

Influência da temperatura de sinterização no tamanho médio do grão de cerâmicas à base de ZrO₂(Y₂O₃)

Alexandre Alvarenga Palmeira^{1,2}; 0000-0002-9271-8858
Izabel de Oliveira da Mota²; 0000-0001-6276-5381
Cirlene Fourquet Bandeira²; 0000-0001-7034-2477
Leticia Alvim Dias¹; 0009-0000-3586-0439
Emanuel Vidal da Silva²; 0009-0009-3000-1825
Raniel Miranda Pinheiro²; 0009-0003-4646-8215
Yuri Gustavo Jovencio Miranda²; 0009-0001-4458-6651

1 – UERJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Resende, RJ

2 – UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, RJ

alex.a.palmeira@gmail.com

Resumo: A zircônia tetragonal estabilizada com ítria, ZrO₂(Y₂O₃), foi introduzida na década de 70, especialmente na implantodontia. Destaca-se por suas propriedades estéticas, estabilidade química e dimensional, além de excelente resistência à fratura, tenacidade, dureza e um módulo de elasticidade semelhante ao do aço inoxidável. Este trabalho tem como objetivo investigar a densificação e o crescimento de grãos em pós nanométricos de ZrO₂ estabilizados com 3% mol de Y₂O₃, visando estabelecer condições ideais de sinterização para otimizar as propriedades mecânicas e reduzir significativamente as temperaturas finais de sinterização. As amostras foram compactadas a uma pressão de 70 MPa durante 30 segundos. Em seguida, foram sinterizadas em um forno FORTELAB F1600, com temperaturas variando de 1.250 °C a 1.400 °C, de acordo com um ciclo de sinterização específico. O tamanho de grão foi determinado por duas metodologias: a) o método da interseção linear de Heyn, conforme a norma ASTM E-112/96; b) o método do diâmetro de Feret, utilizando análise automática de imagem com o software Image-Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.). Os diâmetros médios dos grãos de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulado mostraram crescimento em função dos parâmetros de sinterização, com a técnica de sinterização em dois estágios resultando na perda das características nanoestruturais. Entre 1.250 °C e 1.400 °C, os grãos aumentaram de 40 nm para entre 180 nm e 220 nm, com a densificação máxima ocorrendo a 1.400 °C. A correlação entre crescimento e densidade relativa indicou que taxas mais altas de crescimento se deram em densidades acima de 97%, com o crescimento classificado como "normal".

Palavras-chave: Temperatura. Sinterização. Tamanho de Grão. Zircônia

INTRODUÇÃO

O uso de zircônia tetragonal estabilizada com ítria, $ZrO_2(Y_2O_3)$, começou na década de 70, especialmente na implantodontia. Esse material é valorizado por suas características estéticas, estabilidade química e dimensional, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas, como resistência à fratura, tenacidade, dureza e um módulo de elasticidade semelhante ao do aço inoxidável. (SOUZA, 2021)

A zircônia apresenta três formas polimórficas (monoclínica, tetragonal e cúbica) que variam com a temperatura, cada uma com propriedades mecânicas distintas. A estabilização dessas fases é alcançada pela adição de óxidos metálicos, sendo a ítria (Y_2O_3) a mais comum. A ítria cria uma fase tetragonal metaestável à temperatura ambiente, que se transforma em fase monoclínica sob estímulos termomecânicos, resultando em um aumento de 3-5% no volume. Esse processo ajuda a inibir a propagação de trincas, aumentando a tenacidade à fratura. Entretanto, a degradação do material em contato com líquidos bucais pode levar ao envelhecimento e à diminuição da tenacidade da zircônia tetragonal ao longo do tempo. (FREITAS, 2021)

Um método comum para melhorar as propriedades mecânicas de cerâmicas é a adição de partículas dispersas de $ZrO_2(Y_2O_3)$ em uma matriz cerâmica termicamente compatível. O compósito mais estudado nesse contexto é o $Al_2O_3-ZrO_2$, com muitas publicações científicas. Esse compósito visa aprimorar as propriedades mecânicas da alumina e facilitar sua densificação a até $1600\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que o Al_2O_3 tem baixa resistência à fratura e não alcança a densificação completa abaixo de $1650\text{ }^\circ\text{C}$ em sinterização convencional. Da mesma forma, o espinélio ($MgAl_2O_4$), com coeficiente de expansão térmica compatível com o ZrO_2 , também pode ter suas propriedades melhoradas pela adição de micropartículas de ZrO_2 . (DAGUANO, 2021)

O mecanismo de tenacificação do $ZrO_2(Y_2O_3)$ ocorre pela transformação de grãos tetragonais em monoclínicos durante o desenvolvimento de uma trinca, resultando em uma expansão volumétrica de 3 a 5%. Essa expansão comprime a ponta da trinca, aumentando a energia necessária para sua propagação e ajudando a interromper seu avanço (LUZO, 2021). A adição de ZrO_2 em outras matrizes cerâmicas geralmente melhora as propriedades mecânicas, e a diferença da capacidade de sinterização

entre as fases reduz a energia necessária para a sinterização, diminuindo a temperatura de sinterização. (DAGUANO, 2021)

Cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100 nm são denominadas cerâmicas nanocristalinas, que oferecem vantagens significativas em comparação às cerâmicas convencionais (ALVES, 2021). Elas podem ser utilizadas como material-base ou adicionadas a matrizes cerâmicas para melhorar a tenacidade à fratura e a sinterabilidade. No entanto, enfrentam desafios como a dificuldade de eliminar agregados e controlar o crescimento de grãos durante a sinterização. Desde o século XXI, diversas empresas desenvolveram métodos de produção de pós nanométricos de ZrO₂ estabilizados com 3% mol de Y₂O₃, com custo reduzido e fácil compactação devido à adição de ligantes. Isso gerou um crescente interesse em pesquisas para controlar o crescimento de grãos durante a sinterização. (FERNANDES, 2021)

O presente trabalho tem como objetivo estudar a densificação e o crescimento de grão de pós nanométricos de ZrO₂ estabilizados com 3% mol de Y₂O₃ visando definir condições ótimas de sinterização, de forma a otimizar as propriedades mecânicas com redução considerável das temperaturas finais de sinterização.

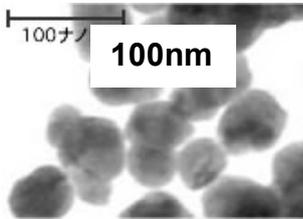
MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho, cujas especificações são apresentadas na Tabela 1, são pós nanoparticulados de zircônia (ZrO₂) tetragonal estabilizada com ítria da empresa TOSOH Corporation-Japan.

Tabela 1: Principais características dos pó cerâmico utilizado nesse trabalho:

Características	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) nanoparticulado
Fabricante / identificação	TOSOH Corp. Japão / TZ 3Y-E
Y ₂ O ₃	5,21 (3% mol)
Características	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) nanoparticulado
Al ₂ O ₃	0,247
SiO ₂	0,005
Fe ₂ O ₃	0,003
Na ₂ O	0,023

Tabela 2: Continuação:

Características	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) nanoparticulado
Ligante orgânico (não identificado)	3,61
ZrO ₂	Balanço
Área superficial específica (m ² /g)	16,2 ± 2,0
Tamanho médio de partículas (□m)	0,15
Densidade (g/cm ³)	6,05
Tamanho de cristalito (nm)	40
Aspectos morfológicos	

Fonte: TOSOH Corporation-Japan

Para compactação utilizada foi a prensagem uniaxial a frio com ação dupla de pistões, utilizando matrizes cilíndricas de aço temperado (dureza superficial de 55 HRC) com diâmetro de 15 mm. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificados com estearina para reduzir o atrito. As amostras foram compactadas sob uma pressão de 70 MPa por 30 segundos. Em seguida, as amostras foram sinterizadas em um forno FORTELAB F1600, com temperaturas variando entre 1.250 °C e 1.400 °C, seguindo um ciclo de sinterização específico:

- ✓ Entre a temperatura ambiente e 5.000C, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10C/minuto e patamar de 60 minutos, com objetivo de liberação total do ligante presente no pó-de-partida;
- ✓ Ao final deste primeiro patamar de isoterma, a sinterização ocorreu com uma taxa de aquecimento de 50C/minuto, até a temperatura final de sinterização;
- ✓ Em cada temperatura, lotes de 10 amostras forão sinterizados em tempos distintos de 0, 1, 2, 4, 8 e 16h, visando identificar os efeitos do tempo de sinterização na densificação e no crescimento de grão;
 - ✓ O resfriamento ocorreu com taxa de resfriamento de 50C/minuto.

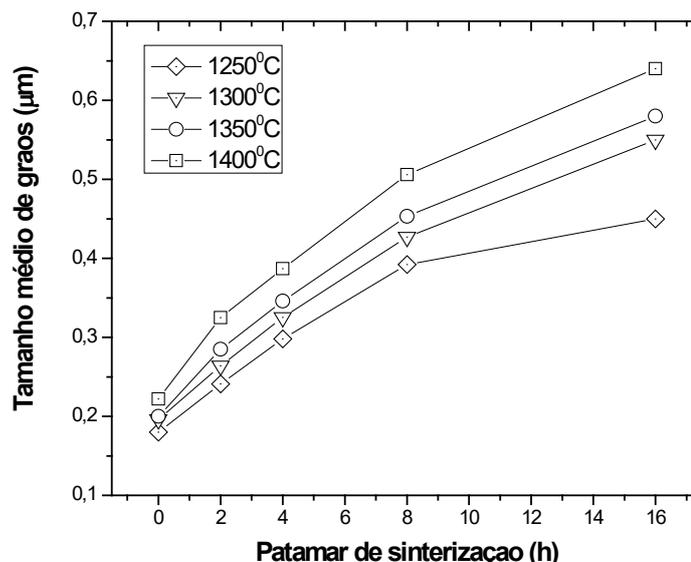
O tamanho de grão foi determinado através de duas metodologias:

- Método da interseção linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E-112/96
- Método do diâmetro de Feret através da análise automática de imagem utilizando o software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o tratamento das imagens de micrografias, foram obtidos os valores dos diâmetros médios dos grãos nas diferentes condições de temperatura. A Figura 1 mostra a tendência de crescimento dos grãos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulado em função dos parâmetros de sinterização.

Figura 1: Variação do diâmetro médio dos grãos em relação ao tempo de patamar de sinterização.



Fonte: autoria própria

Uma das técnicas mais utilizadas para manter as características nanométricas em materiais sinterizados é a sinterização em dois estágios. No primeiro estágio, a densificação é priorizada, sendo alcançada por meio de pressões externas e/ou por um aumento significativo da taxa de aquecimento até a temperatura desejada para a densificação. Após esse ponto, o material sofre uma redução de temperatura de aproximadamente 50 a 100°C, mantendo-se nessa nova faixa por períodos prolongados. No entanto, mesmo com essa técnica, os resultados microestruturais mostraram a perda das características nanoestruturais do material.

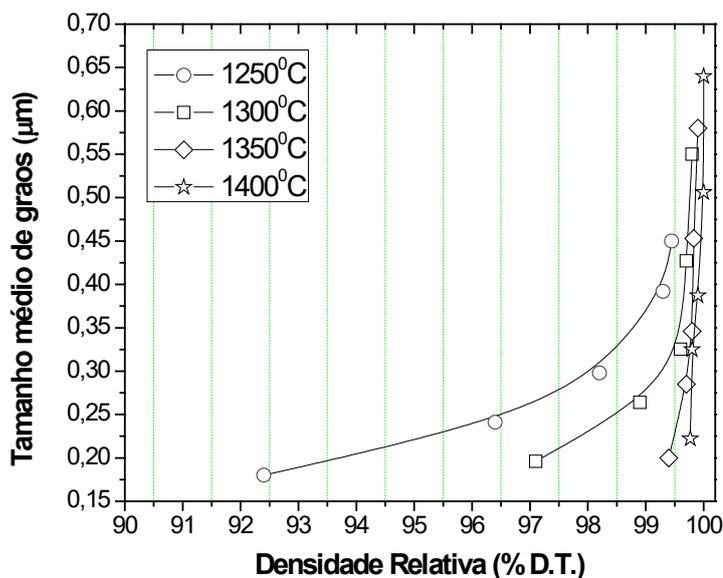
No presente estudo, o processo de sinterização adotado foi guiado pela necessidade de eliminar o ligante presente no pó inicial, o que exige o uso de taxas de aquecimento muito lentas no início. O crescimento dinâmico dos grãos, que ocorre simultaneamente à densificação, dificulta a interpretação dos resultados e impede o estudo isolado da densificação. Os dados da Figura 1 mostram que, nas temperaturas analisadas (1.250°C a 1.400°C), os tamanhos médios dos grãos variaram de 0,18 μm a 0,22 μm . Isso indica que os grãos mantiveram tamanhos semelhantes em diferentes temperaturas. Observa-se que, antes mesmo de atingir o patamar de sinterização, os pós nanoestruturados já perderam suas características nanométricas, com o tamanho dos grãos aumentando significativamente de 40 nm para uma faixa entre 180 nm e 220 nm. Considerando que a densificação máxima é alcançada apenas a 1.400°C por 0 horas, essa seria a condição ideal para obter cerâmicas nanoestruturadas densas com o menor tamanho médio de grãos possível. Conforme já mencionado, um aumento nas pressões de compactação, a sinterização assistida por pressão ou a redução das taxas de aquecimento poderiam modificar os valores observados.

Amostras sinterizadas a 1.250°C atingem tamanhos médios de grão de até 0,45 μm em patamares de isoterma de 16 horas, representando um aumento significativo de mais de 100% em relação ao tamanho médio inicial de 0,18 μm . Isso evidencia que, para a completa densificação desse material, ocorre crescimento de grão simultaneamente à densificação, já que a densidade relativa inicial é de 92% para amostras sem patamar. Em temperaturas mais altas, os patamares de isoterma de 16 horas resultam em tamanhos médios de grão de 0,55 μm (1.300°C), 0,58 μm (1.350°C) e 0,64 μm (1.400°C). A Figura 2 mostra a correlação entre o tamanho médio de grão e a densidade relativa das amostras nanoestruturadas sinterizadas em diferentes temperaturas.

Observa-se que as maiores taxas de crescimento de grão ocorrem em densidades relativas superiores a 97%. De modo geral, há uma correlação indicando que o crescimento dos grãos durante a sinterização ocorre em duas fases: a fase inicial, em que a densidade relativa é inferior a 90%, e a fase tardia, quando essa densidade supera 90%. Os resultados para as cerâmicas nanoestruturadas de $\text{ZrO}_2(3\% \text{mol } \text{Y}_2\text{O}_3)$ estudadas neste trabalho mostram que o crescimento de grão é classificado

como "normal", com migração pelos contornos, incorporando o efeito de fixação por poros fechados.

Figura 2: Variação do tamanho médio de grão em função da densidade relativa.



Fonte: autoria própria

CONCLUSÕES

Os diâmetros médios dos grãos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulado foram medidos, revelando uma tendência de crescimento conforme os parâmetros de sinterização. A técnica de sinterização em dois estágios, focada na densificação inicial, resultou na perda das características nanoestruturais do material. Entre 1.250 °C e 1.400 °C, os grãos cresceram de 40 nm para entre 180 nm e 220 nm, com tamanhos médios variando de 0,18 µm a 0,22 µm. A densificação máxima foi alcançada a 1.400 °C, condição ideal para cerâmicas densas e menores grãos. A 1.250 °C, os grãos aumentaram para até 0,45 µm após 16 horas, mais de 100% em relação ao tamanho inicial. A temperaturas mais altas, os grãos atingiram 0,64 µm a 1.400 °C. A correlação entre o crescimento dos grãos e a densidade relativa mostrou maiores taxas de crescimento em densidades acima de 97%, com o crescimento ocorrendo em duas fases: inicial (densidade < 90%) e tardia (densidade > 90%), sendo classificado como "normal", com fixação por poros fechados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao UniFOA pelo apoio no desenvolvimento técnico-científico através dos pelos mecanismos de desenvolvimento disponibilizados e pelo incentivo discente através do programa Institucional de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. F. R. P. ; ABREU, L. G. ; KLIPPEL, C. G. P. ; SANTOS, C ; STRECKER, K. **Mechanical properties and translucency of a multi-layered zirconia with color gradient for dental applications.** CERAMICS INTERNATIONAL, v. 47, p. 301-309, 2021.

DAGUANO, J. K. M. B. ; DANTAS, L. ; SOARES, V. O. ; ALVES, M. F. R. P. ; SANTOS, C ; Zanotto, E.D. . **Optimizing the microstructure of a new machinable bioactive glass-ceramic.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 122, p. 104695, 2021.

FERNANDES, M. T. ; SILVA, L. M. ; MENDES, P. S. N. ; QUEIROZ, A. V. ; CASTRO, J. A. ; SANTOS, C . **A degradation kinetics model of Mg-Zn-Mn-Ca alloys in Kokubo solution.** Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 11, p. 887-895, 2021.

FREITAS, B. X. ; NUNES, C.A. ; SANTOS, C ; COELHO, G. C. . **Microstructural Evolution and Electrochemical Behavior of Solution Treated, Hot Rolled and Aged MgDyZnZr Alloy.** Metals, v. 11, p. 1855, 2021.

LUZO, R. O. ; OLIVEIRA, V. D. ; COSTA, M. A. ; Santos, C. ; AMARANTE, J. E. V. ; DAGUANO, J. K. M. B. ; STRECKER, K. ; ALVES, M. F. R. P. . **Y-PSZ/Bioglass 45S5 composite obtained by the infiltration technique of porous pre-sintered bodies using sacrificial molding.** RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT, v. 10, p. e57510716920, 2021.

SOUZA, R. C. ; DUARTE, R. N. ; ALVES, M. F. R. P. ; DAGUANO, J. K. M. B. ; SANTOS, C ; STRECKER, K . **Cyclic fatigue behavior of hydrothermally aged 3Y-TZP ceramics in 4-point bending tests.** Processing and Application of Ceramics, v. 15, p. 184-194, 2021.