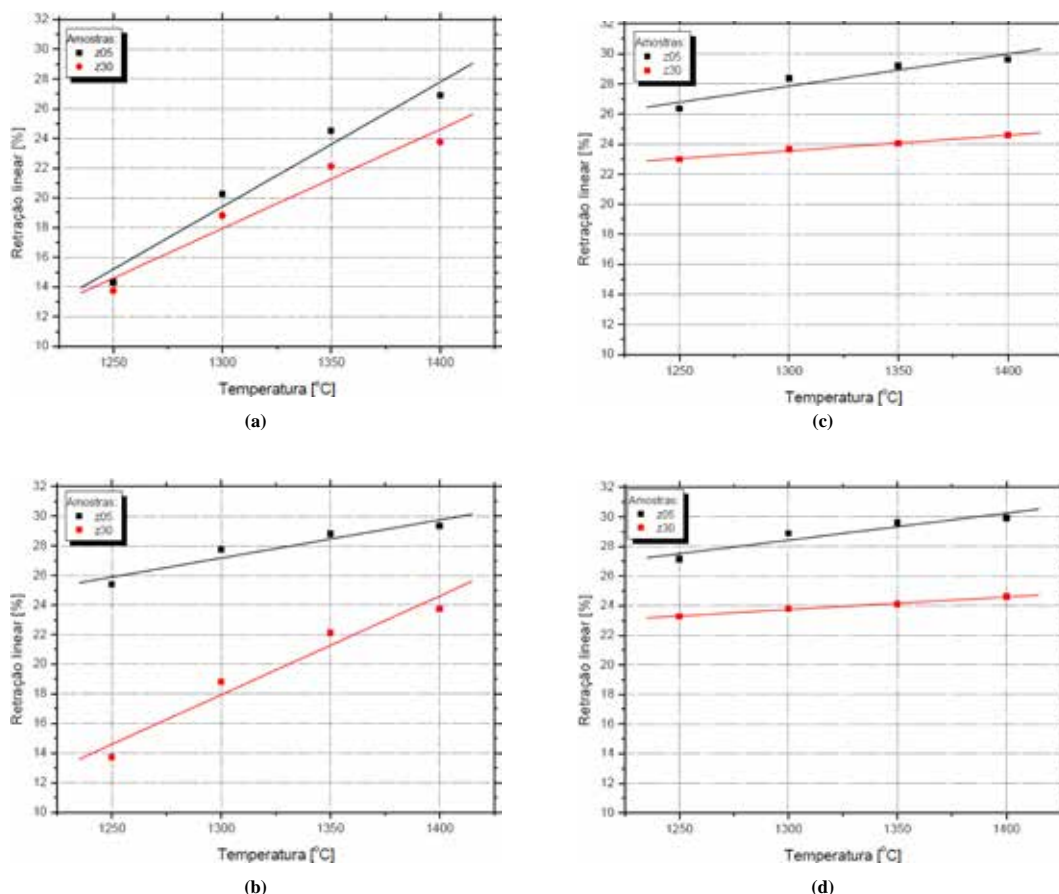


Figura 6: Curvas da retração linear em função da temperatura, sem isoterma de sinterização. (a)  $t=0h$ ; (b)  $t=2h$ ; (c)  $t=4h$ ; (d)  $t=8h$ .

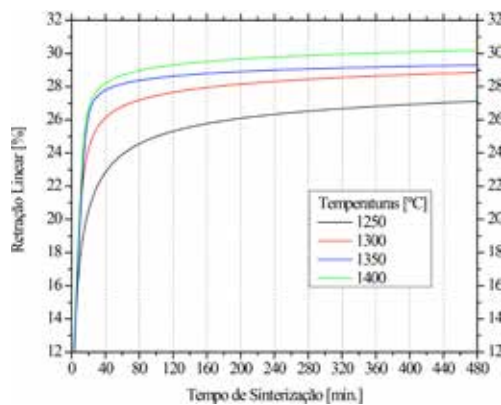
Os resultados apresentados nas Figuras 6 (a), (b), (c) e (d), mostram que, independentemente da temperatura e do tempo em que as amostras foram sinterizadas, quanto menor a pressão de compactação maior é a retração linear, evidenciando a maior porosidade do material a verde para estas amostras (Z01).

Nas Figuras 6 (a), (b), observa-se que aumentando o tempo de sinterização (até 2 horas), a retração também aumenta, principalmente naquelas sinterizadas em temperaturas menores que conforme visto nas Figuras 5 (a) e (b), pois tendem a apresentar um gran-

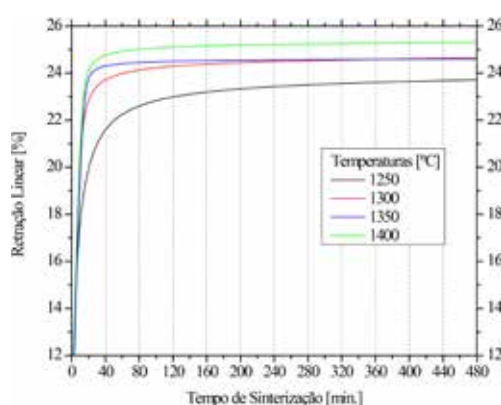
de aumento na densificação, com o aumento do tempo de sinterização (até 1300°C). Porém com o aumento do tempo (acima de 4 horas) e da temperatura (acima de 1350°C), conforme Figura 5 (a) e (b), o aumento da retração é menor.

### 3.4. Retração Instantânea (Efeito do Patamar de Sinterização na Retração)

A Figura 7 apresenta os resultados de ganho de retração em função do tempo de sinterização, para pós compactados em diferentes pressões.



(a)



(b)

Figura 7: Curva da retração linear em função do tempo de sinterização. (a) amostras Z01 (12,3MPa). (b) amostras Z06 (73,5MPa).

Analisando os gráficos apresentados na Figura 7, observou-se que o uso de tempos de patamar elevado é essencial para que uma alta densificação seja atingida. A baixa pressão de compactação não permite que alta densidade a verde seja obtida, conforme Tabela 2. Como resultado, o menor número de contato entre as partículas dificulta a atuação dos mecanismos responsáveis pelos estágios iniciais de sinterização, e assim, os mesmos necessitarão de tempos maiores para obterem maiores retrações.

### 3.5. Comparativo entre a Sinterização das Amostras Nanoparticuladas e Microparticuladas

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas dilatométricas das amostras de  $ZrO_2(3\% Y_2O_3)$  nanoparticuladas e microparticuladas, ambas compactadas uniaxialmente a 73,5MPa.

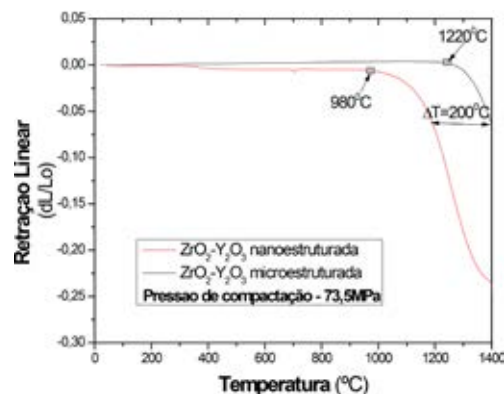


Figura 8: Curvas de dilatometria de amostras microparticuladas e nanoparticuladas, compactadas a 73,5MPa.

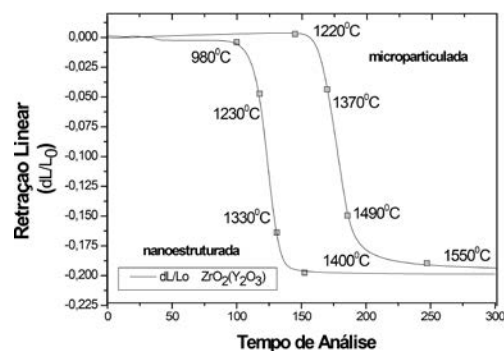


Figura 9: Curvas de dilatometria de amostras microparticuladas e nanoparticuladas, compactadas a 73,5MPa.

A sinterização das partículas nanométricas ocorre geralmente em temperaturas mais baixas do que a sinterização de pós-micrométricos ou submicrométricos. Baseando-se no conceito que a temperatura inicial de retração pode ser considerada nas análises comparativas, utilizou-se este como valor fundamental para definir a temperatura na qual a fase de densificação rápida inicia. Os resultados apresentados indicam que os pós microparticulados iniciam o processo de densificação na temperatura superiores a 1200°C, ao passo que os pós nanoparticulados por sua vez, iniciam a densificação próximos a 1000°C, o que reflete uma redução nos níveis de sinterização da ordem de 200°C. Este comportamento foi identificado em trabalhos anteriores [20,21 e 22].

Nota-se na Figura 9 que, para pós-nanoparticulados, 1400°C seria uma temperatura suficiente alta para a densificação do compacto, e, portanto não seriam necessários tempos de patamar elevados para sua completa resposta, ao passo que os pós microparticulados densificam próximos a 1600°C. Estes resultados estão de acordo com pesquisas anteriores que



verificaram que a densificação completa de pós similares ocorre em temperaturas de 1350°C-2h no caso das amostras nanoparticuladas e de 1500°C-2h para as amostras microparticuladas. É importante lembrar que os resultados aqui apresentados se baseiam em materiais compactados uniaxialmente a 73,5MPa, e com taxa de aquecimento de 10°C. O aumento da pressão de compactação e a redução das taxas de aquecimento já se mostraram eficientes para facilitar a densificação de  $ZrO_2$ -3% $Y_2O_3$ .

### 3.6. Caracterização das Fases Presentes nas Amostras Sinterizadas

As Figuras 10 e 11 apresentam a caracterização das fases presentes nas amostras Z05 e Z30, respectivamente, sinterizadas em temperaturas extremas de 1350°C e 1400°C, durante 0 e 4 horas. A Difratomia de Raios-X foi realizada, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20° e 60°, aplicando-se passo de 0,05° e 3s/contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [7].

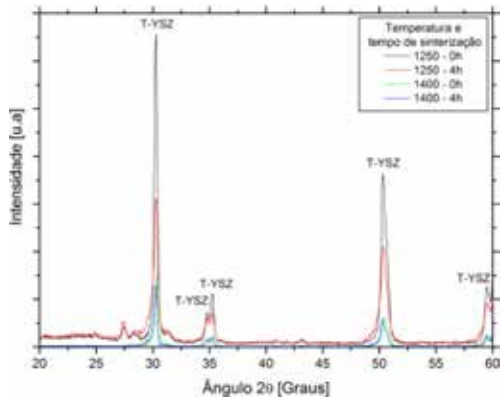


Figura 10: Difratogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z01.

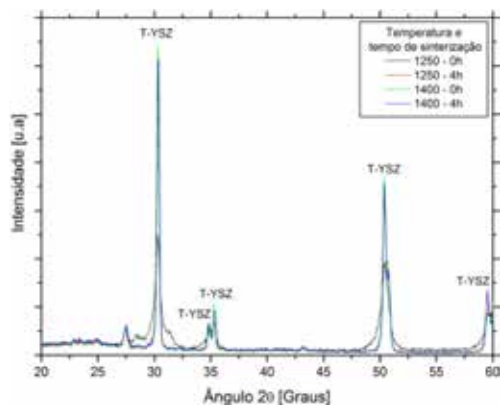


Figura 11: Difratogramas das amostras sinterizadas - Amostra Z06.

Conforme observado nos difratogramas apresentados nas Figuras 10 e 11, independentemente da pressão de compactação e do tempo e temperatura de sinterização, apenas a fase Tetragonal (T-YSZ) foi identificada. De acordo com o resultado da análise de raios-x das matérias primas, há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada, é verificado que toda fase monoclinica se converteu em fase tetragonal após sinterização. A zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais [23].

### 3.7. Caracterização das amostras sinterizadas

A Figura 12 mostra micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras nanoparticuladas após a sinterização, em patamar de isoterma de 4 horas.

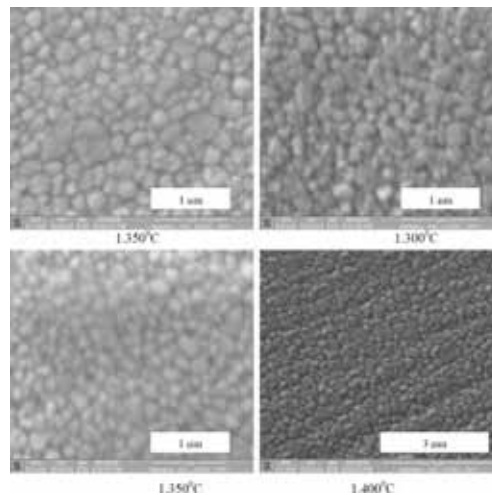


Figura 12: Micrografias representativas das amostras Nanoparticuladas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 4h.

Das micrografias apresentadas na Figura 12, observa-se uma microestrutura refinada composta por grãos com tamanho médio após sinterização que variam entre 0,15 $\mu$ m e 0,30 $\mu$ m em função do aumento da temperatura utilizada na sinterização. A Figura 13 apresenta micrografias representativas de amostras sinterizadas a 1530°C e 1600°C, para diferentes patamares de sinterização.

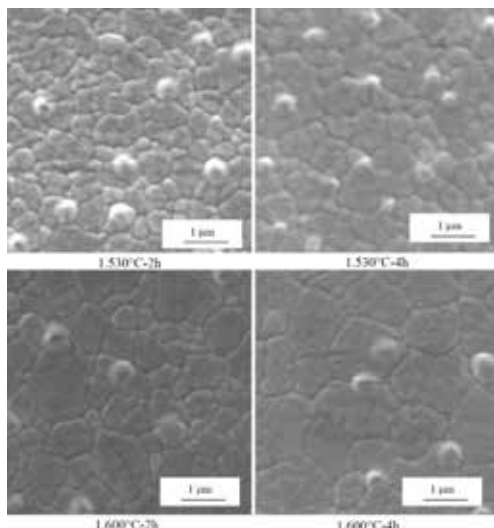


Figura 13: Micrografias representativas das amostras Microparticuladas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, por 2h e 4h.

Observa-se nas micrografias apresentadas na Figura 13 que a média do tempo de patamar de sinterização aumenta, há um aumento significativo no tamanho médio de grão, conforme esperado. Comparando-se as micrografias do material nanoparticulado sinterizado por 4h a 1400°C com o microparticulado sinterizado por 4h a 1530°C que um aumento de 130°C na temperatura do patamar de sinterização levou a um aumento qualitativamente grande no tamanho médio dos grãos.

Os resultados das análises de imagens indicando o tamanho médio dos grãos nas diferentes condições de temperatura são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3: Tamanhos de grão (nm) das amostras nanoparticuladas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.**

Condição de Sinterização Patamar de Isoterma (horas)	Temperatura de Sinterização			
	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C
0	0,18±0,04	0,19±0,05	0,20±0,03	0,22±0,06
2	0,24±0,05	0,26±0,05	0,28±0,05	0,32±0,08
4	0,30±0,07	0,32±0,07	0,35±0,04	0,39±0,09
8	0,39±0,08	0,43±0,06	0,45±0,06	0,51±0,09
16	0,45±0,07	0,55±0,08	0,58±0,07	0,64±0,08

**Tabela 4: Tamanhos de grão (nm) das amostras microparticuladas em diferentes tempos de patamar de isoterma e temperaturas de sinterização.**

Condição de Sinterização Patamar de Isoterma (horas)	Temperatura de Sinterização	
	1530°C	1600°C
0	0,40±0,09	0,48±0,08
2	0,65±0,10	0,72±0,09
4	0,76±0,08	0,95±0,11
8	1,15±0,10	1,45±0,12
16	1,54±0,09	1,84±0,10

A sinterização de partículas nanométricas é um tópico científico e tecnológico de grande interesse, pois associa o desenvolvimento de estruturas de grãos nanocristalinos com a compreensão da estabilidade de nanopartículas. Em face da presença de partículas de tamanho médio extremamente pequeno e área superficial muito elevada, as nanopartículas durante a sinterização, exibem um número de fenômenos distintamente únicos em comparação com a sinterização de pós microestruturados.

Tomando por base que o principal objetivo da sinterização de nanopartículas é a busca da manutenção das características nanoparticuladas dos grãos, após densificação

completa do corpo a verde [24], e conforme mencionado anteriormente, a manutenção da característica de nanopartícula dos grãos, aumenta a capacidade tenacificadora do material pelo mecanismo de microtrincamento [4]. E também, como já foi apresentado, o fenômeno de crescimento de grão ocorre simultaneamente ao processo de densificação devido à alta reatividade dos pós, as quais interferem nos mecanismos iniciais de sinterização, fazendo com que rapidamente, ainda nos primeiros estágios de sinterização, a nanocaracterística do material seja eliminada.

Diversas tentativas de manutenção da nanoestrutura de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  durante a sinte-

rização tem sido realizadas [1,9,10,18 e 24], mas o que se observa nestas pesquisas, é uma redução do tamanho de grão final, em escalas consideradas micrométricas. No presente trabalho, os resultados da sinterização também direcionam para a ocorrência deste fenômeno de perda da estrutura nanocristalina, mesmo para tempos iniciais de isoterma.

#### 4. Conclusões

- Com o aumento da pressão de compactação nos pós nanoestruturados, há um aumento da densidade relativa à verde, a qual passa de 33%, em pressões de 12,3MPa, para 44,3% em pressões de 73,5MPa, indicando um aumento da ordem de 34%, na densidade. Pós microparticulados submetidos a pressão de 73,5% apresentam densidade a verde similar aos pós nanoparticulados. Os resultados são função da presença de ligantes nas matérias-primas.
- Por dilatométrica, verificou-se que o aumento da pressão de compactação nos pós nanoparticulados, de 12,3MPa para 73,5MPa, permitiram que a taxa de retração máxima dos materiais fossem reduzidas de 1290°C para 1260°C. Além disso, verificou-se que a densificação tem início em temperaturas da ordem de 1000°C para os pós nanoparticulados e 1220°C para os pós microparticulados.
- Observa-se que independente da pressão de compactação utilizada, a retração linear tende a aumentar, em função do aumento da temperatura de sinterização, devido ao fato de que os mecanismos de densificação são ativados por processos difusionais, os quais são diretamente afetados pela temperatura utilizada na sinterização.
- Independentemente da temperatura e do tempo em que as amostras foram sinterizadas, quanto menor a pressão de compactação maior é a retração linear, evidenciando a maior porosidade do material a verde para estas amostras (Z01).

- Para baixas pressões de compactação o uso de tempos de patamar elevado é essencial para que uma alta densificação seja atingida.
- Os pós microparticulados iniciaram o processo de densificação na temperatura superiores a 1200°C, ao passo que os pós nanoparticulados por sua vez, iniciaram a densificação próximos a 1000°C, o que reflete uma redução nos níveis de sinterização da ordem de 200°C.
- Para pós nanoparticulados, 1400°C seria uma temperatura suficiente alta para a densificação do compacto, e portanto não seriam necessários tempos de patamar elevados para sua completa resposta, ao passo que os pós microparticulados densificam próximos a 1600°C.
- O aumento da pressão de compactação e a redução das taxas de aquecimento já se mostraram eficientes para facilitar a densificação de  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ .
- Durante a análise dos difratogramas de Raios-X das amostras sinterizadas, independentemente da pressão de compactação e do tempo e temperatura de sinterização, apenas a fase Tetragonal foi identificada.
- Observa-se que os pós nanoestruturados alcançam densificação completa em temperaturas entre 1350°C e 1400°C, mesmo com pequenos patamares de sinterização, ao passo de que as amostras microparticuladas necessitam de temperaturas superiores a 1530°C para alcançarem densificação plena, para as amostras sinterizadas em forno convencional. Sendo ainda, identificada uma diferença de temperatura de densificação entre os dois materiais, está na ordem de 160°C, indicando o favorecimento do uso de pós nanoparticulados, para a densificação em baixas temperaturas.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e a FAPERJ pelo financiamento do docente Claudinei dos Santos.

## 6. Referencias

- [1] HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction. In: **An Introduction to Bioceramic**. Singapura: World Scientific, 1993. p. 1-25. (Advanced Series in Ceramics).
- [2] WILLIAMS, D. F. **Medical and Dental Materials**. Weinheim: Volume Editor D. F. Williams, VCH, 1991. p.469 (Materials Science and Technology, Vol. 14).
- [3] HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 81, Issue 7, p. 1705-1728, 1998.
- [4] STEVENS, R. **An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics**. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [5] HENCH, L. L.; PEREIRA, M.M.; ORÉFICE, R.L.; JONES, J.R. Biocompatibilidade, Bioatividade e Engenharia de Tecidos. In: RODRIGO L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, HERMAN S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, p.482-506, 2006.
- [6] ZHU, P.; LIN, Z.; CHEN, G; KIYOHICO, I. The predictions and applications of fatigue lifetime in alumina and zirconia ceramics. **International Journal Fatigue**, New York, v.26, Issue 10, p. 1109-1114, 2004.
- [7] JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Inorganic Materials**. Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore. 1979.
- [8] PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Engenharia de Materiais - DEMa, UFSCar, São Carlos, 1990.
- [9] SANTOS, C. **Cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidas por prensagem à quente utilizando  $\text{E}_2\text{O}_3$ -AlN ou  $\text{E}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivos: Caracterização Microestrutural e Resistência à Fluência**. 2004. 212 f., Tese (Doutorado). Faenquil / PPGEM, Lorena, 2004.
- [10] WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**, London, v 24, p.3421-3440, 1989.
- [11] CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: Torti, M. L., **Treatise on materials Science and technology**. 1 ed., New Jersey, USA: Academic Press., v.29, cap. 5, p. 195-225, 1989.
- [12] JUSTO, L. F.; MELLO, F. C. L.; DEVEZAS, T. Conjugados cerâmicos nos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$ . In: **CBECIMAT**, 9, São Paulo, Anais, p.439-441, 1990.
- [13] STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.80, p 81-85, 1981.
- [14] TOSOH CORPORATION Disponível em: <<http://www.tosoh.com>>. Acesso em: 28 Jan. 2011.
- [15] GRANGER, G. B.; GUIZARD, C. Apparente activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 90, Issue 4, p. 1246-1.350, 2007.
- [16] MAZAHARI, M; SIMCHI, A; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v.28, n.15, Issue 15, p.2933-2939, 2008.

- [17] GROZA, J. R. Nanocrystalline powder consolidation methods. In KOCH, C. C. **Nanostructured materials: processing, properties and potential applications**. New York: William Andrew Publishing/Noyes, p. 115–178, 2002.
- [18] GUTMANAS, E.Y. Materials with Fine Microstructures by Advanced Powder Metallurgy. **Progress in Materials Science**, v. 34, p. 261-366, 1990.
- [19] GUTMANAS, E.Y.; TRUSOV, L.I.; GOTMAN, I. Consolidation, Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline Metal Powders. **Nanostructured Materials**, v. 8, p. 893-901, 1994.
- [20] HAHN, H. Microstructure and properties of nanostructured oxides. **Nanostructured Materials**, v. 2, Issue 3, p. 251-265, 1993.
- [21] SKANDAN, G. Processing of nanostructured nirconia ceramics. **Nanostructured Materials**, v. 5, p. 111-126, 1995.
- [22] MAYO, M. J. Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics. **Materials & Design**, v. 14, p. 323–329, 1993.
- [23] FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, New York, v. 53, n. 6, p. 326-352, 2008.