

Investigação dos estágios iniciais e intermediários da sinterização da zirconia estabilizada com 8% de ítria

Bruna Passos, Huyrá Araújo
Apresentado no

10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP ou no 4º Congresso de Pós-Graduação do IFSP

27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO: Devido às suas propriedades, as cerâmicas evoluíram e foram criadas, então, as cerâmicas avançadas, que possuem propriedades melhoradas tais como, dureza elevada e condutividade térmica controlada. Geralmente, o processamento cerâmico passa pela etapa, a qual o pó cerâmico compactado precisa consolidar-se em um corpo denso. Nesse contexto, pode-se definir a sinterização como processo de consolidação através de difusão atômica, contudo diversas técnicas de sinterização foram desenvolvidas. Este trabalho visa analisar a efetividade da sinterização convencional na zirconia estabilizada com 8% de ítria (ZEI-8%), tendo como único parâmetro a taxa de aquecimento. O pó foi preparado, conformado uniaxialmente em prensa hidráulica e sinterizado convencionalmente, com taxas de aquecimento variadas em 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min em 800°C com 2 horas de patamar. Parâmetros geométricos como retração e densificação foram analisados para avaliar a sinterização, a densidade foi definida através do método de Arquimedes e densidade aparente. A densidade a verde apresentou valor médio de 3,082 g/cm³, o que corresponde a 52,23% da densidade teórica, o que demonstra a legitimação dos métodos pré sinterização. Outrossim é a amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 20°C/min que atingiu 87,63% da densidade teórica, sendo a mais alta atingida no experimento.

PALAVRAS-CHAVE: Processamento cerâmico; Cerâmicas avançadas; Sinterização convencional; Zirconia estabilizada com ítria.

Investigating the initial and intermediate stages of sintering of 8% of yttria stabilized zirconia

ABSTRACT: Since dense ceramics are required to technological applications, the sintering control and understanding has a key role in the development of this materials. This present work has investigated sinterability of YSZ-8 aiming at understanding the first and intermediate stages of conventional sintering. The method used to investigate the sintering process is the conventional sintering. The YSZ-8 were characterized, calcined and fired through conventional schedules, performed with a heating rate of 5°C/min, 10°C/min and 20°C/min at 800°C by 2 hours. Geometrical parameters as shrinkage and densification were analyzed to evaluate the sinterability of the ceramics. The density was defined by the Arquimedes method and their bulk density were calculated, furthermore the retraction rates were measures. The green density has the average value of 3,082 g/cm³, with the percentual around 52,23% of the theoretical density. The higher retractive rate was the pattern fired in the heating rate of 20°C/min which have achieved 87,63% of theoretical density, and the lower was the pattern fired in the heating rate of 5°C/min. Proving that the highest heating rate causes the highest density of the sintering material.

KEYWORDS: Ceramics processing; advanced ceramics; conventional sintering; yttria stabilized zirconia.

INTRODUÇÃO

O processamento de materiais cerâmicos tem técnicas conhecidas desde os primórdios da humanidade devido às suas propriedades. As cerâmicas foram evoluindo e com isso deram origem às

cerâmicas avançadas, que possuem propriedades melhoradas tais como, dureza elevada e condutividade térmica controlada (Ruys, 2019).

Com o objetivo de reduzir a porosidade da peça conformada e transformar o pó solto em um sólido compacto. A etapa de sinterização consiste, basicamente, em rearranjar o pó em ligações mais fortes, aproximando as partículas, com a formação do contorno dos grãos, além disso promover o fechamento dos poros e o crescimento dos grãos (Rahaman, 2005). Todavia, visto a infinidade de parâmetros envolvidos pela multiplicidade e competição dos mecanismos de difusão de massa, a compreensão plena do processo de sinterização e do avanço da microestrutura de cerâmica durante o processamento é um dos desafios da ciência dos materiais (Rohrer et al, 2012).

Um exemplo de material onde a densificação é um ponto chave é a Zircônia Estabilizada com Ítria, devido a sua aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, equipamentos de alto potencial energético cuja a viabilidade depende da redução da temperatura de operação, cerca de 800 a 1000 °C, que por sua vez depende do desempenho do eletrólito sólido (Florino, 2004), e dos respectivos custos de produção.

Nesse contexto, a investigação da sinterização nos estágios iniciais e intermediários justifica-se ao contribuir para a otimização das propriedades de condutores iônicos através da compreensão da cinética de sinterização e da formação de interfaces condutivas para esse material, já que as etapas iniciais têm papel fundamental na densidade final do corpo.

MATERIAL E MÉTODOS

Parte 1: preparação dos pós cerâmicos

A fim de examinar a correlação das taxas de aquecimento na densificação da Zirconia estabilizada com 8% de Ítria em amostras com preparação de pó feitas sob fluxo de ar quente e prensagem a seco. Neste estudo foi utilizado o nano pó comercial da TOSOH, (TZ- 8YS), um pó superfino cujas áreas superficiais específicas variam em 0,68 e 0,72 m^2/g e densidade de 5,90 g/cm^3 . O pó foi preparado a partir da mistura foi adicionado PVB como ligante e a mistura foi homogeneizada em álcool isopropílico e posteriormente seca sob fluxo de ar quente e desaglomeradas através de moagem por microesferas de zircônia e então feita a granulagem. O pó cerâmico preparado foi disposto em um molde metálico e conformado uniaxialmente na prensa hidráulica com $1,9613 * 10^{-2}$ MPa.

Parte 2: sinterização e análise da dinâmica de sinterização

Consequente, foi feita a sinterização das amostras, todas com temperatura de 800°C com 2 horas de patamar e tendo em vista que o procedimento de preparação dessas pastilhas foram os mesmos, é possível afirmar que há apenas uma única variável, a taxa de aquecimento. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.

Assim que sinterizadas, as pastilhas foram retiradas do forno e foi medida a taxa de retração dos espécimes, a fim de observar qual o efeito da sinterização sob as amostras numa perspectiva macroscópica. As porcentagens da densidade teórica dos compactados sinterizados foram então calculadas através da densidade de Arquimedes e da taxa de retração. Para o cálculo da densidade de Arquimedes foi utilizado água como intermediário (líquido) e então aplicada a equação 1.

$$\rho_1 = \frac{m_{seca}}{m_{molhada} - m_{submersa}} \rho_{liquido} \quad (1)$$

em que,

m_{seca} – Massa da amostra seca anterior a submersão, g;

$m_{molhada}$ – Massa da amostra molhada posterior a submersão, g;

$m_{submersa}$ – Massa da amostra submersa no líquido, g.

$\rho_{liquido}$ – Densidade do líquido utilizado, g/cm^3 ;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Retração:

Foi observado os efeitos de diferentes níveis de retração na sinterização do material. Por exemplo, a taxa de retração das amostras de zircônia estabilizada com 8% de ítria sinterizadas através do método convencional com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min são mostradas na tabela 1. A taxa de retração medida foi através da diferença da espessura inicial e final das amostras e calculada então a porcentagem de retração do material. Como é possível observar, o método utilizado neste trabalho, garante que as maiores taxas de aquecimento obtenham maior retração do material.

TABELA 1. Análise das retrações em diferentes taxas de aquecimento e estágio de sinterização atingidos segundo Barsoum (2003).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Retração do diâmetro	Retração da espessura	Estágio de sinterização
5	0%	3%	inicial
10	0,30%	3,50%	intermediário
20	0,03%	4,70%	intermediário

Densificação:

A tabela 2 mostra que todas as listas de taxas utilizadas para o experimento, bem como apresenta as densidades finais alcançadas das amostras sinterizadas de zircônia estabilizada com 8% de ítria, calculadas através do cálculo da densidade de Arquimedes. É possível observar que todas as amostras atingiram a densidade teórica acima de 66%, o que prova que todas as amostras atingiram o estágio intermediário da sinterização (Barsoum, 2003). Mostrando efetividade no método de preparação do material e de sinterização, levando em conta a temperatura de patamar consideravelmente baixa.

TABELA 2. Análise das densidades em diferentes taxas de aquecimento e estágio de sinterização alcançados segundo Barsoum (2003).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade de Arquimedes (g/cm ³)	Dens. teórica (%)	Estágio de sinterização
5	3,98	67,98	Inicial
10	4,57	77,06	Intermediária
20	5,17	87,18	Intermediária

Efetividade da sinterização:

A efetividade da sinterização a partir destes parâmetros já citados foram previamente discutidas nas seções acima. Além de indicar qual estágios da sinterização foram atingidos, os parâmetros também são essenciais para observação da cinética da sinterização, sendo o ideal é que ambos os parâmetros tenham comportamento semelhante durante o processo discutido.

De acordo com a figura 1 é possível observar a semelhança no comportamento da taxa de retração e da densidade relativa. O que demonstra coerência nos efeitos macroscópicos da sinterização do material, tendo em vista que os pontos para a mesma taxa de aquecimento ocupam quase o mesmo lugar da escala, com crescimento parecido em função do aumento da taxa de aquecimento. Essa coerência entre estes dois parâmetros é essencialmente importante, já que ambos estão conectados indicando a evolução microestrutural do particulado. Outro ponto a ser analisado através desta coerência é a medição utilizada, provando que esta é confiável.

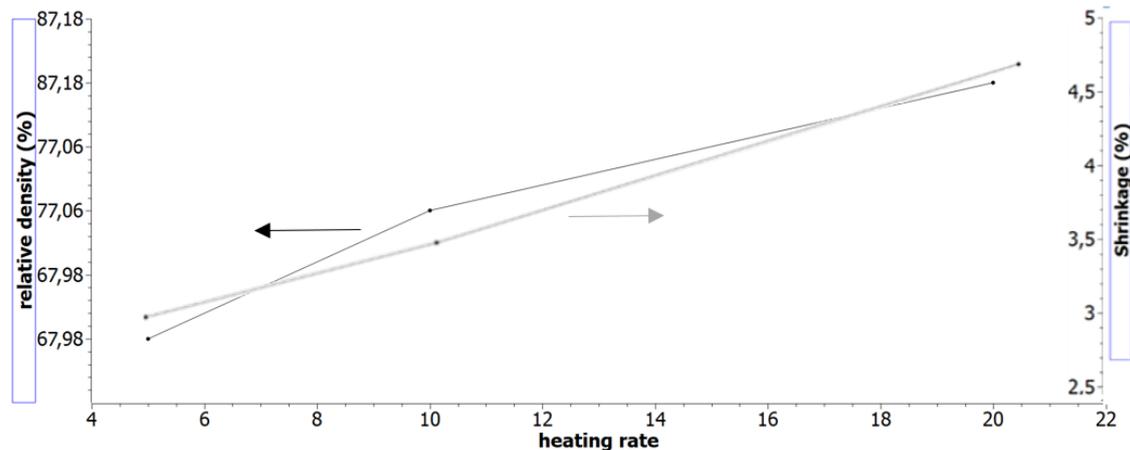


FIGURA 1. Comparação entre a densificação e a taxa de retração atingida numa mesma taxa de aquecimento

CONCLUSÕES

O processo de sinterização em cerâmicas, apesar de ser um processo usual, ainda é apoiado em resultados e dados empíricos (Rahaman, 1998). O controle dessa etapa de processamento é de fundamental importância para o controle das propriedades finais dos materiais a ela aplicados, tornando um grande desafio sua compreensão através de equações e modelos confiáveis. Uma das oportunidades é através da simulação computacional do processo, o baixo custo em comparação a infinitas amostragens empíricas atrai a atenção dos cientistas para que pesquisem o tema, que apesar de ter evoluído, ainda é ruim devido ao grande número de parâmetros desconhecidos ou ainda não controlados de sinterização (German, 2014).

Contudo, alguns parâmetros desse processo, que podem ser conhecidos ainda que não consigam ser controlados, permitem conhecer a efetividade da sinterização. Segundo Rahaman (2007) diversas medidas podem ser utilizadas para caracterizar o processo de sinterização e evolução da microestrutura, e as medidas mais utilizadas são a densificação e a taxa de retração do material sinterizado.

Os resultados obtidos pelas taxas de retração neste trabalho foram indicativos de que a retração está diretamente relacionada com a taxa de aquecimento, desta forma, a retração foi maior na maior taxa de aquecimento. Além disso, nos resultados obtidos pela densificação todas as amostras atingiram resultado de densificação acima de 66%, mostrando efetividade nos estágios iniciais e intermediários da sinterização, considerando que a temperatura de patamar foi relativamente baixa, e, ainda pôde-se comprovar que as maiores densificações ocorrem em maiores taxas de temperatura.

Quanto aos resultados da combinação da retração e da densidade relativa é perceptível que há semelhança no comportamento de ambos, o que sugere coerência e confiabilidade nos efeitos macroscópicos da sinterização do material, realidade que demonstra a evolução microestrutural do particulado.

AGRADECIMENTO

Este trabalho é suportado pelo PIBIFSP

REFERÊNCIAS

- BARSOUM, M. W. Fundamentals Of Ceramics. Vasa, p. 622, 2003.
- DE FLORIO, D. Z., et al. "Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells)." *Cerâmica*50.316 (2004): 275-290.
- GERMAN, R. M. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. Oxford, Elsevier, 2014.
- RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. 2ed. Marcel Dekker INC, NY, 1998.
- RAHAMAN, Mohamed N. Sintering of ceramics. CRC press, 2007.
- RAHMAN, M. N.; Ceramic Processing and Sintering (Materials Engineering). New York: Marcel Dekker, Inc. 2005.
- ROHRER, G. S. et al. Challenges in ceramic science: A report from the workshop on emerging research areas in ceramic science. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 12, p. 3699–3712, 2012.
- RUYS. A. M.; Processing, structure, and properties of alumina ceramics 4. (2019). Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102442-3.00004-X>>